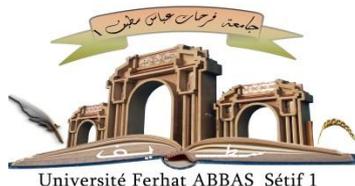


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des polymères

Par

AMMAR MOUHOUB Oualid

THÈME

Elaboration et caractérisation d'un matériau composite à base polyéthylène basse densité renforcé par des fibres d'acétate de cellulose

Soutenue le 27/02/2024 devant le Jury:

BENANIBA Mohamed Taher	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
ROUABAH Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
HELLATI Abdelhak	Professeur	Univ. Med El Bachir El Ibrahimi BBA	Examineur
REFFAS Abdelbaki	Professeur	Univ. Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur
DADACHE Derraji	M.C.A.	Univ. Med El Bachir El Ibrahimi BBA	Examineur
BARKA Brahim	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes parents, pour l'amour qu'ils m'ont toujours donné, leurs encouragements et toute l'aide qu'ils m'ont apportée durant mes études.

Aucun mot, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mon amour pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon instruction et mon bien-être.

Trouvez ici, chère mère et cher père, dans ce modeste travail, le fruit de tant de dévouements et de sacrifices ainsi que l'expression de ma gratitude et de mon profond amour.

Puisse Dieu leur accorder santé, bonheur, prospérité et longue vie afin que je puisse un jour combler de joie leurs vieux jours.

A mes chers frères, pour avoir toujours été présents et de m'avoir soutenu et cru en moi, merci infiniment !!!

A mon cher ami Boukhalifa, merci pour ton aide, ton soutien et tes conseils judicieux.

A tous ceux et toutes celles qui m'ont accompagné et soutenu durant les années de ma formation, Hichem, Faouzi, Ahlem, Ali, Fares.

Remerciements

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Physico-Chimie des hauts polymères (LPCHP) ; Département de génie des procédés ; Faculté de technologie ; Université Ferhat ABBAS de Sétif, sous la direction du Pr. N. Haddaoui.

J'exprime mes sincères remerciements, tout d'abord, à mon encadrant Professeur Farid ROUABAH, pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses conseils au cours de ce travail.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur BENANIBA Mohamed Taher, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif -1-, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury de soutenance.

Je tiens à remercier profondément les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail :

Monsieur A. HELLATI Professeur à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimy de Bordj Bou Arreridj, Monsieur A. REFFAS Professeur à l'université Mohamed Boudiaf de M'sila, Monsieur D. DADACHE Maître de conférences à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimy de Bordj Bou Arreridj et Monsieur B.BARKA Maître de conférences à l'université Ferhat Abbas Sétif -1.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux professeurs GUESSOUM et RIAHI pour leur aide précieuse et leur disponibilité.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à monsieur OUADAH Lahlou, directeur de la division des opérations chez SNTA pour sa générosité, sa gentillesse et son aide précieuse.

Un vif remerciement à Madame Magali Fois et Monsieur Laurent Ibos pour m'avoir accueilli aux laboratoires de « Centre d'Etudes et de Recherches en Thermique, Environnement et Systèmes (CERTES) – Paris» en France ainsi que d'avoir mis à ma disposition les équipements dont j'avais besoin. Je les remercie aussi pour leur gentillesse et leur disponibilité pendant mon séjour parmi eux.

Mes vifs remerciements vont aussi aux personnels des laboratoires de Physico Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), des Matériaux Polymères Multiphasiques (LMPMP) et du Hall des Polymères.

Je ne saurais oublier de remercier profondément tout le personnel du département de Génie des Procédés.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce que mon travail de thèse avance dans de bonnes conditions

Je ne peux oublier de remercier chaleureusement mes chers parents pour leur soutien, leur aide, leurs encouragements et surtout leur patience tout au long de ces années d'étude.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes frères Hakim, Rafik et Rachid et à mes chers amis : Boukhalifa, Hichem, Faouzi, Reda, Ali, Mira, Mohsen et Merouane pour leur énorme soutien moral.

Sommaire

Dédicaces.....	i
Remerciements	ii
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	viii
Introduction générale	1

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I-1. Introduction	7
I-2. Acétate de cellulose :	7
I-2-1. Histoire de l'acétate de cellulose.....	8
I-2-2. Évolution du marché de l'acétate de cellulose	9
I-2-3. Fabrication industrielle	9
I-2-4. Propriétés générales de l'acétate de cellulose	13
I-2-4-1. Solubilité de l'acétate de cellulose dans les solvants organiques.....	13
I-2-4-2. Propriétés thermiques de l'acétate de cellulose.....	15
I-2-4-3. Propriétés dynamiques de l'acétate de cellulose	17
I-2-4-4. Propriétés structurelles de l'acétate de cellulose.....	18
I-2-4-5. Comportement de miscibilité de l'acétate de cellulose	19
I-3. Le polyéthylène	19
I-3-1. Le polyéthylène haute densité (HDPE ou High Density PolyEthylene)	20
I-3-2. Le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE ou Linear Low Density PolyEthylene)	20
I-3-3. Le polyéthylène ultra basse densité (ULDPE ou Ultra Low Density PolyEthylene).	20
I-3-4. Le polyéthylène ultra haute masse (UHMWPE ou Ultra High Molecular Weight PolyEthylene)	21
I-3-5. Polyéthylène à basse densité.....	21
I-3-6. Les modes de synthèse du polyéthylène.....	23
I-3-6-1. La polymérisation de type Ziegler-Natta.....	24
I-3-6-2. La polymérisation de type métallocène	24
I-3-7. Propriétés du Polyéthylène	25
I-4. Généralités sur les matériaux composites.....	25
I-4-1. Propriétés des composites à renfort de fibres :	28
I-4-1-1. Rapport d'aspect des fibres :	28

I-4-1-2. Fraction volumique des fibres :	29
I-4-1-3. Orientation des fibres :.....	29
I-4-1-4. Dispersion et distribution des fibres :	30
I-4-1-5. Adhésion fibre/matrice :	31
I-4-1-6. Nature des fibres :.....	33
I-4-2. Procédés de mise en forme des matériaux composites :.....	33
I-4-2-1. Extrusion et moulage par injection	34
I-4-2-2. Mise en forme par calandrage.....	35
I-4-3. Caractérisation de la dispersion dans le composite :	36
I-4-3-1. Microscopie électronique à balayage (MEB) / Microscopie électronique à transmission :	36
I-4-3-2. Microscopie à force atomique (AFM)	38
I-4-3-3. Diffraction aux rayons X	38
I-4-3-4. Rhéologie à l'état fondu.....	39
I-4-3-5. Autre technique :	41
<i>Références bibliographiques</i>	42

CHAPITRE II : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

II-1. Objectif.....	49
II.2. Matériaux utilisés	
II.2.1. La matrice	49
II.2.2. Les fibres AC	50
II.2.3. Les agents de couplage et les produits chimiques	50
II.3. Elaboration de composites PEBD/CA.....	51
II.3.1. Préparation des fibres.....	51
II.3.2. Préparation des composites :.....	51
II.3.3. Organigrammes.....	52
II.3.4. Préparation des éprouvettes	54
II.4. Techniques expérimentales de caractérisation.....	55
II.4.1. Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflexion totale atténuée (IRTF-ATR)	55
II.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	55
II.4.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	55
II.4.4. Essai de traction	56
II.4.5. Conductivité thermique.....	57

II.4.6. Détermination de la densité des composites	60
II.4.7. Analyse mécanique dynamique DMA	60
II.4.8. Microscopie électronique à balayage MEB	60
<i>Références bibliographiques</i>	62

CHAPITRE III : Caractérisations des composites PEBD/fibres AC

Partie 1 : caractérisation des matières premières.....	63
III.1. Caractérisation par analyse IRTF-ATR.....	63
Partie 2 : caractérisation des composites PEBD/fibre AC	68
III.1. Caractérisation des composites PEBD/fibres AC par analyse IRTF-ATR	68
III.2. Analyse thermogravimétrique	71
III.3. Calorimétrie différentielle à balayage	74
III.4. Conductivité thermique	76
III.5. Mesure de la densité des composites PEBD/AC.....	80
III.6. Essai de traction	82
III.6. Analyse mécanique dynamique.....	85
III.7. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	95
<i>Références bibliographiques</i>	97
Conclusions et perspectives	105

Liste des tableaux

Tableau I- 1: Evolution de la consommation mondiale de l'acétate de cellulose entre 2016 et 2022	9
Tableau I- 2 : Relation entre le DS de l'acétate de cellulose, la teneur en acétyle et l'acide acétique combiné.....	14
Tableau I- 3 : Principales propriétés de différents PE	25
Tableau I- 4 : Techniques pour la caractérisation de la dispersion.....	36
Tableau II- 1 : Caractéristiques générales du PEBD utilisé.....	49
Tableau II- 2 : Caractéristiques générales des fibres AC utilisés.....	50
Tableau II- 3 : Caractéristiques générales des différents agents de couplage et produits chimiques utilisés.....	50
Tableau II- 4 : Composition des formulations PEBD/fibres AC.....	54
Tableau III- 1 : Températures de décomposition et perte de masse pour le PEBD vierge, du AC vierge et des composites PEBD/AC.....	73
Tableau III- 2 : Résultats DSC pour le PEBD vierge et les composites PEBD/AC avec différents types de traitement.....	75
Tableau III- 3 : Valeurs de T_{α} et facteur A pour les composites PEBD, PEBD/AC traités et non traités.....	94

Liste des figures

Figure I- 1: Schéma simplifié du processus de fabrication industrielle de l'acétate de cellulose	12
Figure I- 2 : Solubilité de l'acétate de cellulose commercial dans divers solvants organiques].	14
Figure I- 3 : Dépendance de la température de transition vitreuse T_g , de la température de fusion T_m et de la température de décomposition T_d par rapport au degré moyen de substitution de l'acétate de cellulose.....	16
Figure I- 4: Courbe DSC endotherme d'un acétate de cellulose ($DS=2.45$) non plastifié (rampe de température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$).	16
Figure I- 5: Spectres DMA de l'acétate de cellulose aux fréquences (-) 0,3 Hz et (--) 30 Hz	17
Figure I- 6 : Diffractogramme du diacétate de cellulose ($DS=2,5$) tiré du PDF N° 00-062-1713 Les flèches indiquent les transitions cristallines	18
Figure I- 7 : Différence de structure générale entre les polyéthylènes haute densité, basse densité linéaire et basse densité	19
Figure I- 8 : Processus de production de polyéthylène à basse densité PEBD	22
Figure I- 9 : Les structures géométriques des renforts au sein de la matrice continue : (a) fibres longues, (b) fibres courtes, (c) particules.	27
Figure I- 10 : Schéma représentant la différence entre distribution et dispersion : a) Renfort distribué, b) Renfort dispersé et c) Renfort dispersé et distribué	30
Figure I- 11 : Schéma d'adhésion entre le poly éthylène greffé anhydride maléique et des fibres cellulosiques	33
Figure I- 12 : Schéma de la mise en œuvre par extrusion bi-vis	34
Figure I- 13 : Schéma de la mise en forme par injection	35

Figure I- 14 : Schéma de la mise en œuvre par calandrage.....	35
Figure I- 15 : Dispersion de nanotubes de carbone dans une résine epoxy par différentes techniques A) bain à ultrasons, B) extrusion, C) sonde à ultrasons D) calandrage	37
Figure I- 16 : Dispersion de particules de 30nm a) dispersion uniforme Lf=73nm b) dispersion aléatoire Lf=106nm c) dispersion regroupée Lf=220nm d) agglomération Lf=460nm	37
Figure I- 17 : DRX du composite PE/montmorillonite.	38
Figure I- 18 : Représentation d'une courbe d'essai de rhéologie	40
Figure II- 1 : Plan de travail expérimental, partie A	52
Figure II- 2 : Plan de travail expérimental, partie B	53
Figure II- 3 : Principe de mesure de la conductivité thermique par Hot Disk	59
Figure III- 1 : Spectre IRTF des fibres d'acétate de cellulose vierge.....	64
Figure III- 2 : spectre IRTF du PEBD vierge.....	64
Figure III- 3 : spectre IRTF de l'huile de moteur usée (HM)	65
Figure III- 4 : spectre IRTF du Fusabond M603.....	66
Figure III- 5 : spectre IRTF du E wax.....	67
Figure III- 6 : Spectres IRTF du PEBD vierge, des fibres AC vierges et du composite PEBD/ AC avec différentes teneurs en fibres.....	68
Figure III- 7 : Agrandissement des spectres IRTF du PEBD vierge, des fibres AC vierges et du composite PEBD/ AC avec différentes teneurs en fibres dans la zone entre 2000 et 600 cm ⁻¹	69
Figure III- 8 : Spectres IRTF du composite PEBD/AC : non traité et échantillons avec différents types de traitement avec une teneur en fibres de 30 pcr.....	70

Figure III- 9 : Agrandissement des spectres IRTF du composite PEBD/AC : non traité et échantillons avec différents types de traitement avec une teneur en fibres de 30 pcr dans la zone entre 1350 et 750 cm^{-1}	71
Figure III- 10 : Thermogrammes ATG pour le PEBD vierge, les fibres de AC vierge et les composites PEBD/AC non traités avec différentes teneurs en fibres.	72
Figure III- 11 : Thermogrammes ATG pour le AC vierge, le PEBD vierge et les composites PEBD/AC : non traité et échantillons avec différents types de traitement à une teneur en fibres de 30 pcr.	74
Figure III- 12 : Variations de la conductivité thermique en fonction de la teneur en fibres pour les composites PEBD/AC avec différents types de traitement.....	77
Figure III- 13 : Comparaison entre la conductivité thermique expérimentale des composites non-traités et calculée selon plusieurs modèles.....	79
Figure III- 14 : Variations de la densité en fonction de la teneur en fibres pour les composites PEBD/AC avec différents types de traitement.	80
Figure III- 15 : Comparaison entre la densité expérimentale et théorique des composites non-traités.	81
Figure III- 16 : Variation du module d'élasticité en fonction de la teneur en fibres pour les composites PEBD/AC avec différents types de traitement.	83
Figure III- 17 : Variation de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur en fibres pour les composites PEBD/AC avec différents types de traitement.....	83
Figure III- 18 : Variation du module de conservation en fonction de la température pour le PEBD vierge et les composites PEBD/AC avec différentes teneurs en fibres.....	86
Figure III- 19 : Variation du module de conservation pour le PEBD vierge et les composites PEBD/AC avec différents types de traitement à une teneur en fibres de 30 pcr.....	87

Figure III- 20 : Modèle de mécanisme de greffage du PEBD dans les composites à base de fibres d'AC..... 88

Figure III- 21 : Variation du module de perte en fonction de la température pour le PEBD vierge et les composites PEBD/AC avec différentes teneurs en fibres..... 89

Figure III- 22 : Variation du module de perte en fonction de la température pour le PEBD vierge, les composites PEBD/AC non traités et traités avec différents types de traitement pour une teneur en fibres de 30 pcr..... 90

Figure III- 23 : Variation de $\text{Tan}\delta$ en fonction de la température pour le PEBD vierge et les composites PEBD/AC avec 5, 15 et 30 pcr de fibres AC. 91

Figure III- 24 : Variation de $\text{Tan}\delta$ en fonction de la température pour le PEBD vierge, les composites PEBD/AC non traités et les composites avec différents types de traitement à une teneur en fibres de 30 %. 92

Figure III- 25 : Distribution des agglomérations dans des films préparés avec différentes formulations : a) PEBD/5AC/HM, b) PEBD/5AC, c) PEBD/15AC/HM, d) PEBD/15AC, e) PEBD/30AC/HM, f) PEBD/30AC 93

Figure III- 26 : Images MEB des composites PEBD/AC fracturés. a) PEBD/AC, b) PEBD/AC/E ,c) PEBD/AC/FSB, d) PEBD/AC/HM. 95

Introduction générale

Récemment, la prise de conscience collective des problèmes environnementaux a eu un impact sur la conception et la fabrication des matériaux. Plusieurs produits fabriqués à partir de ressources non renouvelables nécessitent une quantité considérable d'énergie pour leur production et contribuent activement à la pollution. Au cours des dernières décennies, des efforts scientifiques et technologiques considérables ont été déployés pour réduire les impacts environnementaux liés à l'élimination des matériaux synthétiques [1]. L'utilisation de fibres naturelles issues de ressources renouvelables pour remplacer les matériaux synthétiques dans les composites peut présenter des avantages environnementaux en raison de leur biodégradabilité, de leur faible coût, de leur abondance naturelle et de leur facilité de traitement. Pour ces raisons, les composites chargés avec des fibres naturelles ont été utilisés dans de nombreuses applications telles que l'ameublement, les matériaux architecturaux et, plus récemment, l'industrie automobile. Plusieurs études ont été menées sur différentes fibres naturelles, notamment le jute, le lin, le chanvre, le coco et le sisal, pour renforcer les thermodurcissables et les thermoplastiques [2, 3]. Les principales caractéristiques attrayantes de ces fibres sont leur abondance dans la nature, leur faible coût, leur légèreté et leur module spécifique élevé par rapport à certaines fibres synthétiques [4]. Cependant, les composites renforcés par des fibres naturelles présentent également certains inconvénients, tels que la non-compatibilité entre les fibres naturelles de nature hydrophile et les matrices polymères hydrophobes, ce qui nécessite des méthodes longues et coûteuses telles que des traitements physiques et/ou chimiques afin d'induire l'adhésion entre les fibres et la matrice. Ces traitements comprennent l'ajout d'agents de couplage et/ou le traitement chimique des fibres, comme le prétraitement alcalin et l'utilisation d'agents silanes, pour obtenir des résultats satisfaisants ou l'acétylation [5].

L'acétate de cellulose (AC) est produit par une réaction entre la cellulose et l'acide acétique et l'anhydride acétique, catalysée par l'acide sulfurique, afin de générer un polymère moins hydrophile. L'AC est l'un des dérivés de la cellulose les plus utilisés dans l'industrie. Il est utilisé dans des applications biomédicales, des filaments textiles, des revêtements, des feuilles, des membranes de filtration et des filtres à cigarettes qui peuvent être jetés et devenir des déchets dans un processus qui peut durer jusqu'à 18 mois [6, 7].

Plusieurs chercheurs [8-10] ont appliqué avec succès l'estérification à des fibres de cellulose ou ont utilisé des fibres AC [11] avec diverses matrices polymères à différentes teneurs [12]. Le comportement et les caractéristiques des matériaux composites dépendent des propriétés des composants individuels, de leur interaction interfaciale avec la matrice et de la

nature des traitements [13]. L'utilisation d'agents de couplage tels que le polyéthylène greffé à l'anhydride maléique (PE-g-AM) améliore la résistance à la traction et à la flexion en facilitant la transmission homogène des contraintes entre la matrice et les fibres [14-17]. Le PE-g-AM améliore également les propriétés thermomécaniques telles que les modules dynamiques G' et G'' et le facteur de perte $\tan\delta$ [18, 19]. En outre, la longueur de la chaîne d'acide gras et le degré de substitution (DS) ont un impact significatif sur les performances des composites, comme le montre le fait que les fibres de cellulose estérifiées à faible DS produisent des composites aux caractéristiques mécaniques améliorées. En outre, des études par microscopie électronique à balayage de composites polyéthylène haute densité/farine de bois ont révélé que l'acide stéarique améliorerait la distribution des fibres dans la matrice polymère [20-22]. Une autre tentative d'utilisation d'un agent de couplage a été réalisée par Animpong et al. Afin de produire des composites bois/thermoplastique. D'autre part, il a été démontré que des matériaux composites présentant une résistance élevée à la flexion peuvent être obtenus en ajoutant de l'huile de moteur usée (huile noire usée) en tant qu'agent de couplage [23].

Ce travail présente une étude comparative dans laquelle trois procédures de modification sont utilisées pour produire des composites LDPE/acétate de cellulose, à savoir une modification de surface avec la cire WARADUR® S, un compatibilisant réactif qui est le polyéthylène greffé à l'anhydride maléique (Fusabond), et un lubrifiant, l'huile de moteur usagée. Notre objectif est de contribuer à fournir un processus plus faisable et plus efficace pour obtenir des composites biodégradables, en comparaison avec les chemins déjà longs et coûteux mentionnés dans la littérature.

Nous avons choisi d'incorporer des fibres d'acétate de cellulose (CA) parce qu'elles sont plus propres que les fibres naturelles. Cela permet une meilleure stabilité thermique, en particulier pendant le traitement, ce qui confère aux composites des propriétés améliorées. En fait, les fibres naturelles ont été largement utilisées pour préparer des composites (dans la littérature et dans notre laboratoire). Le couplage matrice/fibre basé sur la modification de la surface en utilisant d'abord un prétraitement alcalin puis des agents de couplage silanes était nécessaire pour obtenir des résultats satisfaisants, mais cela se faisait au détriment de la stabilité thermique, qui était réduite en raison de la faible température de décomposition des composants extra-cellulosiques. Les CA ne contiennent pas de composants extractibles, ce qui pourrait être bénéfique pour améliorer à la fois le traitement et les performances.

En outre, la cire WARADUR® S et le fusabond sont susceptibles d'interagir avec la matrice et les fibres par l'intermédiaire de leurs chaînes alkyles et de leurs groupes fonctionnels, respectivement. L'huile moteur usagée, qui contient à la fois des éléments aliphatiques et oxygénés, est susceptible d'interagir avec les fibres et la matrice par l'intermédiaire des liaisons polaire-polaire et de Van Der Waals, respectivement.

L'acétate de cellulose commercial est généralement dérivé du bois ou du coton et est utilisé dans les polymères thermoplastiques comme renfort et dans tous les composites de cellulose comme matrice pour obtenir des matériaux biodégradables.

Des analyses FTIR-ATR, TGA, DSC, des essais de traction, DMTA et SEM ont été réalisées afin d'étudier les effets de la teneur en fibres ainsi que de ces trois types de traitement utilisés.

La thèse est structurée en trois chapitres :

- Le premier chapitre est dédié, dans une première partie, à l'étude bibliographique comportant des généralités sur l'acétate de cellulose et sur le polyéthylène ainsi que sur les composites à base de charges cellulosiques. Une deuxième partie comportera les différents travaux de recherche impliquant les composites à base de PEBD et de CA et les différentes méthodes de couplage ainsi que les propriétés obtenues.
- Le second chapitre présente les matériaux utilisés ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées dans de cette étude.
- Le troisième chapitre expose puis discute les résultats relatifs à l'étude des propriétés des composites PEBD/CA.
- Enfin, le manuscrit s'achève par une conclusion générale et la présentation de principales perspectives inspirées de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] A. Mokhtari, M. Ould Ouali, et N. Tala-Ighil, « Damage modelling in thermoplastic composites reinforced with natural fibres under compressive loading », *International Journal of Damage Mechanics*, vol. 24, no. 8, pp. 1239-1260, 2015.
- [2] J. R. Araújo, W. R. Waldman, et M. A. De Paoli, « Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres : Coupling agent effect », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 10, pp. 1770-1775, 2008.
- [3] B. Meghlaoui, M. Ould Ouali, et S. Hocine, « Effect Of Chemical Treatment Of Alfa Natural Fibers On The Mechanical Properties Of Polyethylene Matrix Composites », *UPB Scientific Bulletin Series B*, Vol.81, no.2, pp.116–122, 2019 .
- [4] X. Li, L. G. Tabil, et S. Panigrahi, « Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites : A Review », *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 15, no. 1, pp. 25-33, 2007.
- [5] J. Gassan et V. S. Gutowski, « Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites », *Composites Science and Technology*, vol. 60, no. 15, pp. 2857-2863, 2000.
- [6] A. Mohajerani, A. A. Kadir, et L. Larobina, « A practical proposal for solving the world's cigarette butt problem : Recycling in fired clay bricks », *Waste Management*, vol. 52, pp. 228-244, 2016.
- [7] J. Puls, S. A. Wilson, et D. Hölder, « Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials : A Review », *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 19, no. 1, pp. 152-165, 2011.
- [8] H. Jeong, J. Park, S. Kim *et al*, « Use of acetylated softwood kraft lignin as filler in synthetic polymers », *Fibers and Polymers*, vol. 13, no. 10, pp. 1310-1318, 2012.

- [9] K. C . Manikandan Nair, S. Thomas et G. Groeninckx, « Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres », *Composites Science and Technology*, vol. 61, no. 16, pp. 2519-2529, 2001.
- [10] D. Pasquini, E. d. M. Teixeira, A. A. d. S. Curvelo *et al*, « Surface esterification of cellulose fibres : Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites », *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 1, pp. 193-201, 2008.
- [11] U. Saeed, U. Dawood, et A. M. Ali, « Cellulose triacetate fiber-reinforced polystyrene composite », *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol.34, no. 5, pp. 707-721, 2019.
- [12] S. Mansouri, R. Khiari, F. Bettaieb *et al*, « Characterization of composite materials based on PEBD loaded with agricultural tunisian waste », *Polymer Composites*, vol. 36, no. 5, pp. 817-824, 2015.
- [13] A. Valadez-Gonzalez, J. M. Cervantes-Uc, R. Olayo *et al*, « Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites », *Composites Part B : Engineering*, vol. 30, no. 3, pp. 309-320, 1999.
- [14] C. González-Sánchez, A. Martínez-Aguirre, B. Pérez-García *et al*, « Use of residual agricultural plastics and cellulose fibers for obtaining sustainable eco-composites prevents waste generation », *Journal of Cleaner Production*, vol. 83, pp. 228-237, 2014.
- [15] J. Prachayawarakorn, P. Sangnitidej, et P. Boonpasith, « Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene », *carbohydrate Polymers*, vol. 81, no. 2, pp. 425-433, 2010.
- [16] N. Prasad, V. K. Agarwal, et S. Sinha, « Banana fiber reinforced low-density polyethylene composites : effect of chemical treatment and compatibilizer addition », *Iranian Polymer Journal*, vol. 25, no. 3, pp. 229-241, 2016.
- [17] H. S. Yang, H.J. Kim, H.J. Park, « Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites », *Composite Structures*, vol. 77, no. 1, pp. 45-55, 2007.

- [18] J. George, M. S. Sreekala, et S. Thomas, « A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites », *Polymer Engineering & Science*, vol. 41, no. 9, pp. 1471-1485, 2001.
- [19] H.-X. Huang, et J.-J. Zhang, « Effects of filler-filler and polymer-filler interactions on rheological and mechanical properties of HDPE-wood composites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 111, no. 6, pp. 2806-2812, 2009.
- [20] C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto *et al*, « Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene : Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties », *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 15, pp. 3358-3364, 2008.
- [21] R. G. Raj, et B. V. Kokta, « Reinforcing high density polyethylene with cellulosic fibers. I : The effect of additives on fiber dispersion and mechanical properties », *Polymer Engineering & Science*, vol. 31, no. 18, pp. 1358-1362, 1991.
- [22] R. G. Raj, B. V. Kokta, F. Dembele *et al*, « Compounding of cellulose fibers with polypropylene : Effect of fiber treatment on dispersion in the polymer matrix », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 38, no. 11, pp. 1987-1996, 1989.
- [23] M. A. B. Animpong, W. O. Oduro, J. Koranteng *et al*, « Coupling effect of waste automotive engine oil in the preparation of wood reinforced PEBD plastic composites for panels », *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, pp. 55-61, 2017.

CHAPITRE I

Recherches bibliographiques

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. Introduction

Dans ce chapitre consacré à l'état de l'art, nous allons essayer de définir en premier lieu les principales caractéristiques des composants ayant un intérêt pour ce travail, à savoir les fibres d'acétate de cellulose (AC) et le polyéthylène basse densité (PEBD), avant de décrire en quoi consiste un matériau composite. Ensuite, les problématiques générales liées au contrôle de l'interface entre la fibre et la matrice seront exposées. Dans ce cadre, nous présenterons tout d'abord une synthèse bibliographique générale concernant les différentes méthodes de couplage. Outre, différentes méthodes de caractérisation de l'interface et de la distribution des renforts seront détaillées en mettant en avant leur intérêt respectif et leur complémentarité. L'objectif global ici est de mieux comprendre le mécanisme d'adhérence de l'interface entre la fibre et la matrice enfin de proposer les solutions visant à améliorer cette dernière.

I-2. Acétate de cellulose :

L'acétate de cellulose (AC) est un produit respectueux de l'environnement, de sa fabrication à sa dégradation. Sa matière première est la cellulose, la source renouvelable la plus abondante dans la nature. Sa fabrication industrielle est un processus continu avec récupération de l'acide acétique et autoproduction d'anhydride acétique. Il reste relativement peu de déchets chimiques après le processus de fabrication. Certains produits fabriqués à partir de l'AC (par exemple des emballages, des films) ont été approuvés pour un usage alimentaire ou cosmétique. Enfin, la biodégradation des produits fabriqués à base d'AC est tout à fait possible grâce à diverses méthodes. L'acétate de cellulose est également un transparent, brillant, ininflammable et résistant, avec une bonne stabilité dimensionnelle et une grande résistance à la chaleur et aux produits chimiques. Aujourd'hui, le triacétate de cellulose entièrement substitué (TAC) et le

diacétate de cellulose partiellement substitué (DAC) sont les acétates de cellulose les plus commercialisés sur le marché.

I-2-1. Histoire de l'acétate de cellulose

L'acétate de cellulose a été historiquement découvert par Paul Schützenberger en 1865, en faisant réagir de la cellulose avec de l'anhydride acétique à 160°C. Toutefois la réaction était longue et de faibles rendements étaient obtenus [1]. Le triacétate de cellulose (TAC) a été industrialisé (premiers brevets en 1894 [2]) bien avant le diacétate de cellulose soluble dans l'acétone (découvert par George Miles en 1903 en retirant quelques groupes acétyles par hydrolyse). Le TAC pouvait être utilisé comme film photographique, soie artificielle ou matériaux plastiques ressemblant à de l'os. Mais la principale percée commerciale a été l'application du diacétate de cellulose en tant que fibre textile. Le succès de la fibre d'acétate de cellulose a duré jusqu'aux années 1960, lorsque des fibres synthétiques à base de pétrole moins chères (telles que le nylon et le polyester) ont pénétré le marché du textile [3].

Outre les applications mentionnées ci-dessus, il convient de noter les filtres pour cigarettes, les films de protection pour polariseurs et d'autres plastiques respectueux de l'environnement.

Un autre marché potentiel de l'acétate de cellulose est celui des filtres à cigarettes qui représentent plus de 80% de la consommation mondiale. Une croissance linéaire et constante a été observée sur le marché des câbles filtres en AC depuis les années 1960. Il s'agit actuellement du plus grand marché de l'acétate de cellulose dans l'industrie. Certains des principaux acteurs de ce marché sont Celanese Corporation, Eastman Chemical Company, Daicel Corporation, Solvay Acetow GmbH et Mitsubishi Rayon Co.

I-2-2. Évolution du marché de l'acétate de cellulose

La consommation mondiale d'acétate de cellulose concerne principalement quatre marchés différents : les filtres à cigarettes, les fibres textiles, les films de protection polarisants dans les écrans à cristaux liquides (LCD) et revêtements, les plastiques et les membranes. Le tableau I-1 ci-dessous présente l'évolution entre 2016 et 2022 de la consommation mondiale de flocons d'acétate de cellulose [4].

Tableau I- 1: Evolution de la consommation mondiale de l'acétate de cellulose entre 2016 et 2022

	2016		2022	
	<i>Milliers de tonnes</i>	<i>(%)</i>	<i>Milliers de tonnes</i>	<i>(%)</i>
<i>Filtre à cigarettes</i>	755	81,6	985	80,7
<i>Fibres textiles</i>	61	6,6	86	7
<i>Revêtements et films</i>	48	5,2	65	5,3
<i>Écrans à cristaux liquides</i>	61	6,6	85	7
Total	925	100	1221	100

D'autres applications, telles que les filtres pour les cigarettes et les fibres textiles, seront des marchés en croissance constante pour l'acétate de cellulose. Le marché de l'acétate de cellulose est désormais orienté vers le marché à haute valeur ajoutée plutôt que vers le marché des produits de base.

I-2-3. Fabrication industrielle

Dans l'industrie, l'acétate de cellulose est produit par acétylation de la cellulose. Trois procédés industriels ont été principalement appliqués dans l'histoire de la fabrication de l'acétate de cellulose.

- Le procédé à l'acide acétique
- Le procédé au chlorure de méthylène

- Le procédé hétérogène

Le procédé au chlorure de méthylène a été mis au point par Bayer, qui remplace l'acide acétique du procédé à l'acide acétique par du chlorure de méthylène. Le solvant permet un refroidissement à reflux pour éliminer la chaleur de l'acétylation et est un meilleur solvant pour le triacétate de cellulose que l'acide acétique. Cependant, l'investissement élevé et la faible productivité sont les inconvénients de cette méthode. Grâce à l'amélioration de la qualité des produits obtenus avec le procédé à l'acide acétique, le procédé au chlorure de méthylène a été mis au point mais qui a été abandonné depuis 2003.

Le procédé hétérogène est basé sur un non-solvant au lieu de l'acide acétique ou du chlorure de méthylène. Il est dédié à la production de flocons de triacétate de cellulose. Le non-solvant peut être de type éther de pétrole (mélange d'alcane) ou de toluène. Il permet d'obtenir des flocons de triacétate de cellulose à l'état fibreux. Ce procédé a été abandonné à la fin des années 1990.

Le procédé à l'acide acétique, est la méthode la plus largement utilisée pour la production d'acétate de cellulose commerciale. Le procédé à l'acide acétique comporte deux étapes principales : l'acétylation de la cellulose et l'hydrolyse de l'acétate de cellulose. Les matières premières suivantes sont donc nécessaires pour la production industrielle d'acétate de cellulose :

- Pâte de bois/coton (source de cellulose)
- Acide acétique (solvant)
- Anhydride acétique (réactif)
- Acide sulfurique (catalyseur) [5].

a - Activation de la pâte de bois

La pâte de bois est la source de cellulose la plus couramment utilisée par l'industrie de fabrication de l'acétate de cellulose.

Les produits commerciaux sont généralement disponibles sous forme de feuilles. Afin d'obtenir les meilleures performances de l'acétylation de la cellulose, les feuilles de pâte de bois commerciale doivent d'abord être activées.

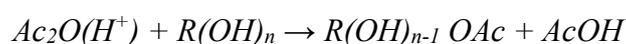
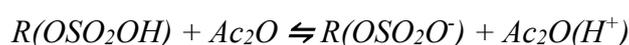
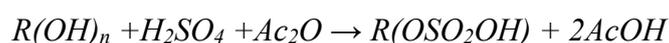
L'activation (prétraitement) se déroule en trois étapes :

- Désintégration mécanique
- Gonflement dans l'acide acétique
- Ajout d'acide sulfurique

Le résultat de l'étape d'activation est une accessibilité homogène des groupes hydroxyles de la cellulose pour le réactif lors de l'étape suivante d'acétylation [6].

b - Étape d'acétylation

L'acétylation de la cellulose est considérée comme une sorte d'estérification : les groupes hydroxyles de la cellulose peuvent être substitués par des groupes acétyles. Dans la littérature, les équations suivantes sont largement acceptées comme le mécanisme général de l'acétylation [7]:



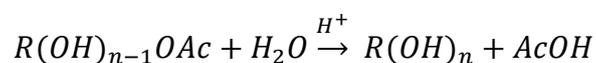
Le degré de substitution (DS) de 3 est néanmoins à prendre avec précaution. Quelques auteurs suggèrent que ce degré, indiquant une réaction complète, est approximatif. Certaines unités

anhydroglucoses pourraient toujours avoir un DS de zéro [8]. Il est également proposé que seulement 92% des groupements hydroxyles de la molécule de cellulose aient subi l'estérification [9]. L'ester de cellulose obtenu en fin de réaction ne serait donc pas homogène.

c - Étape de l'hydrolyse

L'hydrolyse du triacétate de cellulose est principalement réalisée dans des conditions acides dans le processus industriel.

De l'eau ou de l'acide acétique dilué est nécessaire pour démarrer ce processus d'hydrolyse :



Enfin, l'hydrolyse est arrêtée lorsque le degré de substitution souhaité de l'acétate de cellulose est atteint [10].

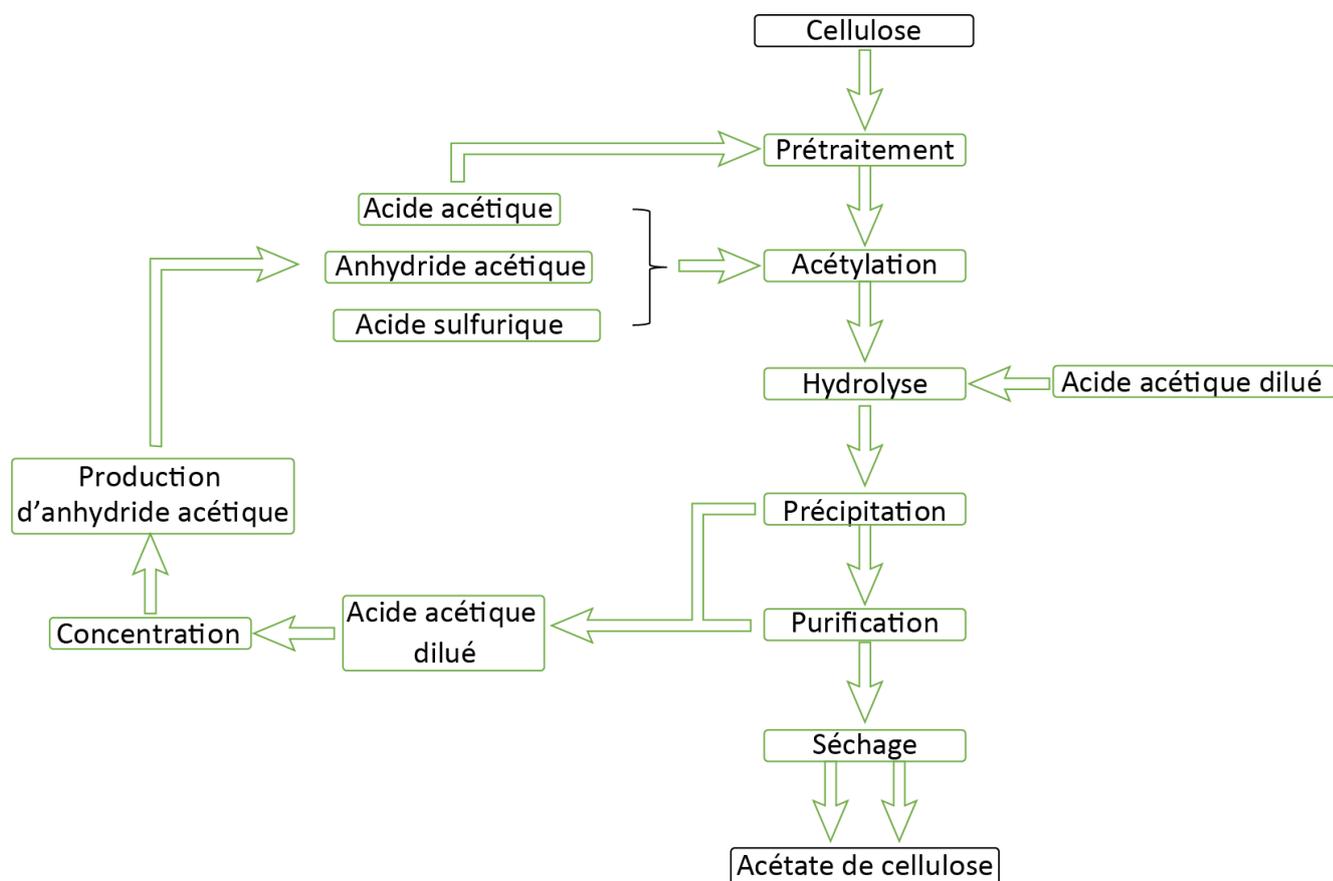


Figure I- 1: Schéma simplifié du processus de fabrication industrielle de l'acétate de cellulose

d - Traitements finaux

Une fois que l'acétate de cellulose souhaité est formé en solution, il doit être précipité, lavé et séché. En même temps, une partie de l'acide acétique peut être récupérée et recyclée pour une utilisation ultérieure dans le processus continu.

Dans certains cas, l'acide acétique récupéré est suffisant pour être utilisé pour l'autoproduction d'anhydride acétique (comme illustré à la figure I-1).

I-2-4. Propriétés générales de l'acétate de cellulose

1-2-4-1. Solubilité de l'acétate de cellulose dans les solvants organiques

La solubilité de l'acétate de cellulose dépend du degré moyen de substitution (DS). La figure I-2 présente la solubilité de l'acétate de cellulose commercial dans divers solvants organiques. Ici, le "degré de substitution" de l'acétate de cellulose est remplacé par un autre terme : "acide acétique, %". La conversion du DS en teneur en acétyle et en acide acétique est calculée selon l'équation I-1 et répertoriée dans le tableau I-2. L'acide formique ainsi que le mélange de chlorure de méthylène / méthanol (9:1) sont capables de dissoudre tous les acétates de cellulose commerciaux. L'acétone est un bon solvant pour le diacétate de cellulose (DS 2,0 - 2,7) [11, 12].

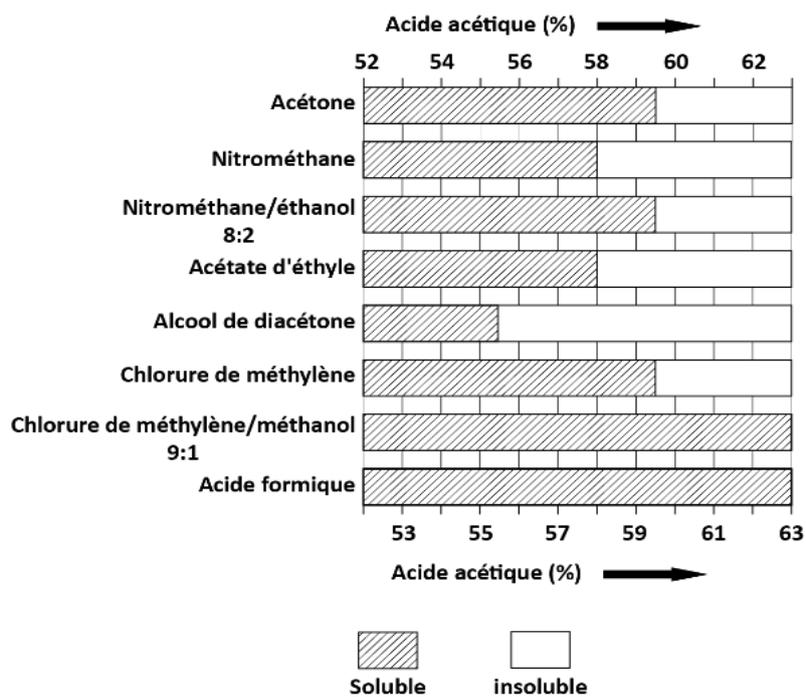


Figure I- 2 :Solubilité de l'acétate de cellulose commercial dans divers solvants organiques [13].

$$DS = \frac{162 \times \%Acétyle}{(43 \times 100) - (43 \times \%Acétyle)} \dots\dots\dots \text{(équation I-1)}$$

Avec :

- 162 = poids molaire du monomère de cellulose
- 43 = poids molaire du groupe acétyle
- %Acétyle = teneur en acétyle (% en poids)

Tableau I- 2 : Relation entre le DS de l'acétate de cellulose, la teneur en acétyle et l'acide acétique combiné.

<i>Composé</i>	<i>DS</i>	<i>Teneur en acétyle (%)</i>	<i>Teneur en acide acétique (%)</i>
<i>Cellulose</i>	0	0,0	0
<i>Monoacétate de cellulose</i>	1	21,1	29,4
<i>Diacétate de cellulose (DAC)</i>	2	34,9	48,8
<i>Triacétate de cellulose (TAC)</i>	3	44,8	62,5

I-2-4-2. Propriétés thermiques de l'acétate de cellulose

Les propriétés thermiques de l'acétate de cellulose ont été reprises par Kamide et Saito 1985 [14] dans la figure I-3.

La dépendance de la température de transition vitreuse (T_g) en fonction du degré de substitution de l'acétate de cellulose est généralement décrite par l'équation suivante :

$$T_g(K) = 523 - 20,3 DS \quad \dots\dots\dots\text{Equation (I-2)}$$

Dans la figure I-3 , le point de croisement entre T_g et la température de décomposition (T_d) se trouve à DS $\sim 1,7$, ce qui signifie qu'à partir de ce point, la T_g de l'acétate de cellulose est mesurable par les techniques de caractérisation conventionnelles.

Un autre point de croisement est trouvé à DS $\sim 2,5$ entre la température de fusion T_m et T_d . Selon Kamide et Saito 1985 [14], la plage limitée de DS $\sim 2,5$ est le seul acétate de cellulose dont la T_m est inférieure à la T_d . C'est pourquoi le DS 2,5 est le plus apte à être transformé par fusion et se retrouve toujours parmi les acétates de cellulose commerciaux. Son thermogramme DSC typique est illustré à la figure I-4.

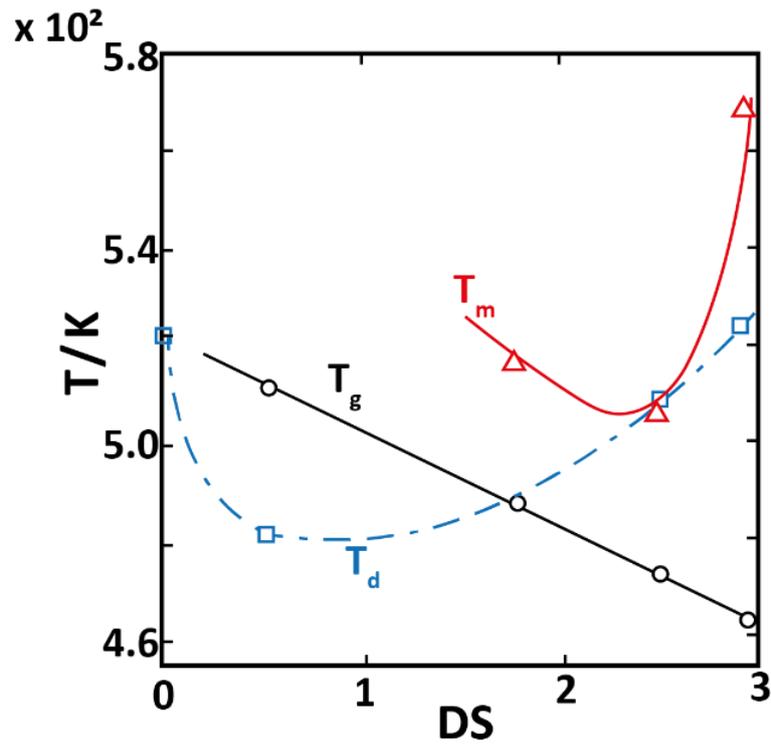


Figure I- 3 : Dépendance de la température de transition vitreuse T_g , de la température de fusion T_m et de la température de décomposition T_d par rapport au degré moyen de substitution de l'acétate de cellulose [15].

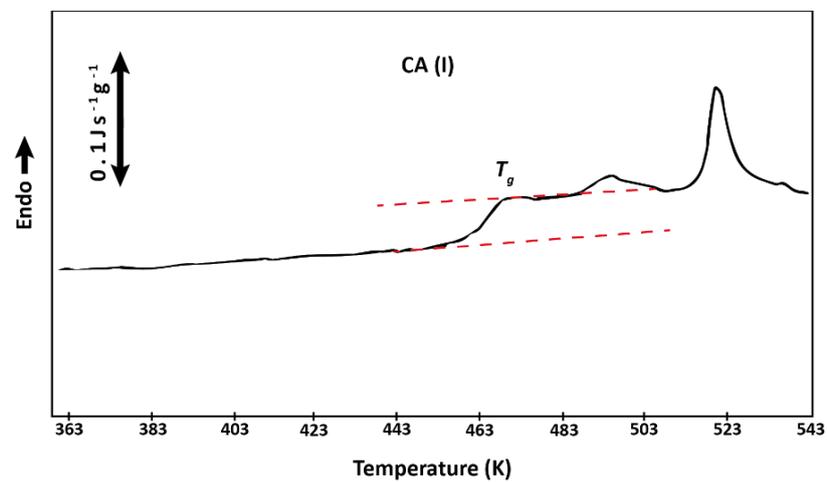


Figure I- 4: Courbe DSC endotherme d'un acétate de cellulose (DS=2.45) non plastifié (rampe de température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$) [16].

La température de transition vitreuse du DS = 2,5 a été identifiée à 190°C, ainsi que des pics de fusion des polymères à des températures plus élevées. La décomposition de l'acétate de cellulose peut se produire dans la même plage de températures.

I-2-4-3. Propriétés dynamiques de l'acétate de cellulose

Les propriétés dynamiques de l'acétate de cellulose sont généralement évaluées par l'analyse thermo-mécanique dynamique (ATMD). Les recherches bibliographiques se sont concentrées sur l'acétate de cellulose DS= 2,5 (figure I-5) où des relaxations moléculaires ont été identifiées.

La relaxation α primaire de l'acétate de cellulose (DS=2.5) a été déterminée à $\sim 200^\circ\text{C}$ (à une fréquence de 3 Hz). L'épaulement β^* est lié à la perte d'eau. Deux relaxations secondaires de l'acétate de cellulose (appelées relaxations β et γ) ont été observées dans la région sous-vitreuse [16, 17].

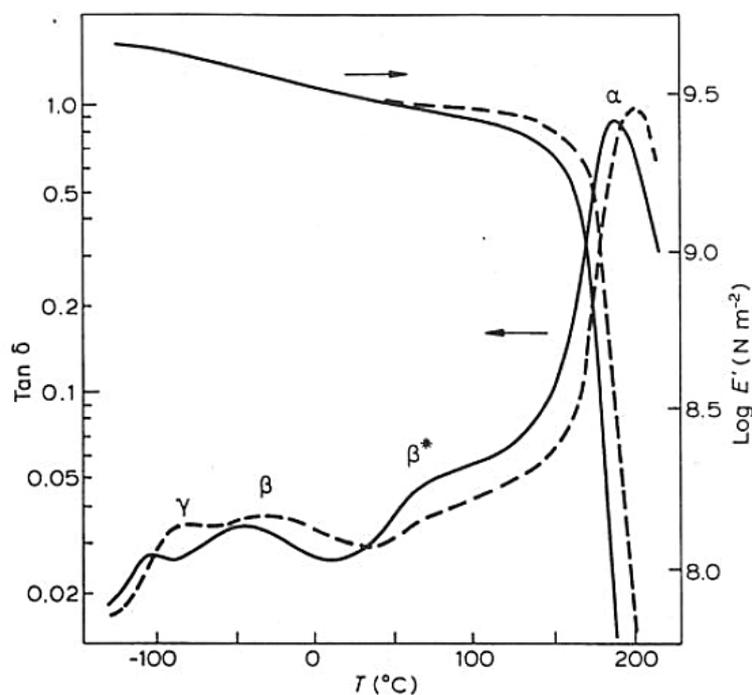


Figure I- 5: Spectres DMA de l'acétate de cellulose aux fréquences (-) 0,3 Hz et (--) 30 Hz

[17].

I-2-4-4. Propriétés structurales de l'acétate de cellulose

La majorité des études structurales de l'acétate de cellulose se concentrent sur le triacétate de cellulose (TAC). Le TAC est semi-cristallin et possède deux polymorphes : TAC I et TAC II, ce dernier ayant fait l'objet d'une analyse approfondie par Roche et al. 1978. La littérature contient peu d'informations sur les autres acétates de cellulose amorphes.

Le Centre international de données de diffraction (ICDD) a lancé un projet visant à collecter les fichiers de diffraction des poudres (PDF) pour l'étude du polymorphisme et de la cristallinité dans les celluloses.

Fawcett et al. [18] publient un article technique repris contenant des diffractogrammes de l'acétate de cellulose. Un exemple de diffraction des rayons X de l'acétate de cellulose commercial (DS 2,5) est présenté dans la figure I-6. Trois transitions cristallines sont identifiées dans un signal de fond principalement amorphe. Leurs faibles intensités sont dues à un faible degré de cristallinité dans le diacétate de cellulose non plastifié.

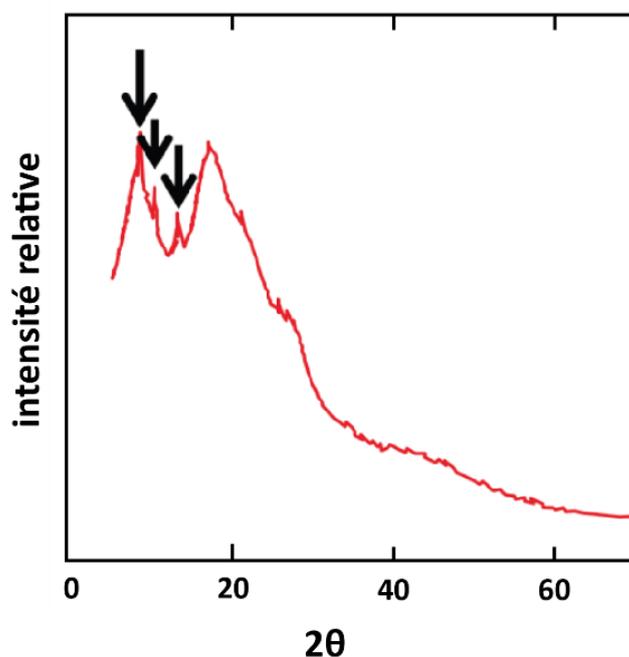


Figure I- 6 : Diffractogramme du diacétate de cellulose (DS=2,5) tiré du PDF N° 00-062-1713 Les flèches indiquent les transitions cristallines [18].

I-2-4-5. Comportement de miscibilité de l'acétate de cellulose

Le travail de Dyer et al. [19] sur les mélanges d'acétates de cellulose (avec différents DS) est l'une des études de diffusion neutronique de l'acétate de cellulose disponibles dans la littérature. Il a été prouvé que la miscibilité du mélange dépend de la différence de degré de substitution (ΔDS) du mélange d'acétate de cellulose. Cependant, l'étude couvre une gamme très limitée de longueur de corrélation et est donc incomplète. D'autres travaux intéressants ont été réalisés par Kulkarni [20].

I-3. Le polyéthylène

Le polyéthylène (PE) est le polymère de synthèse qui a la structure chimique la plus simple. Il appartient à la grande famille des polyoléfines. Dans sa forme la plus simple, la chaîne du polyéthylène, de structure chimique $-(CH_2-CH_2)_n-$, se compose de motifs structuraux formés d'un nombre pair d'atomes de carbone liés, de manière covalente, avec une paire d'atomes d'hydrogène attachés à chaque atome de carbone. Les extrémités de chaînes sont terminées par des groupes méthyles [21]. Selon la voie de synthèse choisie, différents types de polyéthylènes peuvent être obtenus. Ils sont classés en différentes catégories basées sur leur densité, leur taux et leur type de branchements. (figure I-7) [22].

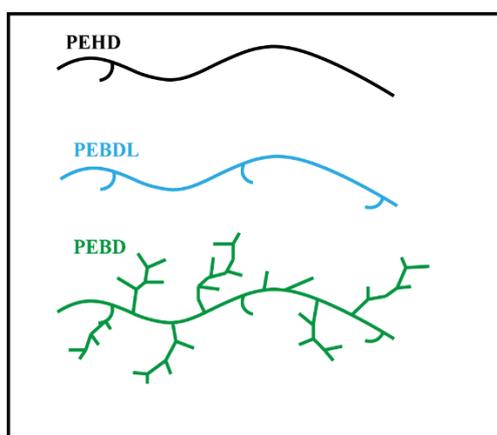


Figure I- 7 : Différence de structure générale entre les polyéthylènes haute densité, basse densité linéaire et basse densité [22]

I-3-1. Le polyéthylène haute densité (HDPE ou High Density PolyEthylene)

Les HDPEs sont constitués de macromolécules pas ou peu ramifiées [23]. Ce sont généralement des homopolymères contenant moins de 1 branchement court méthyle CH_3 pour 1000 atomes de carbone de la chaîne principale. Ces branchements correspondent à des « accidents » survenus au cours de la polymérisation. Pour des températures inférieures à la température de fusion (T_f) du PE, la morphologie la plus stable des macromolécules est la forme cristalline, formation caractérisée par le repliement de chaînes en lamelles cristallines. En raison de la présence de ces irrégularités (branchements courts méthyle) et d'autres défauts (présence d'enchevêtrements), la cristallisation du PE n'est pas totale. Cependant les HDPEs se caractérisent par des degrés de cristallinité élevés et des densités supérieures ou égales à 0,94.

I-3-2. Le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE ou Linear Low Density**PolyEthylene)**

Les LLDPEs sont généralement des copolymères d'éthylène et d' α -oléfines courtes telles que le propylène, le butène, l'hexène ou l'octène [23]. La présence du comonomère α -oléfine génère des chaînes linéaires à branchements courts (2 à 8 atomes de carbone). La teneur en comonomères (entre 10 et 50 pour 1000 atomes de carbones de la chaîne principale) permet d'obtenir une large gamme de densités allant de 0,9 à 0,94.

I-3-3. Le polyéthylène ultra basse densité (ULDPE ou Ultra Low Density PolyEthylene)

Les ULDPEs sont des LLDPEs comportant une concentration en comonomères plus importante (supérieure à 50 branchements pour 1000 atomes de carbone de la chaîne principale) [23]. Cette teneur élevée en comonomères gêne fortement la cristallisation, ce qui explique pourquoi ce matériau se présente essentiellement sous forme amorphe. Leur densité varie de 0.86 à 0.9.

I-3-4. Le polyéthylène ultra haute masse (UHMWPE ou Ultra High Molecular Weight PolyEthylene)

Les UHMWPEs sont constitués de macromolécules très longues et non branchées. En général, les molécules du HDPE ont entre 700 et 1800 unités monomères par molécule, alors que les molécules d'UHMWPE ont tendance à avoir 100 000 à 250 000 monomères chacune et parfois plus de 1 000 000 de monomères [23]. Tout comme le HDPE, le taux de cristallinité de l'UHMWPE est en général très élevé et possède des densités supérieures à 0,95.

I-3-5. Polyéthylène à basse densité

Le PEBD a été synthétisé en 1933 par les ingénieurs anglais E.W. Fawcett et R.O. Gibson de la firme ICI. Du point de vue structural, le PEBD présente un nombre de ramifications relativement élevé et qui est directement responsable de sa faible masse volumique. Le PEBD est produit par polymérisation radicalaire de l'éthylène, sous des pressions de 100 à 350 MPa et des températures de 150 à 300°C. Les procédés de hautes pressions sont caractérisés par un milieu réactionnel constitué d'une solution de polymère et de monomère. La teneur en polymère atteint 13 à 16% en masse. Elle est représentative du taux de conversion par passe et dépend du type de réacteur utilisé et de la qualité désirée.

Le polymère obtenu, séparé par détentes successives, est finalement repris à l'état fondu (entre 200 et 300 °C) par une extrudeuse, puis transformé en granulés [24].

La macromolécule de PEBD se présente sous forme d'une chaîne complètement ramifiée comportant de longues et courtes branches, lui conférant une densité assez faible équivalente à un taux de cristallinité d'environ 40% et une température de fusion de 110-115 °C [25, 26].

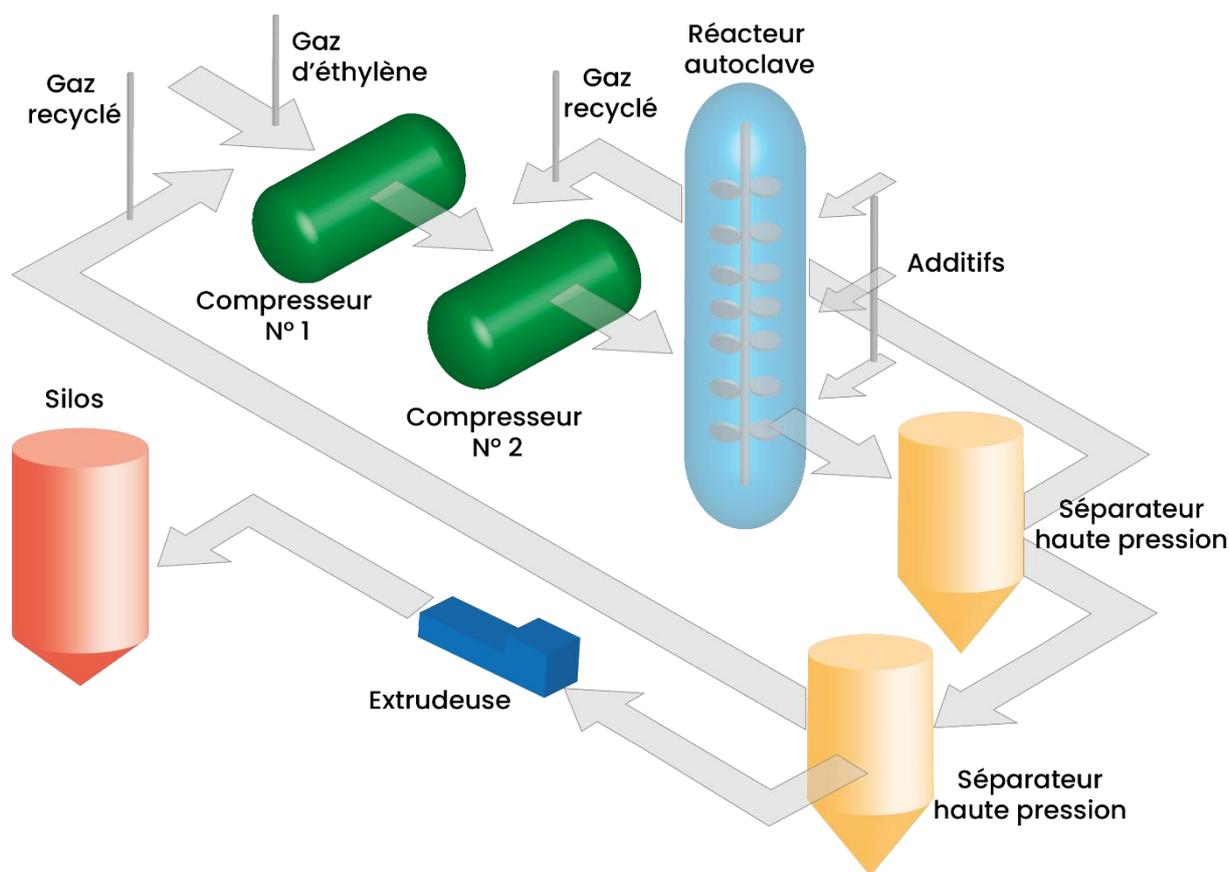


Figure I- 8 : Processus de production de polyéthylène à basse densité PEBD [27].

Le PEBD présente une bonne balance entre les propriétés mécaniques et optiques, combinée à une mise en œuvre facile et de faible coût. Les particularités du PEBD se résument, essentiellement, en sa clarté, sa souplesse, sa ténacité et résistance aux chocs élevées, associées à sa bonne tenue au scellage à chaud et sa résistance chimique aux solutions aqueuses. Cependant, il peut ne pas être approprié pour des applications qui exigent une rigidité élevée et une haute résistance à la traction. D'autres limitations comprennent aussi sa faible résistance aux agents oxydants, aux solvants aliphatiques, aromatiques, polaires et chlorés, son bas point de ramollissement et ses faibles résistances à la rayure et perméabilités au gaz et à l'humidité [25, 28-31]. Le PEBD est employé, principalement, dans les applications suivantes :

* Films, sacs et sachets (les différents types des sacs, films agricoles, ensilage,...),

- * Complexes par extrusion-laminage (agroalimentaires, et emballage des pièces mécaniques et électriques,...), géomembranes ,
- * Tuyaux et tubes,
- * Câbleries (câbles télécommunications, câbles d'énergie),
- * Corps creux, par extrusion-gonflage (jouets, bouteilles de lait pasteurisé,...) et par moulage par rotation,
- * Objets injectés (bouchons, capsules, couvercles, articles de ménages, jouets, articles de sports et de loisir, ...),
- * Compounds spéciaux pour les pièces (d'automobiles, d'électroménagers, audiovisuelles,...)
[25, 31].

I-3-6. Les modes de synthèse du polyéthylène

Le polyéthylène est obtenu par polymérisation de monomères d'éthylène pour former un homopolymère, ou en présence de comonomère de type 1-alcène pour former un copolymère. Les modes de synthèse sont à l'origine des différences d'architecture moléculaire (taille, concentration et distribution des branches latérales) et de distribution des masses molaires. Le taux de cristallinité dépend de tous ces paramètres moléculaires ainsi que de la mise en œuvre. En effet, les branches latérales ont tendance à empêcher le repliement des chaînes en lamelles cristallines, réduisant ainsi la part de molécules susceptibles de cristalliser.

Les deux voies utilisées principalement pour fabriquer les polyéthylènes sont des réactions de polymérisation catalysées par des composés organométalliques de type Ziegler-Natta et métallocène [32].

I-3-6-1. La polymérisation de type Ziegler-Natta

Cette voie de synthèse a lieu dans des conditions de températures et de pression relativement faibles. La variété de catalyseurs pouvant être utilisés est immense. De manière générale, ils consistent en un complexe entre un organométallique (du groupe I-III) et un sel de métal de transition (du groupe IV-VIII) ; par exemple, du chlorure de triéthyl aluminium (AlEt_3) avec le tétrachlorure de titane (TiCl_4).

Le site actif de cette polymérisation comprend un atome de titane complexé à 4 atomes de chlore et un groupe alkyle dans une configuration octaédrique, avec un site vacant. Ce dernier permet à une molécule d'éthylène de complexer l'atome de titane. Dans l'étape suivante, la molécule d'éthylène s'insère entre le métal et le groupe alkyle, créant un nouveau site vacant et permettant la répétition de l'opération qui conduit à une chaîne de PE. La polymérisation en suspension a lieu entre 30 et 100°C et à des pressions pouvant être comprises entre la pression atmosphérique et 20 bars.

Les catalyseurs Ziegler-Natta permettent l'obtention des polyéthylènes linéaires de haute densité (HDPE).

I-3-6-2. La polymérisation de type métallocène

Ce procédé est utilisé pour produire une gamme de copolymères éthylène- α -oléfine moins polydisperses que ceux obtenus avec le procédé Ziegler-Natta. Pour ce faire, on utilise des catalyseurs à base de métallocènes tels que les zirconocènes, où chaque molécule de catalyseur contient un seul type de site actif qui polymérise le monomère de manière identique. Les catalyseurs de type métallocènes sont par conséquent communément appelés « single-site catalysts, (SSC) ». L'atome de métal du groupe IV est attaché à deux ligands cyclopentadiènes, pouvant être reliés entre eux et plus ou moins substitués. Les catalyseurs métallocènes peuvent être supportés sur un support de silice ; on note aussi la possibilité d'utiliser un co-catalyseur

de type MAO (methylalumoxane) jouant le rôle d'échange de ligand et augmentant nettement l'activité du catalyseur [33–35].

I-3-7. Propriétés du Polyéthylène

De par la diversité de leur architecture, de leur morphologie et de leur cristallinité, les polyéthylènes présentent une large gamme de propriétés, notamment thermiques et mécaniques. Le Tableau I-3 souligne les principales caractéristiques mécaniques et structurales de différents PE. Il met notamment en évidence l'influence du taux de cristallinité sur le module d'élasticité, l'allongement à la rupture et la température de fusion. En effet, plus le matériau est cristallin, plus ces valeurs sont élevées. A l'inverse, la résistance aux chocs diminue avec le taux de cristallinité [32].

Tableau I- 3 : Principales propriétés de différents PE [32].

<i>Propriété</i>	<i>HDPE</i>	<i>LDPE</i>	<i>LLDPE</i>	<i>ULDPE</i>
<i>Densité</i>	0.94-0.97	0.91-0.94	0.9-0.94	0.86-0.9
<i>Taux de cristallinité (%)</i>	55-77	30-54	22-55	0-22
<i>Module d'élasticité (MPa)</i>	1050-1400	170-345	260-895	< 260
<i>Contrainte à la rupture (MPa)</i>	22-31	8-31	13-45	17-34
<i>Allongement à la rupture (%)</i>	10-1500	100-650	100-950	100-600
<i>Module de flexion (MPa)</i>	1000-1550	240-330	275-1100	< 275
<i>Résistance à l'impact (test Izod)</i>	22-18	Pas de rupture	Pas de rupture	Pas de rupture
<i>Température de fusion (°C)</i>	125-132	98-115	100-125	60-100

I-4. Généralités sur les matériaux composites

Un matériau composite est un assemblage constitué au minimum de deux phases non miscibles, appelées respectivement renfort et matrice. Il est aussi possible, selon les circonstances, d'y trouver des charges et/ou additifs supplémentaires. Le matériau obtenu suite

à l'assemblage de ces constituants a pour intérêt de présenter des propriétés supérieures à celles de chaque phase séparément. En effet, le renfort a pour rôle :

- De porter la charge. Dans un composite structurel, 70 à 90 % de la charge est supportée par les fibres.
- D'assurer la rigidité, la résistance, la stabilité thermique et d'autres propriétés structurelles des composites.
- D'assurer la conductivité électrique/thermique ou l'isolation, en fonction du type de fibre utilisé.

Tandis que la matrice permet de :

- Lier les fibres entre elles et transfère la charge aux fibres. Elle confère rigidité et forme à la structure.
 - Isoler les fibres afin que chaque fibre puisse agir séparément. Cela permet d'arrêter ou de ralentir la propagation d'une fissure.
 - Obtenir une bonne qualité de finition de surface et contribue à la production de formes nettes ou presque nettes.
 - Protéger les renforts contre les attaques chimiques et les dommages mécaniques (usure).
- En fonction du matériau matriciel choisi, les caractéristiques de performance telles que la ductilité, la résistance aux chocs, etc. sont également influencées. Une matrice ductile augmentera la ténacité de la structure. Pour des exigences de ténacité plus élevées, les composites à base de thermoplastique sont sélectionnés.
- Le mode de défaillance est fortement influencé par le type de matériau de la matrice utilisé dans le composite ainsi que sa compatibilité avec les fibres.

Pour permettre un transfert des contraintes entre les phases, le renfort et la matrice doivent être liés. Ce transfert se fait plus particulièrement via une zone de contact appelée interface (bidimensionnelle) ou interphase (tridimensionnelle). L'interface/interphase entre les constituants a une importance primordiale tant pour la cohésion du multi-matériau que pour le transfert des contraintes et le contrôle de l'endommagement.

Il existe plusieurs types de renfort qui peuvent être disposés de différentes manières dans le matériau, différents types de matrice, mais aussi de nombreux procédés de mise en œuvre des composites ainsi que des méthodes permettant d'optimiser les interactions interfaciales.

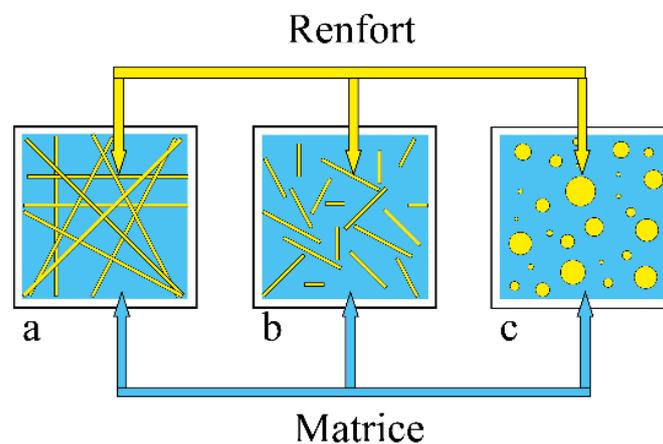


Figure I- 9 : Les structures géométriques des renforts au sein de la matrice continue : (a) fibres longues, (b) fibres courtes, (c) particules.

Il existe différents types de matériaux composites en fonction du couple renfort/matrice choisi. Parmi les renforts fibreux couramment utilisés, on peut citer :

- Les fibres de verre, actuellement les plus utilisées [36] ;
- Les fibres de carbone, utilisées pour des applications structurales [37] ;
- Les fibres d'aramide, utilisées pour des applications beaucoup plus ciblées, comme la protection balistique [38] ;
- Les fibres naturelles, quant à elles sont en pleine émergence du fait de leur faible coût et de leur impact positif sur l'environnement [39].

Il existe également différents types de matrices et on distingue trois grandes familles : les matrices organiques, les matrices céramiques et les matrices métalliques. Parmi les matrices organiques, trois catégories de polymères peuvent être utilisées :

- Les polymères thermoplastiques ;
- Les polymères thermodurcissables ;
- Les élastomères.

L'importante diversité de renfort et de matrice permet de façonner les matériaux composites en fonction du besoin exprimé. L'amélioration des caractéristiques physico- mécaniques de ces matériaux constitue une des clés de leur développement industriel.

I-4-1. Propriétés des composites à renfort de fibres :

Les propriétés des composites à base de fibres d'acétate de cellulose ainsi que ceux à base de cellulose sont régies par différents paramètres : le rapport d'aspect des fibres, leur fraction volumique, leur orientation, leur dispersion, ainsi que l'adhésion fibre/matrice. Chacun de ces paramètres va avoir un lien direct sur les performances du composite, il est donc important de bien comprendre ces mécanismes afin d'en maximiser les effets.

I-4-1-1. Rapport d'aspect des fibres :

Les performances mécaniques des composites dépendent étroitement de la gestion des flux d'effort au sein du matériau. Lorsque le composite est soumis à une contrainte, la matrice est la première à être affectée avant de transmettre la contrainte au renfort. Plus le flux d'effort sera soumis efficacement de la matrice vers le renfort, meilleures seront les propriétés mécaniques du composite. Pour optimiser cette gestion de flux, il faut maximiser les interactions fibre/matrice tout en améliorant la qualité de cette adhésion. Il a été démontré que plus le rapport d'aspect (longueur/diamètre) des fibres est important, meilleur est le transfert des flux d'effort au sein du matériau composite [40]. Migneault et al.[41] ont étudié l'effet de

fibres ayant différents rapports longueur/diamètre (L/D) sur des composites bois-plastique (WPC) et ont trouvé que l'augmentation du rapport L/D des fibres a eu un effet bénéfique sur toutes les propriétés mécaniques mesurées.

I-4-1-2. Fraction volumique des fibres :

La fraction volumique des fibres est un autre paramètre important à prendre en compte.

De manière générale, plus la teneur en fibres dans le composite est importante, meilleures seront les propriétés mécaniques. Néanmoins, il faut tenir compte de la longueur des fibres utilisées. Le fait de maintenir une fraction volumique élevée avec des petites fibres entraîne une augmentation du nombre d'extrémités, or ces extrémités agissent comme des initiateurs de fissures. A l'inverse, il faut éviter de travailler avec des fibres trop longues (> 9-10 mm), sous peine de les voir se replier et s'enrouler sur elles-mêmes pendant le mélange. Dans tous les cas, une valeur de fraction volumique trop importante, détériore les propriétés mécaniques du matériau composite. Au-delà d'une certaine valeur, les fibres ont tendance à s'agglomérer, il en résulte une mauvaise dispersion. Le choix de la voie de formulation est également très important, d'autant plus que la teneur en fibres est élevée. Les forces de cisaillements induites durant le mélange doivent être suffisamment importantes et répétées pour permettre un mélange optimal des différents constituants.

Panaïtescu et al. [42] ont étudié l'effet du taux de la charge sur les propriétés mécaniques du composite PP/fibres de sisal, et ont montré que la résistance à la traction et le module d'élasticité en traction augmentent avec le taux des fibres de sisal. Le module d'élasticité devient double dans le domaine de concentration 0, 5, 10, 15, 20, et 25 %.

I-4-1-3. Orientation des fibres :

L'orientation des fibres a un effet significatif sur les propriétés mécaniques des matériaux composites. En effet, il est rapporté que le module d'élasticité, le coefficient de

Poisson et la résistance à la traction des matériaux diminuent en fonction du degré d'orientation des fibres [43]. Les fibres de cellulose, par exemple, possèdent une importante résistance dans le sens de la longueur. Celle-ci est nettement plus faible dans les autres directions, d'où la nécessité d'aligner au maximum les fibres dans le sens de la longueur lors de la formulation des composites.

I-4-1-4. Dispersion et distribution des fibres :

La dispersion et la distribution des fibres au sein de la matrice polymère sont des éléments clé à prendre en compte. Du fait de leur caractère polaire, les fibres ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles sont mélangées avec une matrice apolaire. Il en résulte un composite hétérogène, avec des zones riches en fibres et d'autres riches en matrice, ce qui va nuire aux performances du composite. Il est donc impératif d'avoir une bonne dispersion ainsi qu'une bonne distribution des fibres, celles-ci doivent être bien séparées les unes-des-autres et chaque fibre doit être enrobée par la matrice.

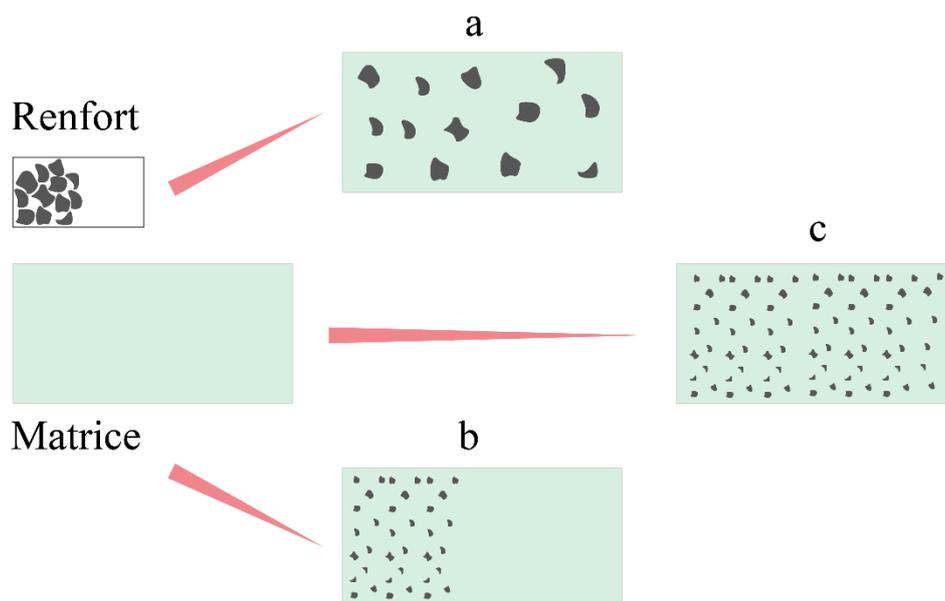


Figure I- 10 : Schéma représentant la différence entre distribution et dispersion : a) Renfort distribué, b) Renfort dispersé et c) Renfort dispersé et distribué [44].

Les interactions fibre/fibre, telles que les liaisons hydrogènes, ainsi que la longueur des fibres, vont influencer directement la dispersion de ces dernières. En effet, plus la longueur des fibres est importante et plus les interactions fibre/fibre sont intenses, plus elles vont s'enchevêtrer et s'agglomérer entre elles. Le choix de la voie de formulation est important pour limiter ce genre de phénomène. Plus les forces de cisaillements et le temps de mélange sont importants, meilleure est la dispersion. Classiquement, l'utilisation d'une extrudeuse double-vis permet d'obtenir les meilleurs résultats. L'utilisation de traitements physico-chimiques ou encore la modification chimique des fibres sont également des méthodes efficaces et couramment utilisées dans la littérature.

Raj et al. [45] ont étudié l'influence du traitement de la surface du renfort fibreux par l'acide stéarique et l'huile minérale (agent mouillant) et d'agent de couplage (éthylène maléique) sur les propriétés des composites polypropylène/fibres cellulosiques. La résistance à la traction et le module des composites ont augmenté avec le taux de fibres, lorsque l'acide stéarique et l'huile minérale sont utilisés à une concentration de 1% (en masse) durant la transformation. L'acide stéarique a montré une meilleure amélioration de la dispersion des fibres dans les composites comparés par rapport à l'huile minérale.

I-4-1-5. Adhésion fibre/matrice :

Les propriétés mécaniques des composites dépendent intimement de l'adhésion à l'interface fibre/matrice [46,47]. La gestion des flux d'effort au sein du composite est améliorée lorsque l'interface fibre/matrice est bonne. Les fibres dérivées de la cellulose sont riches en groupements hydroxyle, ce qui leur confère une forte polarité et un comportement hydrophile marqué. Alors que les matrices thermoplastiques, de type polyéthylène par exemple, sont hydrophobes et apolaires. Il en résulte des problèmes de compatibilité entre les deux phases et une zone interfaciale affaiblie. Afin d'améliorer l'interface fibre/matrice, il est courant d'avoir

recours à des traitements visant à réduire l'énergie de surface des fibres. L'ajout d'un agent ayant des propriétés intermédiaires aux deux constituants peut également être mis en œuvre.

A cet effet, la modification chimique des polyoléfines telles que le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP) est une étape souvent nécessaire pour leur utilisation dans des matériaux composites. En effet, lorsqu'on souhaite les faire interagir avec d'autres matériaux, l'absence de polarité constitue souvent un obstacle. Le greffage de petites molécules polaires à la surface de la matrice permet d'améliorer l'adhésion et la compatibilité avec des substrats polaires comme les fibres cellulosiques. Par exemple, le greffage d'anhydride maléique sur le polyéthylène est largement étudié [48]. Ces travaux montrent une amélioration significative de l'adhésion à l'interface fibre/matrice, conduisant à de meilleures propriétés mécaniques des matériaux composites. Cette amélioration serait essentiellement due à l'établissement de liaisons covalentes entre la matrice et les fibres (figure I-11). Lors du mélange, il se produit, sous l'effet de la chaleur, une réaction d'acylation entre le carbonyle de l'anhydride et les fonctions alcool de la cellulose. Le transfert des contraintes au sein du matériau se trouve ainsi favorisé et il en découle des propriétés mécaniques accrues [49]. Notons que le polyéthylène fonctionnalisé par l'anhydride maléique (MAPE) est un produit disponible dans le commerce sous différents noms tels que : FUSABOND M603 de la firme DUPONT .

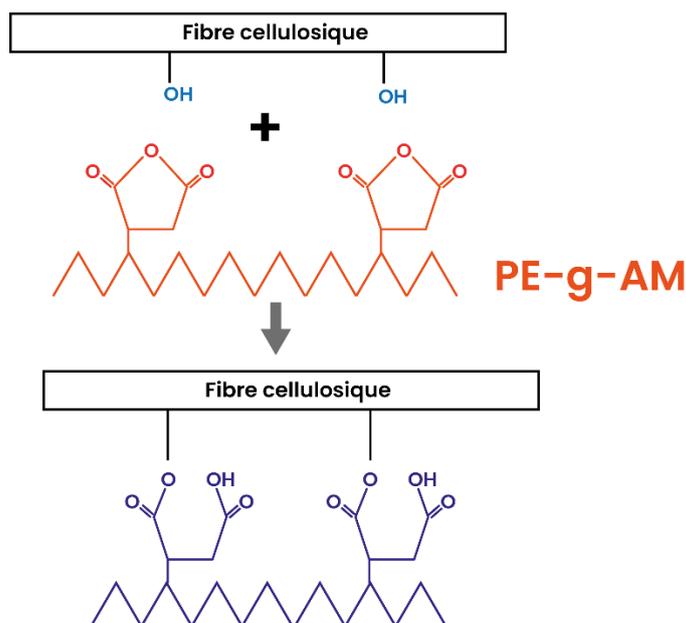


Figure I- 11 : Schéma d'adhésion entre le poly éthylène greffé anhydride maléique et des fibres cellulosiques [48].

I-4-1-6. Nature des fibres :

L'acétylation peut réduire la nature hydrophile des fibres naturelles et augmenter la stabilité dimensionnelle des composites. L'acétylation a été utilisée dans les traitements de surface des fibres cellulosiques pour une utilisation dans les composites [50-53].

L'ensemble des paramètres cités précédemment (rapport d'aspect, orientation, dispersion et adhésion des fibres) va être grandement influencé par le type de fibre utilisé. En effet, les propriétés intrinsèques des fibres, telles que leurs propriétés mécaniques, leur composition, leur teneur en eau ou encore leurs dimensions, vont jouer un rôle déterminant sur les performances des matériaux composites [54].

I-4-2. Procédés de mise en forme des matériaux composites :

Pour mettre en forme les matériaux composites, différentes méthodes de formulation peuvent être utilisées. Ces opérations vont permettre l'assemblage des différentes phases, afin d'obtenir un matériau le plus homogène possible. Lors de l'élaboration des matériaux composites à base de fibres de celluloses, la faible dispersion des fibres au sein de la matrice

ne permet pas l'obtention de matériaux parfaitement homogènes [55]. Le choix de la voie de formulation et des conditions opératoires aura donc un impact direct sur les propriétés mécaniques du composite élaboré.

I-4-2-1. Extrusion et moulage par injection

L'extrusion et le moulage par injection sont les principales techniques utilisées en plasturgie. L'extrusion est définie comme étant la transformation d'une matière thermoplastique (poudre ou granulé) en un produit continu ayant un profil donné, par forçage au travers d'une filière de ladite matière préalablement ramollie par la chaleur [56]. Les différents constituants sont introduits à une extrémité de l'extrudeuse, ils sont alors malaxés et forcés par une ou plusieurs vis en rotation, à travers l'outillage chauffé graduellement. Il en ressort à l'autre extrémité un extruda chaud et déformable qui doit être maintenu et refroidi pendant sa mise en forme définitive. La réalisation de composites à renfort de fibres cellulosiques par extrusion permet d'optimiser le mélange du renfort au sein de la matrice tout en orientant principalement les fibres dans le sens de la longueur.

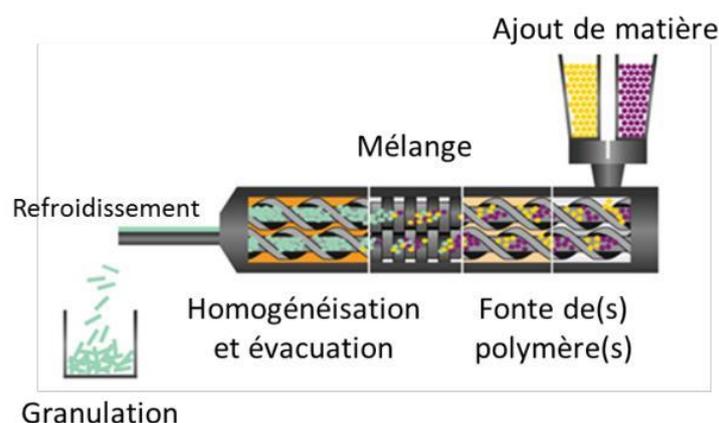


Figure I- 12 : Schéma de la mise en œuvre par extrusion bi-vis [57].

Le moulage par injection permet pour sa part d'obtenir directement le matériau sous la forme désirée. Le montage peut être connecté à la sortie de l'extrudeuse afin d'injecter directement l'extruda chaud à l'intérieur du moule chauffé sans avoir à le refroidir (figure I-13).

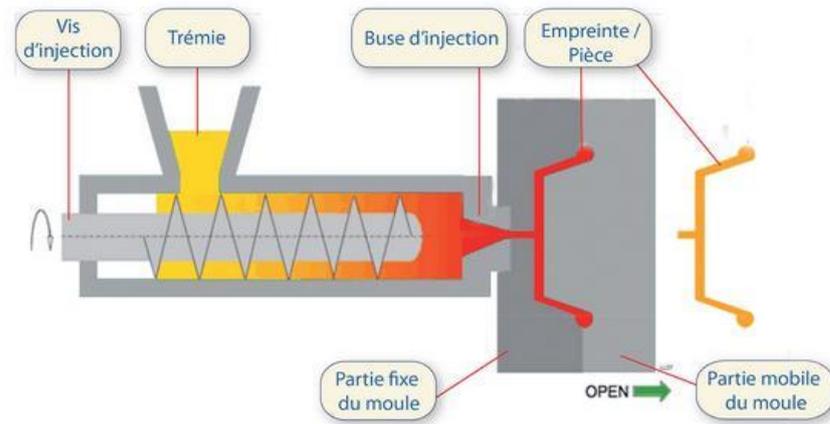


Figure I- 13 : Schéma de la mise en forme par injection [58].

I-4-2-2. Mise en forme par calandrage

Ce procédé consiste à « écraser » le polymère fondu entre plusieurs cylindres chauffés. Le polymère est entraîné mécaniquement pour former des films d'épaisseur inférieure à $100\mu\text{m}$ (ou feuilles si l'épaisseur est supérieure à $100\mu\text{m}$). C'est une des méthodes utilisées pour la fabrication d'emballages plastiques, avec l'extrusion-gonflage ou le soufflage. Ce procédé permet un cisaillement de la matrice polymère chargée grâce à des rouleaux. Des études ont montré que ce procédé pouvait poser des problèmes de dispersion des renforts s'il n'était pas maîtrisé [59]. Par exemple la distance entre les cylindres peut impacter cette dispersion [60].

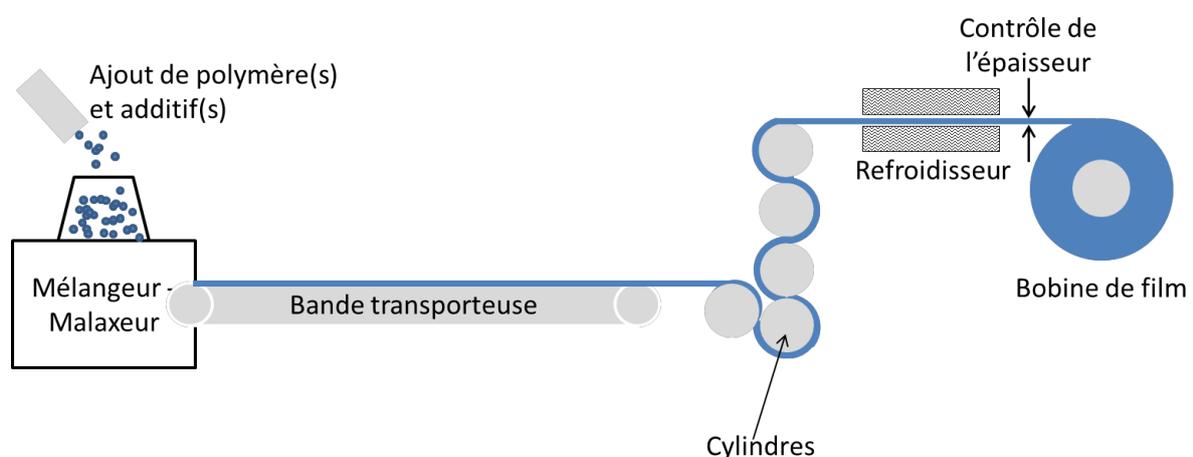


Figure I- 14 : Schéma de la mise en œuvre par calandrage

I-4-3. Caractérisation de la dispersion dans le composite :

La dispersion/distribution du renfort est un paramètre clé pour contrôler les propriétés macroscopiques des composites à l'état solide. Les techniques de caractérisation de la dispersion de renforts au sein de la matrice polymère ont beaucoup évolué ces dernières années. Rueda et al. [61] ont listé dans un état de l'art, les techniques les plus utilisées pour la caractérisation de cette dispersion dans le composite (Tableau I-4).

Tableau I- 4 : Techniques pour la caractérisation de la dispersion.

Type de technique	Nom de la technique d'analyse	Remarques
Techniques d'imageries	MEB et MET	<ul style="list-style-type: none"> • Méthode qualitative • Quantitative, si couplée à un traitement d'image
	Tomographie	Méthode quantitative
Techniques par diffraction de RX	MEB-EDX	Méthode quantitative
	WAXD	Méthode quantitative
Analyses globales	ATG	Méthode qualitative
	Rhéologie	Méthode qualitative

I-4-3-1. Microscopie électronique à balayage (MEB) / Microscopie électronique à

transmission :

Les micrographies MEB ou MET sont utilisées pour déterminer qualitativement l'état de dispersion des charges dans le composite (Figure I-15). Cependant, il est aussi important de quantifier cette dispersion/distribution. En effet, déduire la qualité de la dispersion dans le composite à partir de micrographies est trop subjectif et peu représentatif si l'on ne traite pas un nombre très important d'images.

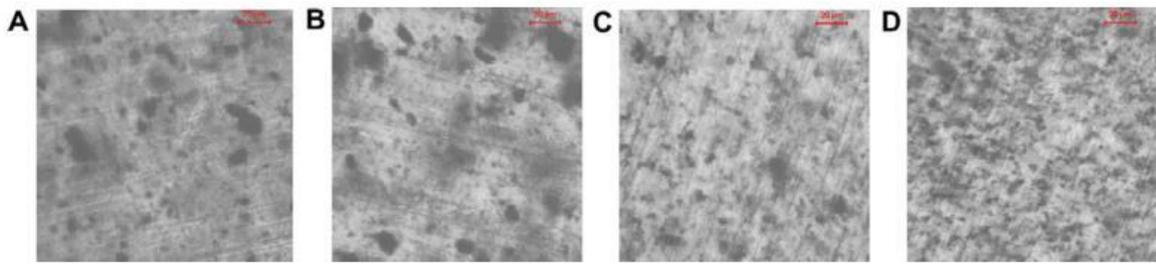


Figure I- 15 : Dispersion de nanotubes de carbone dans une résine epoxy par différentes techniques A) bain à ultrasons, B) extrusion, C) sonde à ultrasons D) calandrage [59].

Il est possible à partir de micrographies traitées en noir et blanc, de quantifier cette dispersion/distribution via un code Matlab [62], qui va permettre de calculer des distances inter-particulaires. Ce code permet de déterminer un espace libre en particule, représenté par les carrés rouges dans la Figure I-15. Plus cet espace L_f est faible plus la dispersion est uniforme, à l'inverse, plus L_f est grand plus il y a d'agglomération dans le composite, pour un pourcentage total de particules identique.

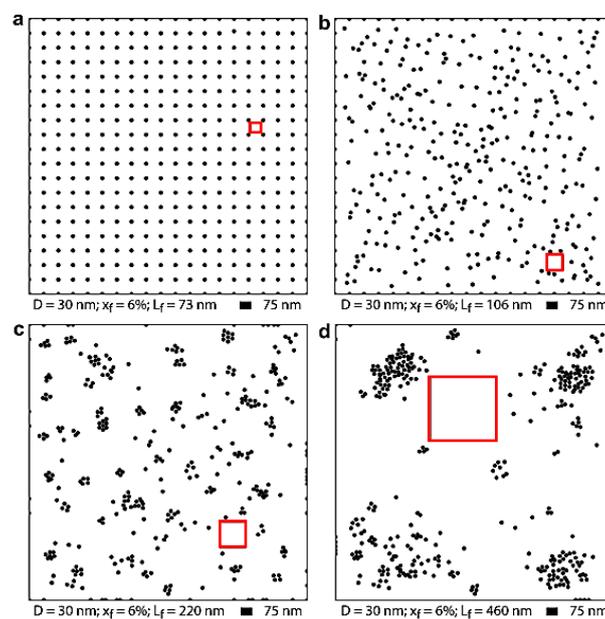


Figure I- 16 : Dispersion de particules de 30nm a) dispersion uniforme $L_f=73\text{nm}$ b) dispersion aléatoire $L_f=106\text{nm}$ c) dispersion regroupée $L_f=220\text{nm}$ d) agglomération $L_f=460\text{nm}$ [62].

I-4-3-2. Microscopie à force atomique (AFM)

Wu et al. [63] ont utilisé dans leur étude cette technique pour mettre en évidence la dispersion de nanosilices dans une matrice PLA avant et après fonctionnalisation des charges.

En plus de déterminer avec précision la dispersion des renforts dans le composite, cette technique permet également de mettre en évidence la présence d'interphase. Pour cela, plusieurs modes sont utilisés. On peut citer par exemple le mode FFM, où la pointe va déterminer un module en chaque point par nano-indentation [64]. Il est admis qu'à l'interphase, la mobilité des chaînes est perturbée, la mesure thermique par AFM permet alors de déterminer une taille d'interphase en fonction du changement de T_g dans le matériau [65].

I-4-3-3. Diffraction aux rayons X

Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude des structures lamellaires, tels que les composites renforcés par du graphène ou des argiles. La position du pic de diffraction du plan [001] d'empilement de feuillets permet d'évaluer directement l'espace entre les feuillets (distance interfoliaire). La largeur du pic de diffraction, permet également d'indiquer le degré de désordre dû au phénomène d'intercalation de la matrice [66]. Giannelis et al. [67] ont montré, par cette technique, le niveau de dispersion de montmorillonite dans une matrice polyéthylène.

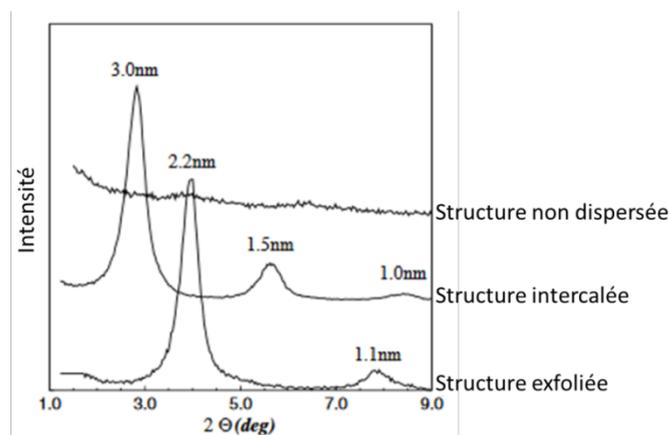


Figure I- 17 : DRX du composite PE/montmorillonite [67].

I-4-3-4. Rhéologie à l'état fondu

Cette méthode est très sensible à la structure, la taille, la forme et le traitement de surface des renforts présents dans le polymère. Les variables exploitées par ces essais sont la viscosité complexe (η^*), le module de conservation (G') et le module de perte (G''). Par ailleurs, à partir des modules de conservation et de perte il est possible de déduire une fonction continue de temps relaxation (fonction notée H dans les équations I-3 et I-4) permettant d'accéder à l'étude de la relaxation des chaînes du composite testé.

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \dots\dots\dots \text{(equation I-3)}$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \dots\dots\dots \text{(equation I-4)}$$

Cet essai peut aussi mettre en évidence, de manière indirecte, l'état de dispersion du composite [63].

La Figure I-18 représente l'évolution de la viscosité au cours d'un essai de rhéologie plan-plan. Aux petites fréquences, plus le système est dispersé, plus la valeur de la viscosité augmente. Pour un composite ayant un faible pourcentage de renfort, l'augmentation de cette fin de courbe peut s'avérer moindre. Pour la matrice sans renfort, un plateau Newtonien sera observé à ces mêmes fréquences

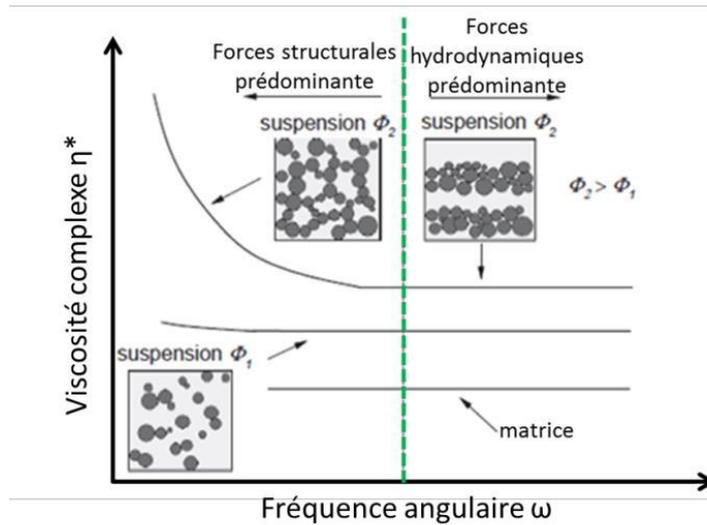


Figure I- 18 : Représentation d'une courbe d'essai de rhéologie [68].

La loi de comportement de Carreau-Yasuda à seuil (équation I-5), est un modèle qui permet de reproduire l'évolution de la viscosité en fonction de la fréquence de sollicitation en prenant en compte la possible augmentation de viscosité aux basses fréquences. Cette loi est utilisée dans la littérature pour décrire le comportement de polymères nanochargés [69,70].

$$\eta^*(\omega) = \frac{\tau_0}{\omega} + \eta_0^* [1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{m-1}{a}} \dots\dots\dots \text{(equation I-5)}$$

Avec :

η^* : la viscosité complexe (Pa.s),

η_0^* : la viscosité à cisaillement nul,

ω : la vitesse de cisaillement (s^{-1}),

τ_0 : la contrainte limite (Pa),

λ : la constante de temps (s),

a : le paramètre de Yasuda

m : l'indice de la loi de puissance.

Dans leur étude, traitant de nanocomposites polypropylène/nano-argile, Lertwimolnun et Vergnes [70] ont montré que plus la contrainte seuil était élevée plus les nanoplaquettes étaient dispersées. En effet, ils observent dans un premier temps une augmentation de l'espacement entre les feuillets sans augmentation de la contrainte seuil, ils attribuent cela à une simple intercalation de polymère entre les feuillets. En revanche, à partir de 10% de PPg-MA, servant à la compatibilisation entre la matrice et l'argile, la contrainte est fortement augmentée. Cela montre qu'à partir de ce taux, les feuillets sont intercalés avec une forte augmentation de feuillets unitaires dans la matrice.

I-4-3-5. Autre technique :

En plus des techniques « classiques » (MEB, TEM, AFM, DRX...) pour caractériser la dispersion des renforts dans une matrice, une étude intéressante a mis en relation les propriétés diélectriques du nanocomposite et la dispersion. Cette étude a été menée en 2016 par une équipe de l'université de Tarbia Moderes en Iran [72]. Ils ont montré que la constante diélectrique effective peut être un outil pertinent pour estimer quantitativement l'agglomération de renforts diélectriques dans une matrice non polaire.

Références bibliographiques

- [1] P. Schützenberger, « Action de l'acide acétique anhydre sur la cellulose, l'amidon, les sucres, la mannite et ses congénères, les glucosides et certaines matières colorantes végétales », *Comptes Rendus*, vol. 61, p. 485-486, 1865.
- [2] Law, R. C., Cellulose acetate in textile application in « Cellulose Acetates: Properties and Applications », *Macromolecular Symposia* 208, Rustemeyer, P., Ed., WILEYVCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, Germany, pp. 255- 266, 2004.
- [3] G. W. Miles, « Process of making cellulose esters », US733729A, 1903.
- [4] P. Rustemeyer, « 5.2 CA filter tow for cigarette filters », *Macromolecular Symposia*, vol. 208, no. 1, pp. 267-292, 2004.
- [5] J. Puls, S. A. Wilson, et D. Hölder, « Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review », *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 19, no. 1, pp. 152-165, 2011.
- [6] D. N.-S. Hon, « *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials* », 1st Edition. CRC Press, 1995.
- [7] H. Kono, C. Oka, R. Kishimoto, et S. Fujita, « NMR characterization of cellulose acetate: Mole fraction of monomers in cellulose acetate determined from carbonyl carbon resonances », *Carbohydrate Polymers*, vol. 170, pp. 23-32, 2017.
- [8] R. P. Rich, « Cellulose Ester Plastics (Organic) », in *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*, American Cancer Society, 2005.
- [9] S. Paunonen, « Strength and Barrier Enhancements of Cellophane and Cellulose Derivative Films: A Review », *BioResources*, vol. 8, no. 2, pp. 3098-3121, 2013.
- [10] D. N.-S. Hon et N. Shiraishi, « Wood and Cellulosic Chemistry », *Second Edition, Revised, and Expanded*. CRC Press, 2000.
- [11] O. Olabisi et K. Adewale, *Handbook of Thermoplastics*. CRC Press, 1997.
- [12] Y. B. Yu BAO, « Cellulose acetate/plasticizer systems: structure, morphology and dynamics », thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.

- [13] A. Bendaoud, « Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosources : application à l'amidon et à l'acétate de cellulose », thèse de doctorat, Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2014.
- [14] K. Kamide, M.Saito , «Thermal analysis of cellulose acetate solids with total degrees of substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92», *Polymer Journal*, Vol.17, no. 8, pp 919-928, 1985.
- [15] T. Hatakeyama et H. Hatakeyama, « Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites ». Springer Netherlands, 2004.
- [16] V. J. McBrierty, C. M. Keely, F. M. Coyle, H. Xu, et J. K. Vij, « Hydration and plasticization effects in cellulose acetate: molecular motion and relaxation », *Faraday Discussions*, vol. 103, pp. 255-268, 1996.
- [17] M. Scandola et G. Ceccorulli, « Viscoelastic properties of cellulose derivatives: 1. Cellulose acetate », *Polymer*, vol. 26, no 13, pp. 1953-1957, 1985
- [18] T. G. Fawcett, C. E. Crowder, S. N. Kabekkodu, F. Needham, J. A. Kaduk, et al., «Reference materials for the study of polymorphism and crystallinity in cellulose », *Powder Diffraction*, vol. 28, no. 1, pp. 18-31, 2013.
- [19] C. Dyer, Z. Jiang, J. Bozell, T. Rials, W. T. Heller, M. Dadmun, « Effect of chain structure on the miscibility of cellulose acetate blends: a small-angle neutron scattering study», *Soft Matter*, vol. 12, no. 9, pp. 3402-3411, 2013.
- [20] S. Kulkarni, S. Krause, G. D. Wignall, B. Hammouda, « Investigation of the pore structure and morphology of cellulose acetate membranes using Small-Angle Neutron Scattering. 1. Cellulose acetate active layer membranes », *Macromolecules*, vol. 27, no. 23, pp. 6777-6784, 1994.
- [21] A.J. Peacock, « Handbook of polyethylene: Structures, Properties, and Applications », *Ed. Marcel Dekker*, New York, 2000
- [22] M. Carrega, « Matériaux polymères », 2^{ème} Edition. Dunod, 641p, Paris, 2007.
- [23] W. Kaminsky, A. Laban, « Metallocene catalysis », *Applied Catalysis A: General*, vol. 222, no. 1, pp. 47-61, 2001.

- [24] B. Levresse, «polyéthylène basse densité», *Technique de l'ingénieur*, J6539, pp. 1-6, Paris, 1993.
- [25] A. Prasad, «Polyethylene low-density», In: James E. Mark. *Polymer data handbook*, Oxford University Press, pp. 518-528, 1999.
- [26] A. Andrady, «Plastics and environment», *Ed. John Wiley & Sons*, 2003.
- [27] J.A. Ewen, « Metallocene polymerization catalysts: past, present and future», *Wiley*, U.K. 2000.
- [28] J.A. Brydson, «Plastics materials», 7ème Edition, Ed. Butterworth-Heinemann, London 1999.
- [29] J. Bost, «Matières plastiques», Tome I, *Ed. Lavoisier*, Paris, pp. 227-228, 1985.
- [30] D.C. Miles et J.H. Briston, «Technologie des polymères», *Ed. Dunod*, Paris, 1968.
- [31] S. Fuzessery, «Polyéthylène basse densité», *Techniques de l'ingénieur*, A3310, 1996.
- [32] H. Knuutila, A. Lehtinen, H. Salminen, «Metallocene based polyolefins: preparation, properties and technology », *Wiley*, U.K. 1999.
- [33] J. M. Schultz, « Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers », *Polymer Engineering & Science*, vol. 24, pp. 770–785, 1984.
- [34] J.A. Ewen, « Metallocene polymerization catalysts: past, present and future», *Wiley*, U.K, 2000.
- [35] J. Scheirs, W. Kamminsky, « Metallocene-based polyolefins », *Wiley*, U.K. 2000.
- [36] P. Wambua, J. Ivens, « Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? », *Composites Science and Technology*, vol.63, no.9, pp.1259-1264, 2003.
- [37] X. Hua, M. Laleg, T. Owston, « Cellulose nanofilaments and method to produce same », Brevet US 20110277947 A1 (2011).
- [38] Institut national de recherche et de Sécurité, « Fibres d'aramide : éléments pour l'évaluation des risques », Documents pour le Médecin du Travail, n° 95, pp 295-306, 2003.

- [39] D. Nabi Saheb, J.P. Jog, « Natural fiber polymer composites: A review», *Advances in Polymer Technology*, vol.18, no.4, pp. 351-363, 1999.
- [40] M. Belgacem, A. Gandini, « Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources», Elsevier, 2008.
- [41] S. Migneault , A. Koubaa , F. Erchiqui , A. Chaala , K. Englund , M. P. Wolcott, « Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood–plastic composites». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, no. 1, pp. 80-85, 2009.
- [42] D. M. Panaitescu, M. Iorga, Z. Vuluga, D. Donescu, M. Dan, S. Serban, D. Florea, « L'effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et de matières plastiques ». *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 52, no. 4, pp. 409-414, 2007.
- [43] S. Ben Brahim, R. Ben Cheikh, « Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite », *Composites Science and Technology*, vol.67, no.1, pp. 140-147, 2007.
- [44] Z. Tadmor and C. G. Gogos, « Principles of Polymer Processing », *Wiley*, 2nd ed., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [45] R. G. Raj , B. V. Kokta, « Mechanical properties of surface-modified cellulose fiber-thermoplastic composites », *Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass*, Vol. 476, pp. 76-87, 1989.
- [46] J.M. Felix, P. Gatenholm, « Nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene », *Journal of Applied Polymer Science*, vol.42, no.3, pp. 609-620, 1991.
- [47] A. Alawar, A.M. Hamed, K. Al-Kaabi, « Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement », *Composites Part B: Engineering*, vol. 40, no.7 pp. 601-606, 2009.
- [48] Y. Habibi, W.K. El-Zawawy, M.M. Ibrahim, A. Dufresne, « Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues », *Composites Science and Technology* ,vol. 68, no. 7, pp. 1877-1885, 2008.

- [49] F. Zhang, T. Endo, W. Qiu, L. Yang, T. Hirotsu, « Preparation and mechanical properties of composite of fibrous cellulose and maleated polyethylene », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, no.11, pp. 1971-1980, 2002.
- [50] E Huda, Rahmi, Khairan. « Preparation and characterization of cellulose acetate from cotton », *The 3rd International Conference on Natural and Environmental Sciences ICONES*, Indonésie, 2019.
- [51] S.M. Luz, J. Del Tio , G.J.M. Rocha et al. « Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol.39, no.9, pp. 1362–1369, 2008.
- [52] C.S.R. Freire, J.D. Armando Silvestre, C. P. Neto, « Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties », *Composites Science and Technology*, vol.68, no. 15, pp. 3358–3364, 2008.
- [53] M.M. Kabir , H. Wang, K.T. Lau, F. Cardona, T. Aravinthan, « Mechanical properties of chemically-treated hemp fibre reinforced sandwich composites », *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, no.2, pp. 159–169, 2012.
- [54] A. Shalwan, B.F. Yousif, «Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres », *Materials & Design*, vol.48, pp. 14-24, 2013.
- [55] C. Vallés, A. M. Abdelkader, R. J. Young, I. A. Kinloch, « The effect of flake diameter on the reinforcement of few layer graphene–PMMA composites », *Composites Science and Technology*, vol. 111, pp. 17–22, 2015.
- [56] B. Mortazavi, J. Bardon, S. Ahzi, « Interphase effect on the elastic and thermal conductivity response of polymer nanocomposite materials: 3D finite element study », *Computational Materials Science*, vol. 69, pp. 100–106, 2013.
- [57] Thermo-Fisher, « Extrusion à chaud. » [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/pharma-biopharma/drug-formulation-manufacturing/hotmelt-extrusion.html#>. [Accessed: 21-Dec-2017].
- [58] TIAG Industrie, “Injection.” [Online]. Available: <http://www.tiag-industries.com/>.

- [59] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim, « Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer based nanocomposites: A review », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, 2010.
- [60] A. Jiménez-Suárez, M. Campo, M. Sánchez, C. Romón, A. Urena, « Dispersion of carbon nanofibres in a low viscosity resin by calendering process to manufacture multiscale composites by VARIM », *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, no. 8, pp. 3104–3113, 2012.
- [61] M. M. Rueda, M. C. Auscher, R. Fulchiron, T. Périé, G. Martin, P. Sonntag, P. Cassagnau, « Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding », *Progress in Polymer Science*, vol. 66, pp. 22–53, 2017
- [62] H. S. Khare, D. L. Burris, « A quantitative method for measuring nanocomposite dispersion », *Polymer*, vol. 51, no.3, pp. 719–729, 2010.
- [63] F. Wu, S. Zhang, Z. Chen, B. Zhang, W. Yang, Z. Liu, M. Yang, « Interfacial relaxation mechanisms in polymer nanocomposites through the rheological study on polymer-grafted nanoparticles », *Polymer*, vol. 90, pp. 264–275, 2016.
- [64] H. Gojzewski, M. Sadej, E. Andrzejewska, M. Kokowska, « Nanoscale Young's modulus and surface morphology in photocurable polyacrylate/nanosilica composites », *European Polymer Journal*, vol. 88, pp. 205–220, 2017.
- [65] Y. Joliff, L. Belec, M. B. Heman, J. F. Chailan, « Experimental, analytical and numerical study of water diffusion in unidirectional composite materials-Interphase impact », *Computational Materials Science*, vol. 64, pp. 141–145, 2012.
- [66] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis, « Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites », *Chemistry of Materials*, vol. 8, no. 11, pp. 2628–2635, 1996.
- [67] E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, and E. Manias, « Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes », *Polymers in Confined Environments*, vol. 138, pp. 107–147, 1999.
- [68] H. Münstedt, « Rheological and Morphological Properties of Dispersed Polymeric Materials: Filled Polymers and Polymers Blend », *Hanser*, 1st ed., Cincinnati, 2017.

- [69] T. Domenech, E. Peuvrel-disdier, and B. Vergnes, « The importance of specific mechanical energy during twin screw extrusion of organoclay based polypropylene nanocomposites », *Composites Science and Technology*, vol. 75, pp. 7–14, 2013.
- [70] P. Cassagnau, « Linear viscoelasticity and dynamics of suspensions and molten polymers filled with nanoparticles of different aspect ratios », *Polymer*, vol. 54, pp. 4762–4775, 2013.
- [71] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, « Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix », *Polymer*, vol. 46, pp. 3462–3471, 2005.
- [72] A. Golbang, M. H. N. Famili, M.M.M. Shirvan, « A method for quantitative characterization of agglomeration degree in nanocomposites », *Composites Science and Technology*, vol. 145, pp. 181–186, 2017.

CHAPITRE II

Matériaux utilisés et techniques expérimentales

Chapitre II:

Matériaux utilisés et techniques expérimentales

II-1. Objectif

Le but de ce travail est l'élaboration et la caractérisation des composites de polyéthylène basse densité/ fibres d'acétate de cellulose (PEBD/AC) avec différentes teneurs en fibres (5,15 et 30 pcr).

Le manque de compatibilité entre les fibres de nature hydrophiles et la matrice de nature hydrophobe engendre une mauvaise dispersion des fibres donnant ainsi un matériau hétérogène dont les propriétés mécaniques globales sont médiocres. Afin d'améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice, des agents de couplage (polyéthylène greffé anhydride maléique et de l'huile de moteur usée) ainsi qu'un prétraitement (avec un ester montanique) des fibres ont été utilisés.

Nous avons étudié l'évolution des propriétés structurales, mécaniques, thermiques et morphologiques des composites PEBD/AC en fonction du taux de fibres et de la nature du traitement employé.

II.2. Matériaux utilisés

II.2.1. La matrice

Le PEBD utilisé lors de cette étude est ALCUDIA® 2202F produit par la firme REPSOL. Il est caractérisé par les propriétés suivantes :

Tableau II- 1 : Caractéristiques générales du PEBD utilisé.

Propriétés	Résultats
Indice de fluidité (g/10 min)	0,25
Densité	0,92
Température de fusion (°C)	De 190 à 220
Forme	Granulés translucides

II.2.2. Les fibres AC

Les fibres AC utilisées dans ce travail sont fabriquées par la firme SOLVAY sous le nom commercial ACETOW. Les propriétés de ces dernières sont résumées dans le tableau II-2

Tableau II- 2 : Caractéristiques générales des fibres AC utilisés

Propriétés	Résultats
Forme de la section	Y
Diamètre moyen (μm)	25
Denier par fibre	$3 \pm 0,2$
Degré de substitution	2,45

II.2.3. Les agents de couplage et les produits chimiques

Les propriétés des différents agents de couplage sont résumées dans le tableau II-3

Tableau II- 3 : Caractéristiques générales des différents agents de couplage et produits chimiques utilisés.

Nature chimique	Nom commercial	Firme	Propriétés	Résultats
Polyéthylène greffé anhydride maléique	FUSABOND M603	DuPont	Indice de fluidité (g/10 min)	25
			Densité	0,94
			Forme	Granulés blancs
Acide montanique	WARADUR S	VOELPKER	Longueur de chaîne	C28-C32
			Densité	1
			Forme	Poudre jaunâtre
L'huile moteur usée provenant de moteurs à essence et diesel a été obtenue auprès d'une station-service automobile locale.				
Ethanol		Biochem-Chemopharma	Formule chimique	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
			Masse molaire (g/mol)	46,07
			Densité à 20°C	0,866

II.3. Elaboration de composites PEBD/AC

Notre technique expérimentale est subdivisée en deux parties :

Partie A: Préparation et traitement des fibres ;

Partie B: Préparation des composites et leurs caractérisations.

II.3.1. Préparation des fibres

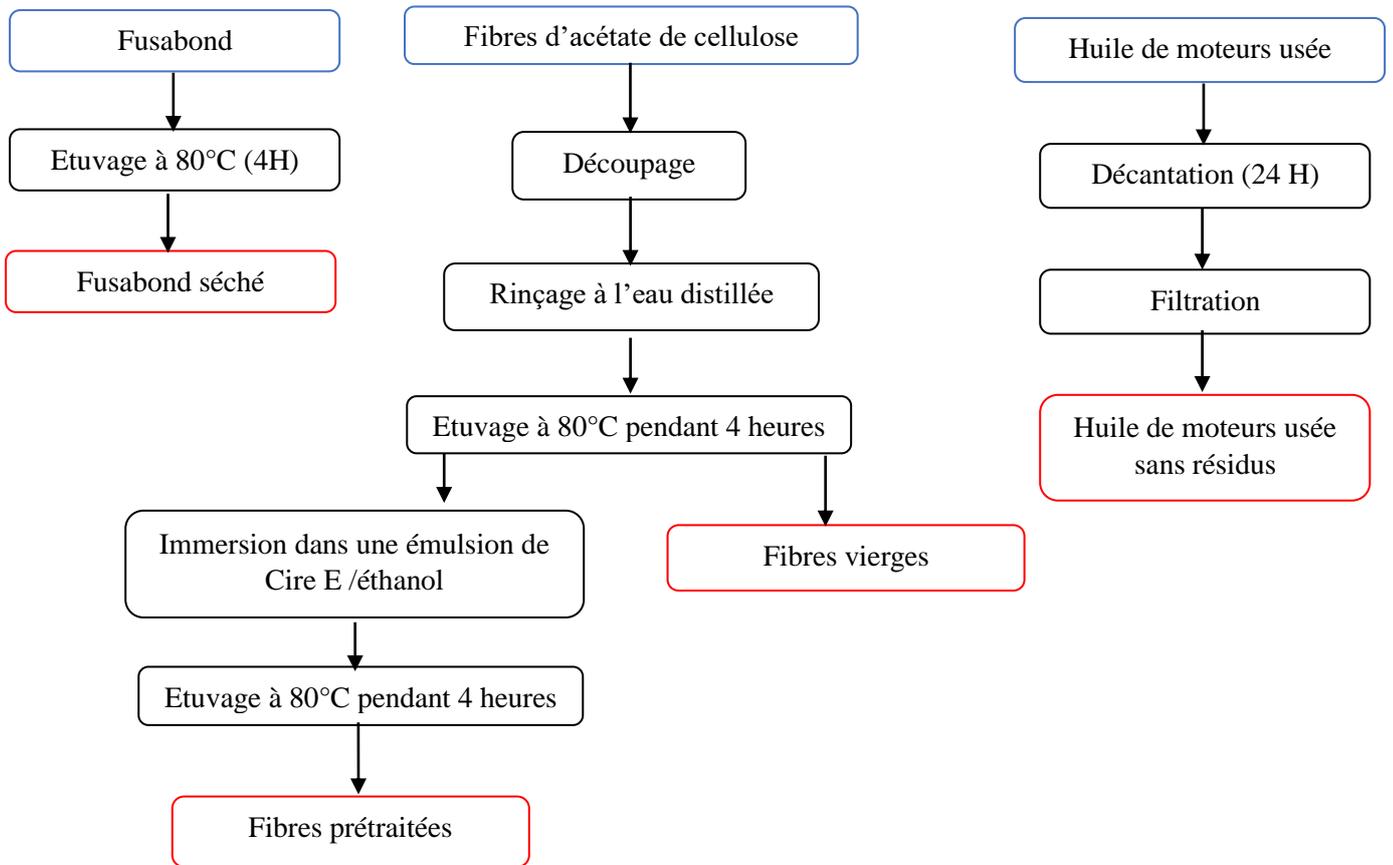
Les fibres de CA ont été initialement coupées aux longueurs moyennes de 2 mm à l'aide de ciseaux. Par la suite, les fibres ont été rincés plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchées dans une étuve à 80°C pendant 4 heures.

Une partie des fibres séchées a été immergée progressivement dans une émulsion de cire E sous agitation mécanique, puis séchées à 80 °C pendant 4 heures (figure II-1). Cette émulsion a été préparée en dissolvant la cire E (3 % du poids des fibres) dans de l'éthanol à 80 °C sous agitation continue.

II.3.2. Préparation des composites :

Les fibres d'acétate de cellulose séchées ont été mélangées au PEBD dans un plastographe de type Brabender pendant 10 minutes à une vitesse de 60 tr/min et à une température de 160 °C pour tous les composites contenant des fibres d'acétate de cellulose à trois concentrations : 5, 15 et 30 pcr. Quatre groupes ont été constitués en fonction du type de traitement.

Le premier groupe de composites contenant des fibres AC non-traitées a été conservé comme composite de contrôle, tandis que le deuxième groupe a été obtenu en utilisant des fibres prétraitées avec la cire E. Le troisième groupe comportait de l'huile de moteur usée, après avoir subi une décantation pendant 24 heures suivie d'une filtration, à hauteur de 10 % du poids des fibres. Pour le dernier groupe, le Fusabond a été ajouté à hauteur de 3 % du poids final du composite après avoir été étuvé pendant 4 heures à 80°C (figure II-2 et tableau II-4).

II.3.3. Organigrammes**Figure II- 1 :** Plan de travail expérimental, partie A

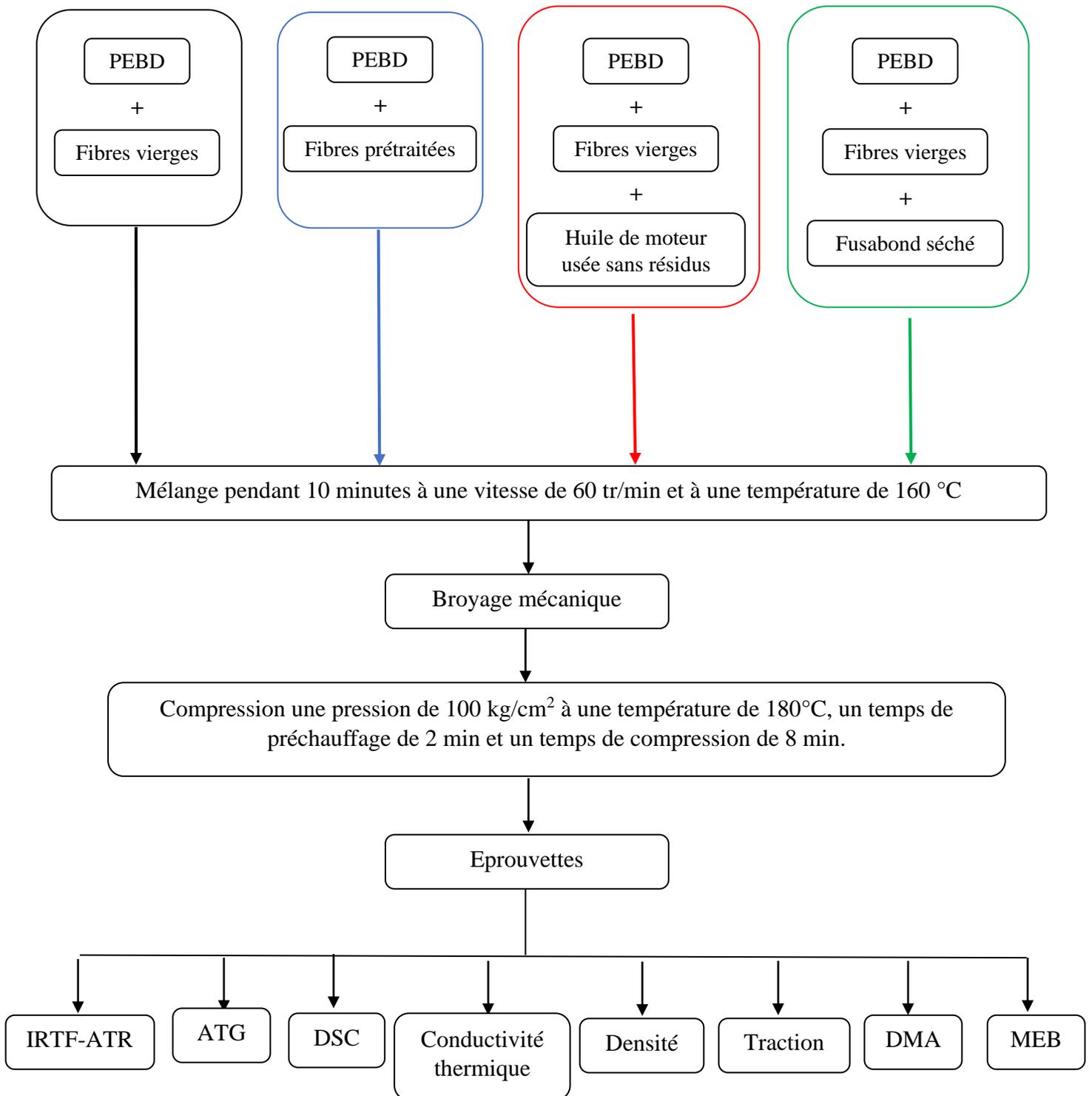
**Figure II- 2** : Plan de travail expérimental, partie B

Tableau II- 4 : Composition des formulations PEBD/fibres AC

Groupe	Formulation	CA (pcr)	PEBD (pcr)	Traitement/Agent de couplage			
1	PEBD/5AC	5	100	Aucun traitement			
	PEBD/15AC	15					
	PEBD/30AC	30					
2	PEBD/5AC/E	5		100	Cire E 3 % du poids des fibres		
	PEBD/15AC/E	15					
	PEBD/30AC/E	30					
3	PEBD/5AC/HM	5			100	Huile de moteur usée 10 % du poids des fibres	
	PEBD/15AC/HM	15					
	PEBD/30AC/HM	30					
4	PEBD/5AC/FSB	5				100	Fusabond M603 3 % du poids final du composite
	PEBD/15AC/FSB	15					
	PEBD/30AC/FSB	30					

II.3.4. Préparation des éprouvettes

A partir des différents composites à fibres traitées et non traitées, des éprouvettes et des films ont été fabriqués à l'aide d'une presse hydraulique de marque " Carver- Model 3856CE ", sous une pression de 100 kg/cm² à une température de 180°C, un temps de préchauffage de 2 min et un temps de compression de 8 min.

II.4. Techniques expérimentales de caractérisation

II.4.1. Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflexion totale atténuée (IRTF-ATR)

Les spectres infrarouges en mode réflexion totale atténuée (IRTF-ATR) ont été acquis à l'aide d'un appareil Perkin Elmer FTIR Frontier avec un cristal de germanium en mode ATR. Les spectres de l'échantillon consistaient en une moyenne de 32 balayages, allant de 650 à 4000 cm^{-1} . Pour améliorer la reproductibilité, une force de contact constante entre l'échantillon et le cristal a été maintenue.

II.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui permet la mesure de la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte de masse lorsque le matériau se décompose [1].

L'appareil utilisé dans ce travail est un analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer TGA 4000 couplé à un spectromètre Perkin Elmer FTIR Frontier sous un flux d'azote gazeux de 20 ml/min entre 30 et 600° C avec une vitesse de chauffe de 5° C/min.

II.4.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle permet de mesurer les quantités d'énergie mises en jeu lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse, ...) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation, ...).

L'analyse des propriétés thermiques a été effectuée sur un calorimètre Perkin Elmer Diamond. Des échantillons pesant environ 10 mg ont été encapsulés dans une capsule en aluminium, puis chauffés sous un flux d'azote gazeux (20 ml/min) dans une plage de température comprise entre 50 et 200° C avec une vitesse de refroidissement/chauffe de 10°C/min.

A partir des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température, il a été possible de déterminer les températures de fusion des différentes formulations T_c et d'évaluer les enthalpies de fusion ΔH_f pour le calcul de la cristallinité χ_c à partir de l'équation suivante :

$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \right) \times \left(\frac{100}{w} \right) \dots \dots \dots \text{(equation II-1)}$$

Où ΔH_m est l'enthalpie de fusion déterminée expérimentalement, ΔH_m^0 est l'enthalpie de fusion d'une matrice PE 100% cristalline et est égale à 285 J.g^{-1} et w est la fraction de poids de la matrice dans le composite [2].

II.4.4. Essai de traction

Les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine d'essai universelle Zwick/Roell Z100. Les éprouvettes ont été découpées dans un film d'une épaisseur de 0,5 mm conformément aux normes ASTM D638. Les éprouvettes standard de type IV en forme d'haltère non conditionnées ont été testées à température ambiante à une vitesse de déplacement de 5 mm/min. Les caractéristiques en traction, notamment, la contrainte à la rupture σ_r et la déformation à la rupture ε_r ont été évaluées à partir des courbes contraintes/allongement obtenues.

Le module d'élasticité s'exprime comme suit:

$$E = \sigma/\varepsilon \text{ (N/m}^2\text{)} \dots \dots \dots \text{(équation II-2)}$$

E : Module d'élasticité (MPa) ;

σ : Contrainte (N/m^2) ;

ε : Déformation à la rupture (%) ;

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

$$\sigma_r = F/S \text{ (N/m}^2\text{)} \dots\dots\dots \text{(équation II-3)}$$

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

S : Section initiale (m²).

La déformation à la rupture est indiquée en pourcentage sous la forme suivante:

$$\varepsilon_r = \Delta l/l_0 \text{ (\%)} \dots\dots\dots \text{(équation II-4)}$$

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

l_0 : Longueur initiale de l'éprouvette (mm);

l : Longueur finale de l'éprouvette (mm) [3]

II.4.5. Conductivité thermique

Les échanges de chaleur s'effectuent en général par conduction, convection et rayonnement. Par la conduction, la transmission de chaleur de particule à particule dans les corps solides, liquides ou gazeux sans déplacement global de la matière.

Conductivité thermique: Elle quantifie le caractère d'un matériau à conduire ou pas la chaleur. Elle s'exprime par W/m.K. L'aptitude à transmettre la chaleur (Loi de Fourier) [4]:

$$P = -\lambda \cdot S \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \dots\dots\dots \text{(équation II-5)}$$

P : Puissance de chauffe (W) ;

λ : Conductivité thermique (W/m.K) ;

S : Surface (m²) ;

$\Delta T/ \Delta x$: Gradient de température (K/m).

Mécanismes de conduction de chaleur

Dans les solides la chaleur est transportée par la vibration des ondes de réseau (phonons) et par les électrons libres. La conductivité thermique est :

$$\lambda = \lambda_p + \lambda_e \dots\dots\dots \text{(équation II-6)}$$

λ_p : Mouvement des phonons de la région de haute température à la région de basse température dans un corps sous l'effet d'un gradient de température ;

λ_e : Les électrons libres ou conducteurs d'une région chaude se voient leur énergie cinétique augmenté, ils migrent vers les régions froides [5].

- Pour les matériaux conducteurs: béton $0,6 < \lambda < 5$;
- Briques Isolants : $0,2 < \lambda < 0,6$;
- Bons isolants: bois, laine minérale $\lambda < 0,2$;
- Air immobile: $\lambda = 0,024$;
- Pour les polymères $\lambda_p \gg \lambda_e$: $\lambda \approx 0,3$ W/m.K.

Les mesures de la conductivité se font par différentes méthodes :

- La plaque chaude gardée ;
- La méthode du fil chaud ;
- La méthode du hot disk.

La méthode du Hot Disk

La méthode est basée sur l'utilisation d'un capteur plan transitoire. La conductivité thermique est mesurée dans la gamme de température ambiante à 180 °C maximum. La précision de mesure est de l'ordre de 5 %.

L'analyseur des constantes thermiques Hot Disk est l'instrument robuste idéal pour analyser et mesurer la conductivité thermique des matériaux de construction, des matériaux isolants et de tout autre type d'échantillons de grandes dimensions [4].

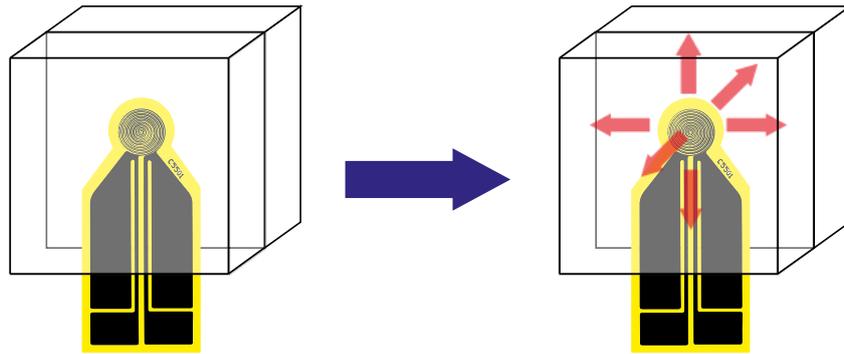


Figure II- 3: Principe de mesure de la conductivité thermique par Hot Disk .

La sonde est placée entre deux morceaux plans de l'échantillon à caractériser. Les sondes sont déclinées en plusieurs diamètres et permettent de caractériser des échantillons de toute taille.

L'étude thermo-physique a été réalisée conformément à la norme ISO 22007-2 [6] sur le Hot Disk à source plane transitoire (TPS 2500S) équipée d'un logiciel approprié, à température ambiante et pression atmosphérique. La dimension de l'éprouvette était de 40×40 mm² et l'épaisseur est comprise entre 2 et 3 mm. Les puissances de chauffage étaient de 35 mW pendant une durée de mesure de 10 secondes. Deux échantillons identiques ont été utilisés pour chaque mesure ; un au-dessus du capteur et un autre sous le capteur. Le logiciel a rapporté les propriétés thermiques moyennes des deux échantillons. La conductivité thermique, la diffusivité thermique et la chaleur spécifique ont été mesurées simultanément. La conductivité thermique peut également être calculée en utilisant le modèle de

Bruggman [5, 7, 8]:

$$\frac{(\lambda_c - \lambda_f)(\lambda_m)^{1/3}}{(\lambda_m - \lambda_f)(\lambda_c)^{1/3}} = (1 - \nu) \dots \dots \dots (\text{équation II-7})$$

Où :

λ_f : Conductivité thermique de la fibre;

λ_m : Conductivité thermique de la matrice;

λ_c : Conductivité thermique efficace du composite;

ν : Fraction massique de la charge dans le composite

II.4.6. Détermination de la densité des composites

Les mesures de la densité (d) ont été effectuées, sur des échantillons de composites, en utilisant un appareil balance du type Ohaus, exprimée par :

$$d_{\text{échantillon}} = \frac{w_a \cdot \rho_{\text{liq}}}{w_a - w_{\text{liq}}} + 0,0012 \dots \dots \dots \text{(équation II-8) [9, 10]}$$

Avec

ρ_{liq} : masse volumique du liquide d'immersion exprimée en g/cm^3 (nous avons utilisé de l'éthanol avec $\rho_{\text{liq}} = 0,866 \text{ g/cm}^3$)

w_a : poids en grammes de l'échantillon à l'air

w_{liq} : valeur absolue de la poussée hydrostatique, exprimé en g

0,0012 g/cm^3 = masse volumique de l'air dans les conditions normales

II.4.7. Analyse mécanique dynamique DMA

Un analyseur thermique mécanique dynamique Discovery HR-2 de TA instrument a été utilisé pour mesurer les caractéristiques viscoélastiques d'échantillons rectangulaires de dimensions (50x10x2) mm^3 . Les spectres DMA donnant les variations des modules de conservation et de perte, respectivement, G' et G'' et le facteur de perte $\tan \delta$, ont été enregistrés en mode cisaillement avec une contrainte dynamique de 0,2 % et une fréquence de 1 Hz sur une large plage de température (25-130°C) à une vitesse de chauffage contrôlée de 3°C/min.

II.4.8. Microscopie électronique à balayage MEB

Un microscope électronique à balayage JEOL JSM-6301F a été utilisé pour observer la morphologie des composites à une tension d'accélération de 20 kV. Les échantillons ont été plongés dans de l'azote liquide pour une certaine période puis ont été immédiatement

fracturés. Les sections transversales des échantillons ont été ensuite métallisées par un revêtement consistant en une mince couche d'or conductrice par pulvérisation cathodique automatique.

Références bibliographiques

- [1] A. Sbiai, « Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres », *Thèse de doctorat*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2011.
- [2] C.T.B. Paula, R.C. Rebelo, J. Coelho, et al. «The impact of the introduction of hydrolyzed cellulose on the thermal and mechanical properties of LDPE composites», *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 77, no.6, pp.1095–1106, 2019.
- [3] S. Bouhank « Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne : Formulations et caractérisations », *Thèse de doctorat*, Université Ferhat ABBAS – Sétif 1, Algérie, 2017.
- [4] Y. HE, « Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 1. Theoretical considerations », *Thermochimica Acta*, vol. 436, no. 1, pp. 122-129, 2005.
- [5] A. SRIDEVIREDDY et K. R. RAO, « A PC-based technique to measure the thermal conductivity of solid materials », *Sensors and Transducers Journal*, vol. 100, no. 1, pp. 65-71, 2009.
- [6] ISO. « Plastics — Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity - Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method », ISO 22007-2: 2008, Première Edition, Genève, Suisse, pp. 1-24, 2008.
- [7] L. Ma, R. Srivastava, D. Barpanda, T. Fowler, T. Theophanous et N. Verghese, «An inverse approach to characterize anisotropic thermal conductivities of a dry fibrous preform composite », *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 32, no. 24, pp. 1916-1927, 2013.
- [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, Algérie, 2018.
- [9] M. Chieruzzi, A. Miliozzi and J. Kenny, « Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites», *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol.45, pp.44-48 ,2013.
- [10] W. Dehas « Elaboration et caractérisation de composites à base de résines insaturées et de renforts d'origine minérales et organiques », *Thèse de doctorat*, Université Ferhat ABBAS –Sétif 1, Algérie, 2018.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Chapitre III

Caractérisations des composites PEBD/fibres AC

Partie 1 : caractérisation des matières premières

III.1. Caractérisation par analyse IRTF-ATR

Le but de cette première partie est de caractériser les différents agents utilisés dans cette étude afin de mettre en évidence les différentes interactions possibles entre ces derniers. Pour cela, nous allons mettre en évidence la nature chimique de chaque entité grâce à la spectroscopie infrarouge.

Le spectre IRTF de la fibre AC vierge est représenté par la figure III-1. On y remarque un pic à 3498 cm^{-1} qui est attribué aux vibrations d'élongation de la liaison hydrogène intra et intermoléculaire des groupements hydroxyles (O-H), tandis que les pics à 2941 et à 2885 cm^{-1} sont attribués à aux vibrations d'élongation asymétrique des groupes saturés alpha méthyle et méthylène, respectivement [1-3]. Les pics intenses à 1737 et 1161 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation de C=O et C-C-O des esters carboxyliques saturés, respectivement [4]. La bande à 1431 cm^{-1} est associée aux déformations symétriques des groupes méthylène.

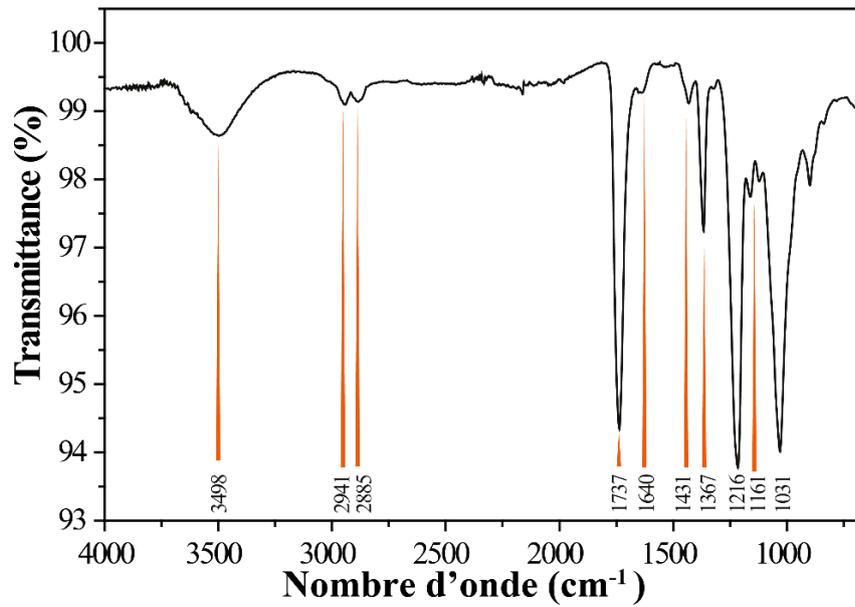


Figure III- 1 : Spectre IRTF des fibres d'acétate de cellulose vierge.

La déformation symétrique de C-CH₃ est responsable du pic d'absorption à 1367 cm⁻¹. Le pic à 1216 cm⁻¹ est dû à l'élongation asymétrique du groupe carboxylate, tandis que le pic à 1031 cm⁻¹ est dû à l'élongation asymétrique de C-O-C du cycle pyranose [5].

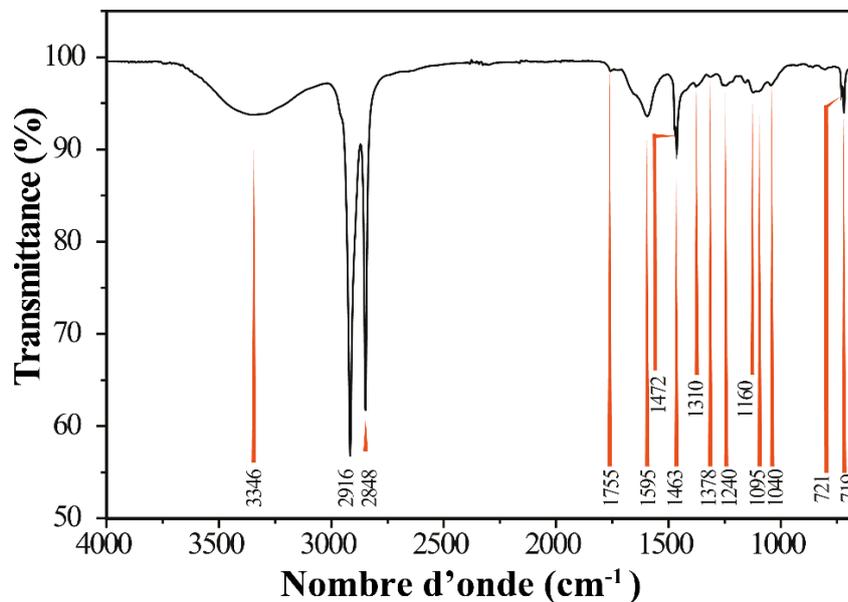


Figure III- 2 : spectre IRTF du PEBD vierge.

Malgré la présence des pics caractéristiques du PEBD dans la figure III-2 aux nombres d'ondes 2916, 2848, 1472 et 1463, 1378, 1310, 721 et 719 cm^{-1} , d'autres pics révèlent la présence d'un autre composant dans la matrice. En effet, des études antérieures [6,7] ont démontré que d'autres polymères pouvaient être présents en petites quantités dans certains grades de PEBD, comme l'éthylène-acétate de vinyle. Dans ce cas, les pics à 1240 et à 1755 cm^{-1} correspondant respectivement aux élongations de C=O et de C-O pourraient être liés au groupe acétate de l'éthylène-acétate de vinyle.

La présence d'additifs inorganiques est confirmée par de larges pics d'absorption allant de 1000 à 1200 cm^{-1} . La présence de stabilisateurs de lumière à base d'amine se traduit par un pic d'absorption situé à 1595 cm^{-1} [8].

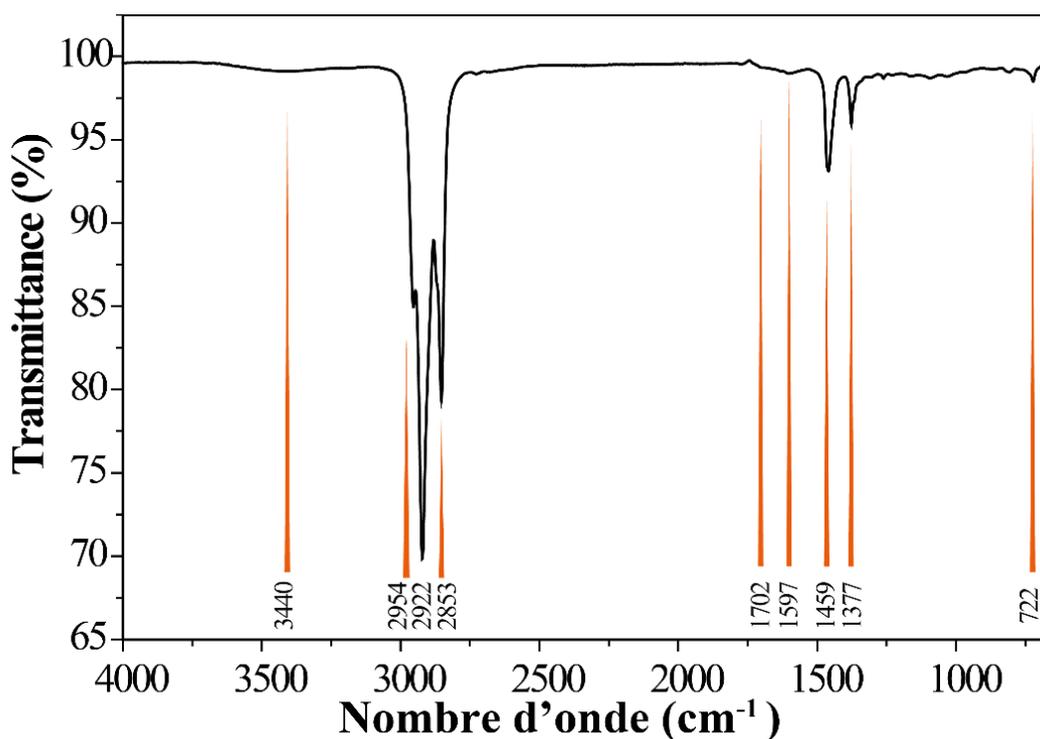


Figure III- 3 : spectre IRTF de l'huile de moteur usée (HM)

Les études spectroscopiques infrarouges (Figure III-3) ont permis d'identifier les groupes fonctionnels présents dans l'huile moteur usée afin de proposer un mécanisme

plausible pour le couplage des éléments non polaires (matrice PEBD) et polaires (fibres d'acétate de cellulose) dans la formulation du composite.

Les vibrations moléculaires typiques associées à l'élongation asymétrique du groupement C-H à 2922 cm^{-1} et symétrique à 2853 cm^{-1} du groupe CH_2 avec les vibrations de déformation correspondantes à 1459 cm^{-1} et à 1377 cm^{-1} avec une forte intensité indiquent la présence de groupes alkyle à longue chaîne dans l'huile de moteur utilisée. L'élongation du groupement O-H située dans la bande $3667\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ ainsi que l'étirement de $\text{C}=\text{O}$ à 1603 cm^{-1} indiquent la présence d'un groupe ester [9].

Cette propriété amphiphile confère à l'huile moteur utilisée la fonctionnalité d'interagir chimiquement avec les groupes polaires de l'acétate de cellulose et la matrice PEBD non polaire, ce qui crée une forte interface dans le composite (couplage).

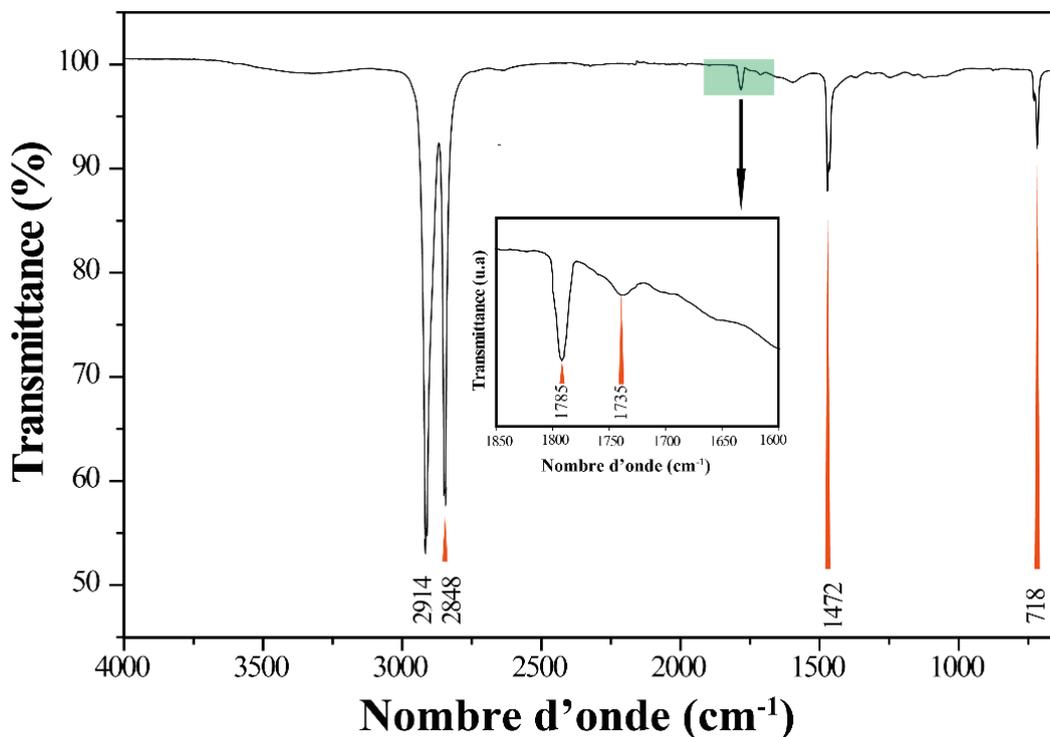


Figure III- 4 : spectre IRTF du Fusabond M603

Deux bandes d'absorption très fortes sont observées à 2848 et 2914 cm^{-1} et qui sont attribuées aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques du groupement CH_2 respectivement tandis que les pics à 1472 et 718 cm^{-1} sont attribués à la déformation et aux vibrations squelettiques du groupe CH_2 [10]. Outre, le fusabond présente deux pics d'absorption à 1735 et 1783 cm^{-1} et ont été attribués à l'étirement asymétrique et symétrique, respectivement, de la liaison carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) de l'anhydride greffé tandis que la bande observée à 718 cm^{-1} a été attribuée à la rotation des liaisons $-\text{CH}_2$ dans le PEBD [11].

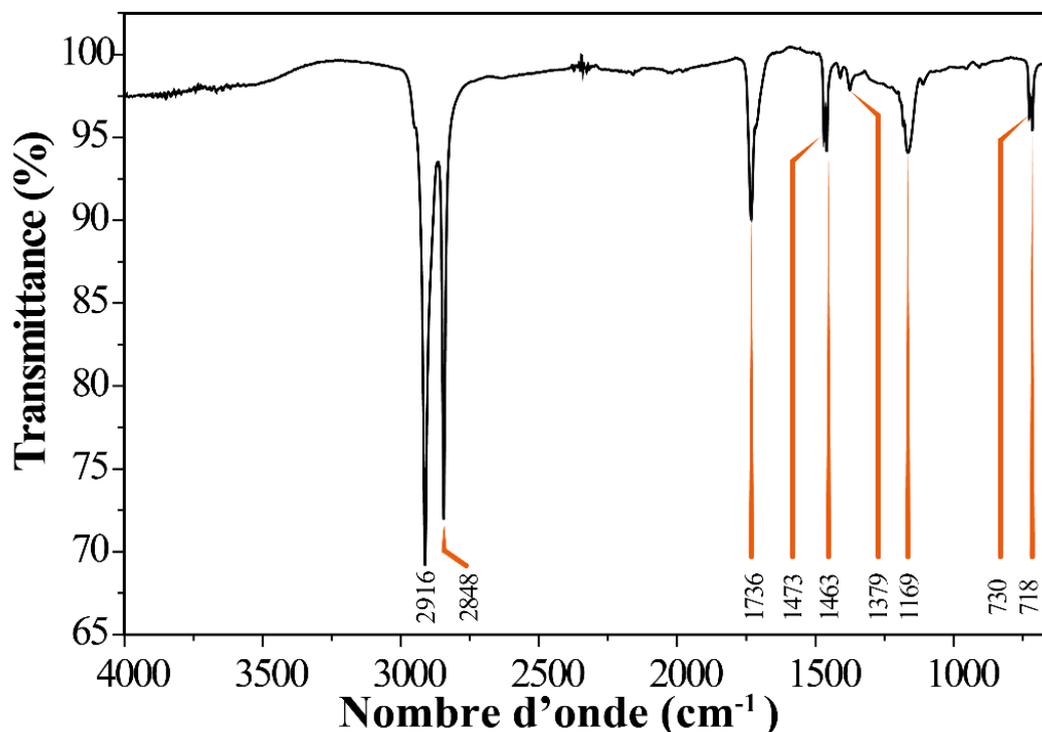


Figure III- 5 : spectre IRTF du E wax

Le spectre IRTF de la cire E est représenté par la figure III-5. Les bandes à 2916 et 2848 cm^{-1} et à 1473 et 1463 cm^{-1} sont reliées aux vibrations asymétriques et symétriques d'élongation et de déformation dans le plan des groupes méthylène (CH_2) respectivement ainsi que le doublet apparaissant à 730 et 718 cm^{-1} (pour $-(\text{CH}_2)_n$, avec $n \geq 4$) [12], sont caractéristiques des longues chaînes aliphatiques et suggèrent la présence d'esters et d'alcanes

à longue chaîne dans les cires d'acides gras, [13,14]. A 1379 cm^{-1} une bande avec une faible intensité indique la présence de groupes alkyle à longue chaîne. Ces caractéristiques sont propres aux acides à longue chaîne. La bande à 1736 cm^{-1} attribuée au carbonyle (C=O) et celle à 1169 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'étirement C-O-C sont indicatives des composants esters de la cire E [15, 16].

Partie 2 : caractérisation des composites PEBD/fibre AC

III.1. Caractérisation des composites PEBD/fibres AC par analyse IRTF-ATR

a- Effet de la teneur des fibres AC

La figure III-6 montre l'effet de l'augmentation de la teneur en acétate de cellulose dans le composite PEBD/AC. Les résultats prouvent la présence d'acétate de cellulose à la surface de la matrice polymère.

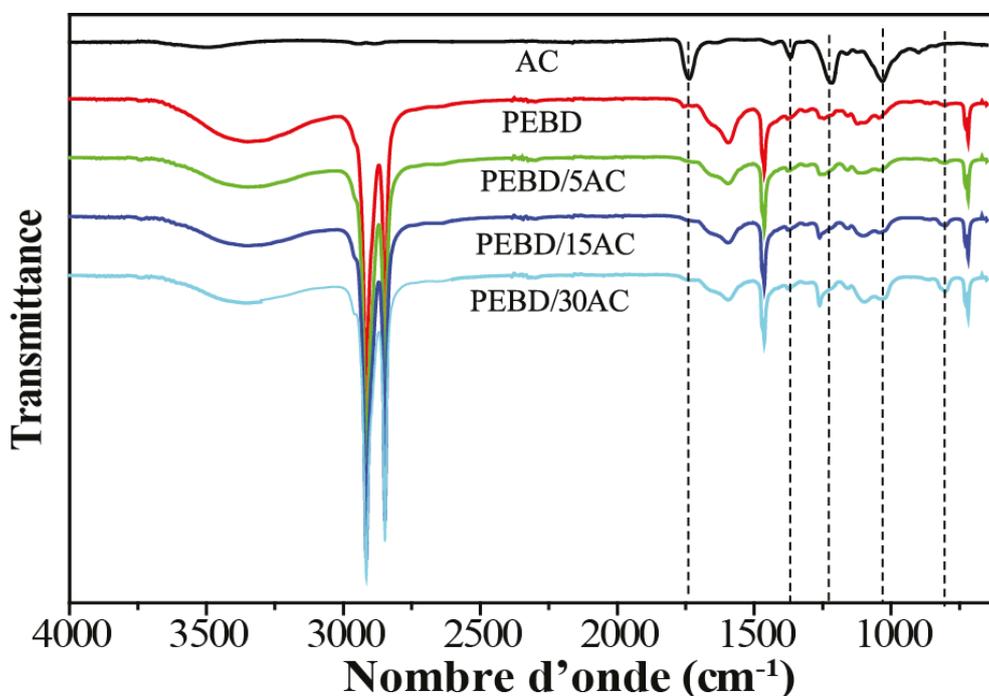


Figure III- 6 : Spectres IRTF du PEBD vierge, des fibres AC vierges et du composite PEBD/ AC avec différentes teneurs en fibres.

Pour l'échantillon PEBD/5AC, il y a peu de preuves de la présence d'acétate de cellulose à la surface des composites puisque les spectres sont similaires à ceux du PEBD vierge. Les spectres pour les deux autres teneurs (15 et 30 pcr) montrent des pics plus clairs et de meilleure qualité des vibrations distinctives de l'acétate de cellulose. Les pics caractéristiques de l'acétate de cellulose, tels que les bandes à 1028 cm^{-1} provenant de l'élongation de C-O et de C-C deviennent progressivement plus évidents avec l'augmentation de la teneur en acétate de cellulose [17].

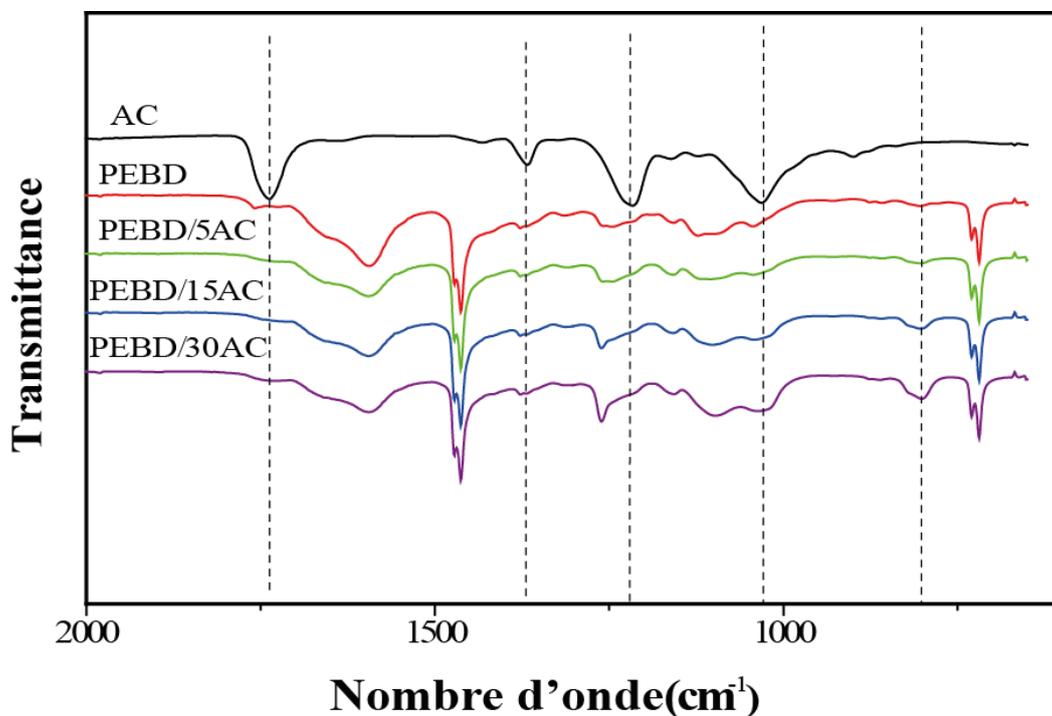


Figure III- 7 : Agrandissement des spectres IRTF du PEBD vierge, des fibres AC vierges et du composite PEBD/ AC avec différentes teneurs en fibres dans la zone entre 2000 et 600 cm^{-1} .

De même, le pic à 1218 cm^{-1} , correspondant à la vibration du groupe acétyle (C = O), augmente également et se déplace vers des nombres d'ondes plus élevés. Ce déplacement suggère que des interactions se produisent entre le PEBD et les fibres AC (Figure III-7) [18].

L'apparition d'un nouveau pic dans la région de 800 cm^{-1} peut être mise en relation avec les bandes des spectres de l'acétate de cellulose orienté et cristallisé [1].

b- Effet des traitements :

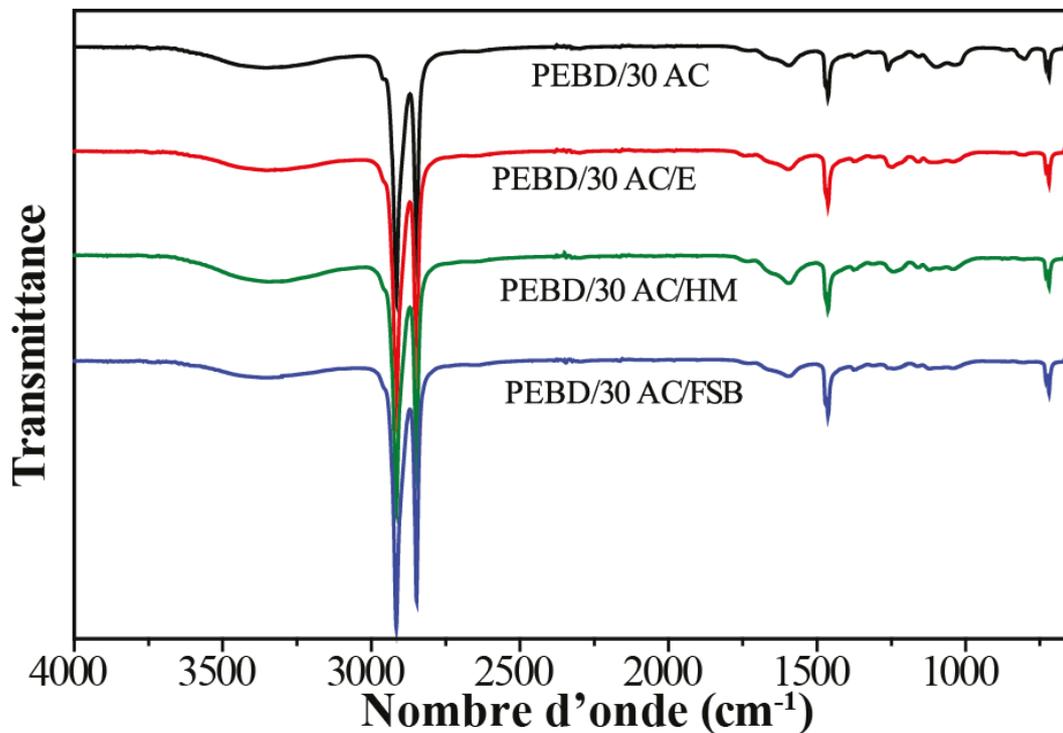


Figure III- 8 : Spectres IRTF du composite PEBD/AC : non traité et échantillons avec différents types de traitement avec une teneur en fibres de 30 pcr.

D'après la figure III-8, aucun changement majeur n'apparaît pour l'échantillon avec différents types de traitement dans la région entre 4000 et 1500 cm^{-1} . Cependant, les pics dans la région entre 1350 et 750 cm^{-1} révèlent la diminution des intensités des vibrations des anneaux pyranose et du groupe acétyle situées à 1030 et 1260 cm^{-1} , en plus de la diminution de l'intensité du pic du groupe OH à 1096 cm^{-1} , ce qui indique que l'AC a réagi pour les trois types de traitement (figure III-9).

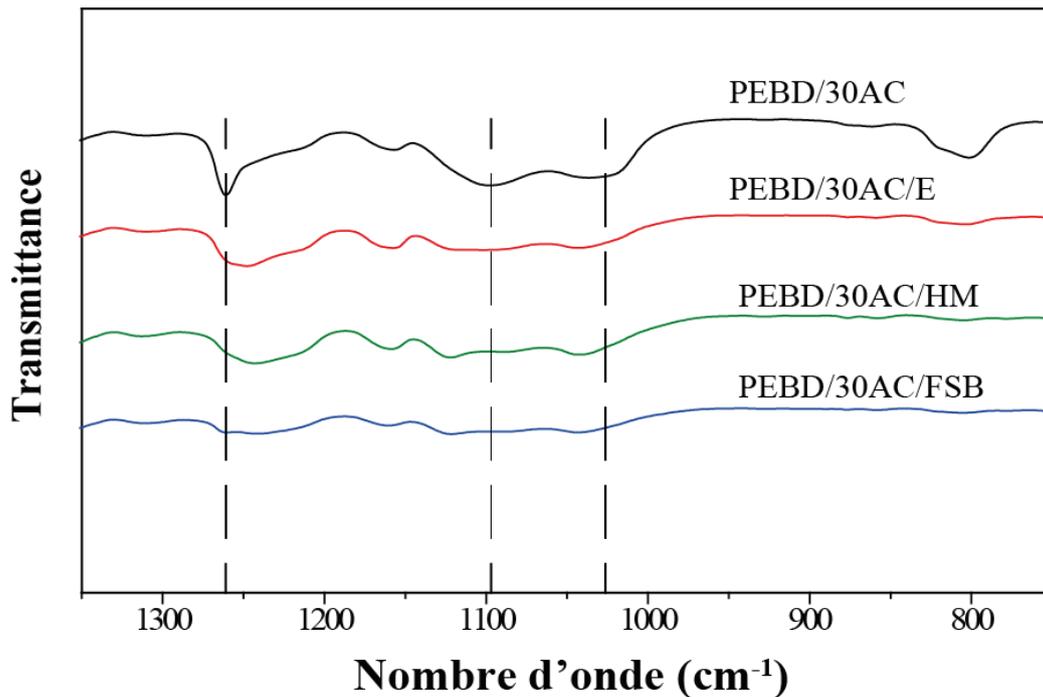


Figure III- 9 : Agrandissement des spectres IRTF du composite PEBD/AC : non traité et échantillons avec différents types de traitement avec une teneur en fibres de 30 pcr dans la zone entre 1350 et 750 cm^{-1} .

III.2. Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour étudier les propriétés thermiques des composites non traités et traités ainsi que de déterminer l'impact de l'ajout de fibres au polymère sur la stabilité thermique des composites pendant leur mis en œuvre. Cette caractérisation a permis de déterminer la température maximale à laquelle ce composite pouvait être soumis, ainsi que d'étudier l'effet de la teneur en fibres dans la matrice et les différents types de traitement des composites. [17,2].

a- Effet de la teneur des fibres AC :

La figure III-10 présente les courbes ATG du PEBD vierge, du AC vierge et des composites PEBD/AC avec une teneur en fibres de 5, 15 et 30 pcr.

Le PEBD vierge a montré un processus de décomposition en une étape qui commence à 392°C avec une perte de masse de 99,34% et est attribué à la scission thermique des chaînes macromoléculaires du PEBD (tableau III-1) [3]. D'autre part, le AC vierge a montré une dégradation en deux étapes :

- Dans la première étape, qui se produit entre 30 et 100 °C, et selon un travail précédent rapporté dans la littérature, cette perte de poids est due à la vaporisation de l'eau physisorbée contenue dans les fibres [4].
- Les maximas de dégradation thermique dans la deuxième étape de la perte de masse pour les fibres vierges ont été trouvés à environ 311 °C en raison de la rupture des liaisons chimiques à l'intérieur de l'acétate de cellulose [19].

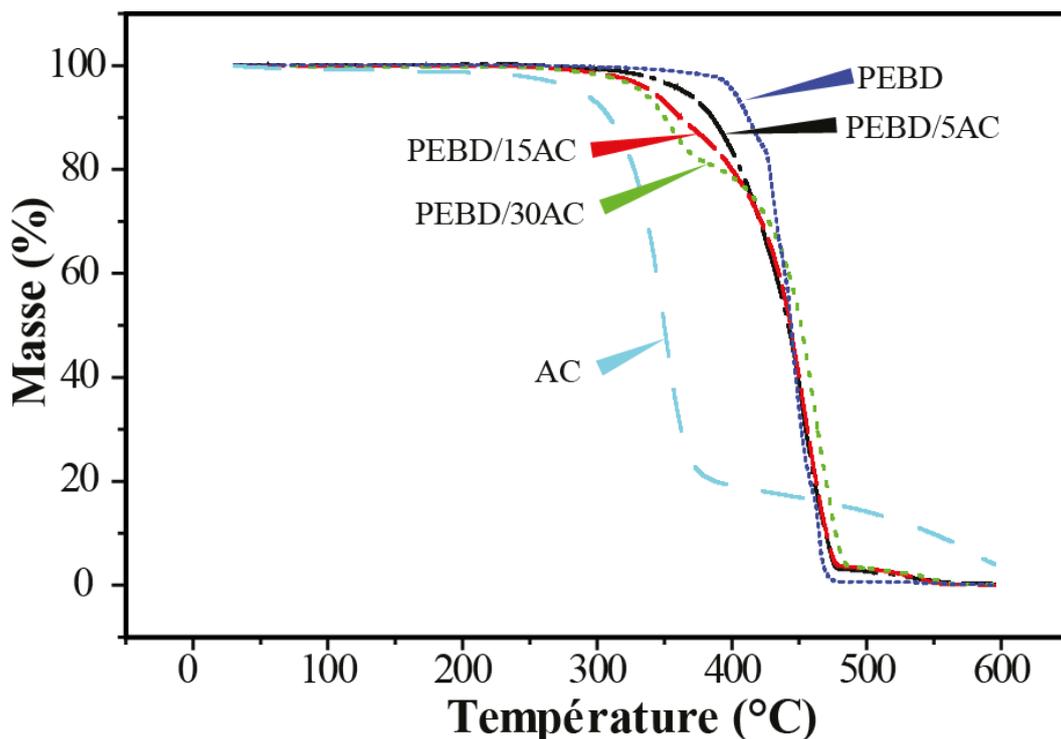


Figure III- 10 : Thermogrammes ATG pour le PEBD vierge, les fibres de AC vierge et les composites PEBD/AC non traités avec différentes teneurs en fibres.

L'ajout de fibres a donné lieu à un composite présentant un processus de décomposition en deux étapes et une stabilité thermique intermédiaire entre celle de la fibre et celle de la matrice. La première étape comprend la décomposition de la fibre avec une augmentation considérable de sa stabilité thermique, tandis que la deuxième étape comprend la décomposition de la matrice. Ces résultats indiquent une bonne adhésion entre les fibres AC et la matrice PEBD, qui est assurée par la fraction de l'EVA présente dans la matrice PEBD, ce qui a été confirmé précédemment par l'analyse IRTF du PEBD vierge employé dans cette étude [2].

Une autre explication pourrait être liée à la présence de liaisons hydrogène qui confèrent une plus grande stabilité à l'AC en assurant une distribution homogène de l'énergie thermique [20]. On note également que l'ajout de l'AC empêche les composites PEBD/AC de se dégrader complètement à 500 °C. Cela pourrait être attribué au fait que lorsque la teneur en fibres augmente, la teneur en cendres peut aider à éviter une décomposition complète. En outre, on observe que la teneur en résidus augmente proportionnellement avec la teneur en AC dans le composite PEBD/AC, avec un effet mineur sur la résistance thermique du composite [20, 17].

Tableau III- 1 : Températures de décomposition et perte de masse pour le PEBD vierge, du AC vierge et des composites PEBD/AC.

Echantillon	$T_d^1(°C)$	$T_d^2(°C)$	Température à 50% de perte de masse (°C)	Résidu à 500°C (%)
PEBD	392	-	444	0,66
AC	311,6	-	350	14,16
PEBD/5AC	371,5	-	442	2,70
PEBD/15AC	327,5	406	443,5	3,18
PEBD/30AC	328	426	451	3,27
PEBD/5AC/E	379	-	448,18	1,70
PEBD/15AC/E	335,18	427,32	444,31	2,92
PEBD /30AC/E	334,5	426	451,51	3,06
PEBD /5AC/HM	353	-	450,28	2
PEBD/15AC/HM	328	431,25	446,72	2,93
PEBD/30AC/HM	324,18	409	440,2	4,76
PEBD/5AC/FSB	379	-	453,74	1,45
PEBD/15AC/FSB	335	-	438,11	3,86
PEBD/30AC/FSB	327,44	402,42	445,32	4,40

b- Effet des traitements :

La figure III-11 montre que les différents types de traitement ont légèrement affecté la stabilité thermique, ce qui suggère une meilleure adhésion interfaciale entre les fibres de AC et la matrice. La température enregistrée à une perte de poids de 50 % a atteint un maximum de 451,5 °C pour les échantillons traités à la cire E avec une teneur en fibres de 30 pcr. Ce comportement peut être lié à la meilleure dispersion des fibres AC dans la matrice.

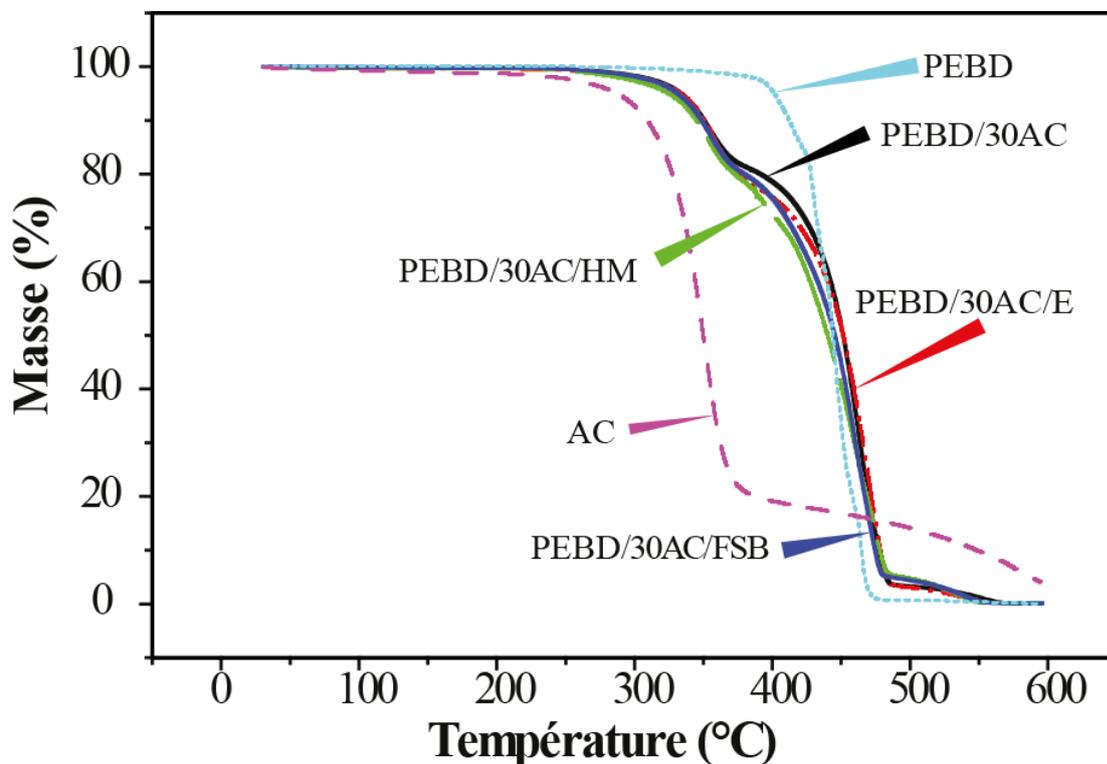


Figure III- 11 : Thermogrammes ATG pour le AC vierge, le PEBD vierge et les composites PEBD/AC : non traité et échantillons avec différents types de traitement à une teneur en fibres de 30 pcr.

III.3. Calorimétrie différentielle à balayage

Les pics endothermiques des thermogrammes DSC ont été reliés aux températures de fusion de la partie cristalline de la matrice polymère. Le tableau III-2 présente les propriétés

thermiques en termes de température de fusion T_m , d'enthalpie de fusion ΔH_m , et de degré de cristallinité χ_c .

Tableau III- 2 : Résultats DSC pour le PEBD vierge et les composites PEBD/AC avec différents types de traitement.

Echantillon	T_m (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	χ_c (%)
PEBD vierge	111	122	43
PEBD/5AC	111	121	45
PEBD/15AC	111	110	44
PEBD/30AC	111	102	46
PEBD/5AC/E	113	119	44
PEBD/15AC/E	112	104	42
PEBD/30AC/E	112	97	44
PEBD/5AC/HM	112	117	43
PEBD/15AC/HM	112	105	42
PEBD/30AC/HM	111	94	43
PEBD/5AC/FSB	111	123	45
PEBD/15AC/FSB	111	112	45
PEBD/30AC/FSB	110	103	47

Ces résultats suggèrent que la présence de la fibre peut influencer la taille des domaines cristallins de la matrice PEBD et donc avoir un impact sur la valeur de T_m . On observe que T_m a été légèrement affectée pour les composites PEBD/AC traités, quelle que soit la teneur en fibres d'acétate de cellulose [21,22,23]. Ce facteur s'avère avantageux puisque même à des teneurs en fibres élevées, les films obtenus conservent leur souplesse malgré le traitement du composite [24]. Le tableau III-2 montre également que la cristallinité des composites augmente

modérément, passant de 43% pour la matrice vierge à 46% pour le film préparé avec une teneur en fibre AC de 30 pcr. D'autre part, ΔH_m a été impactée par l'introduction de la fibre. Il est à noter que lorsque l'on augmente la teneur en fibres AC, ΔH_m de tous les composites diminue [25].

En ce qui concerne le degré de cristallinité, il semble que l'influence des charges cellulosiques sur la cristallisation des matrices polymères ait été rapportée avec des résultats contradictoires dans la littérature [22, 23, 26]. La teneur en fibres et la nature du traitement composite semblent avoir un effet significatif sur la capacité de la charge à améliorer ou à inhiber la cristallisation de la matrice polymérique [21].

Dans ce contexte, Y. Habibi et al. ont constaté que l'incorporation de bagasse (résidu fibreux de la canne à sucre), de fibres de bananier, de tiges de coton et de paille de riz améliorerait la cristallinité des composites à base de PEBD [27]. Lorsque des fibres cellulosiques ont été ajoutées à la matrice PEBD, le degré de cristallinité des composites a augmenté modestement dans tous les cas, ce qui est similaire aux résultats obtenus pour l'utilisation de fibres AC [21, 28, 29]. Dans cette étude, les composites avec l'agent de couplage FSB ont montré des valeurs de cristallinité plus élevées. Ce phénomène peut s'expliquer par les fortes interactions développées entre les fibres AC et la matrice suite à l'ajout de l'agent de couplage [30].

III.4. Conductivité thermique

Dans cette étude, les mesures de la conductivité thermique du PEBD et des composites PEBD/AC ont été réalisées à température ambiante et pression atmosphérique sous différentes puissances. Les effets de la teneur en AC et des différents traitements sur la conductivité thermique sont étudiés. Au meilleur de nos connaissances, aucune étude n'a été réalisée sur la conductivité thermique des composites PEBD/AC.

La conductivité thermique d'un composite est contrôlée par la conductivité thermique de la charge, la matrice, la conductance de l'interface entre charge et matrice, la forme, la taille et le taux de charge [31]. Ainsi, l'incorporation de la fibre AC dans la matrice PEBD peut affecter le transfert de la chaleur dans le composite.

La conductivité thermique pour le PEBD et les composites PEBD/AC et sont montrées dans la Figure III-12 .

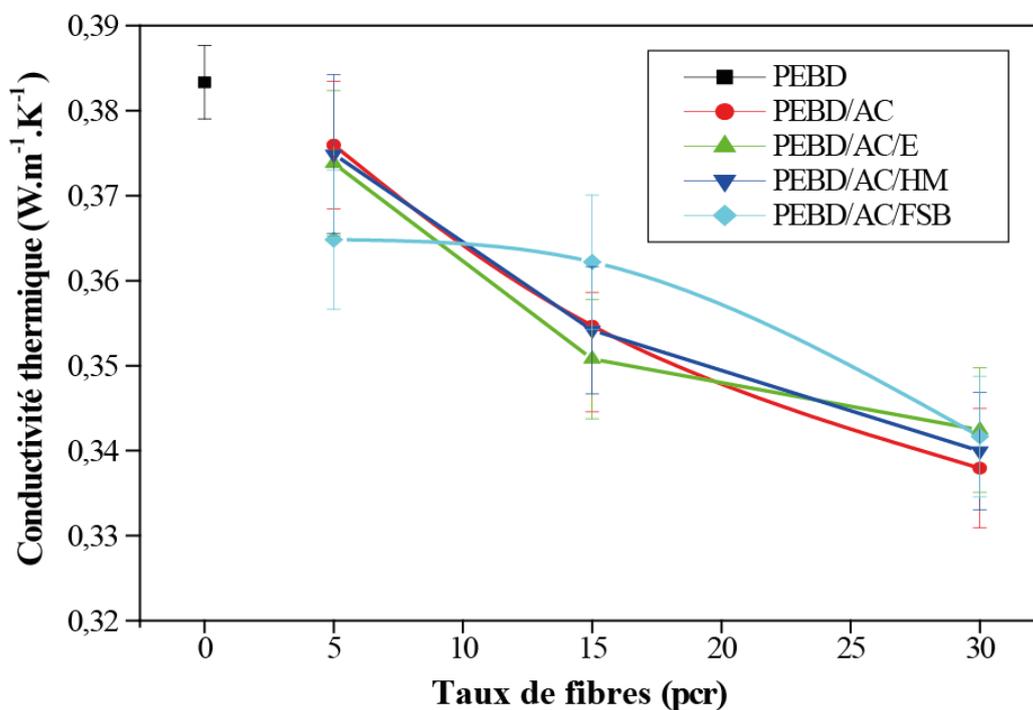


Figure III- 12 : Variations de la conductivité thermique en fonction de la teneur en fibres pour les composites PEBD/AC avec différents types de traitement.

On constate une diminution de la conductivité thermique de tous les composites par rapport au PEBD vierge. En effet, la conductivité thermique a diminué de 0,3833 W/m.K pour la matrice vierge à 0,3759 , 0,3516, et 0,3379 W/m.K pour les composites ayant une teneur en fibre AC de 5, 15 et 30 pcr respectivement. Cette diminution peut être expliquée par le fait que les fibres AC ont un pouvoir isolant plus important que celui du PEBD et ce même à de faibles teneurs. En effet, Suthabanditpong et al.[32] ont mesuré la conductivité thermique de l'acétate

de cellulose pure qui est de 0,17 W/m.K confirmant de ce fait, la diminution de la valeur de la conductivité thermique des composites PEBD/AC avec l'augmentation de la teneur en fibres.

Certains modèles théoriques et empiriques ont été proposés pour prédire la conductivité thermique des composites, notamment le modèle parallèle, le modèle en série [33], le modèle de Maxwell et le modèle de Russell [34]. Ces modèles sont exprimés comme suit [35]:

Modèle parallèle : $k = V_f k_f + (1 - V_f) k_m$ (équation III-1)

Modèle en série : $\frac{1}{k} = \frac{V_f}{k_f} + \frac{(1-V_f)}{k_m}$ (équation III-2)

Modèle Maxwell : $k = k_m \frac{k_f + 2k_m + 2V_f(k_f - k_m)}{k_f + 2k_m - 2V_f(k_f - k_m)}$ (équation III-3)

Modèle Rusell : $k = k_m \left[\frac{V_f^{2/3} + \frac{k_m}{k_f}(1 - V_f^{2/3})}{V_f^{2/3} - V_f + \frac{k_m}{k_f}(1 + V_f - V_f^{2/3})} \right]$ (équation III-4)

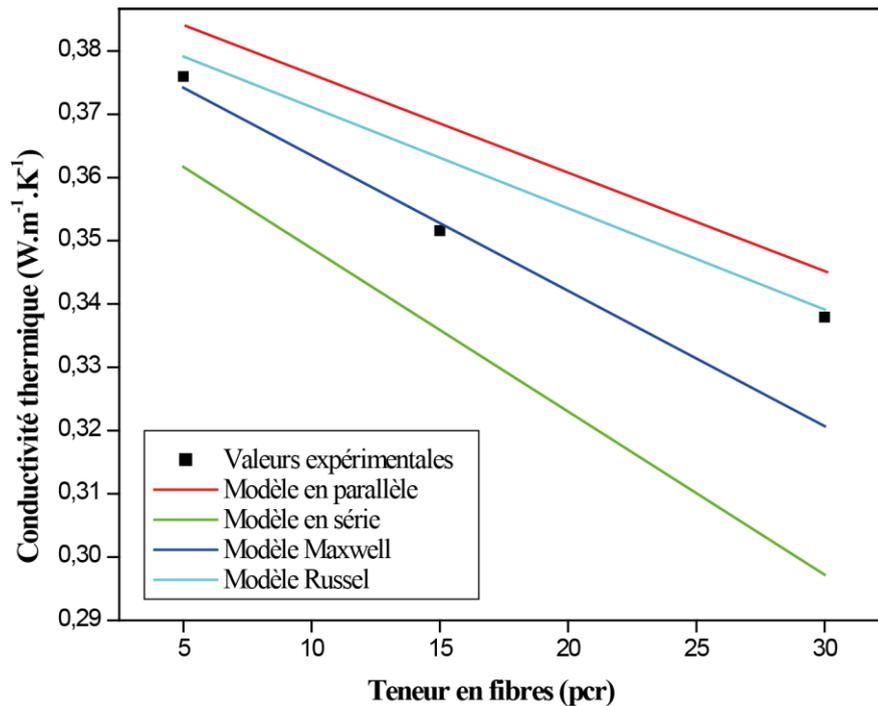


Figure III- 13 : Comparaison entre la conductivité thermique expérimentale des composites non-traités et calculée selon plusieurs modèles

D'après la Figure III-13 on note que la conductivité thermique calculée sur la base du modèle parallèle est la plus élevée car l'alignement des fibres dans les composites est censé être parallèle à la direction du flux de chaleur [36].

Les valeurs de la conductivité thermique mesurées du composite PEBD/AC sont inférieures à la valeur prédite par le modèle parallèle et supérieure à la valeur déterminée à l'aide du modèle en série, ce qui indique que l'alignement des fibres dans les composites est aléatoire, y compris les alignements parallèles et en série.

Le modèle de Maxwell est utilisé pour prédire assez bien la conductivité thermique effective des composites à des teneurs en fibres plus faibles [37]. On constate que la conductivité thermique des composites est mieux prédite par le modèle de Maxwell lorsque la teneur en fibres est entre 5 et 15 pcr mais lorsque la teneur en fibres augmente jusqu'à 30 pcr,

le modèle de Russell, qui suppose que les fibres sont des cubes isolés de même taille dispersés dans la matrice [34], donne le meilleur résultat. La valeur mesurée de la conductivité thermique se situe entre les valeurs prédites par les modèles théoriques, de sorte que le résultat de la mesure est acceptable.

III.5. Mesure de la densité des composites PEBD/AC

Les variations de la densité des composites PEBD/AC en fonction de la teneur en fibres est reportée dans la figure III-14. On note que l'incorporation de la fibre agit sur la densité finale du composite. En effet, la valeur de la densité augmente proportionnellement avec la teneur en fibres pour tous les composites. En effet, elle augmente de 0,92 pour le PEBD vierge à 0,94, 0,96 et 0,99 pour les composites non traités ayant une teneur de 5, 15 et 30 pcr en fibres AC respectivement.

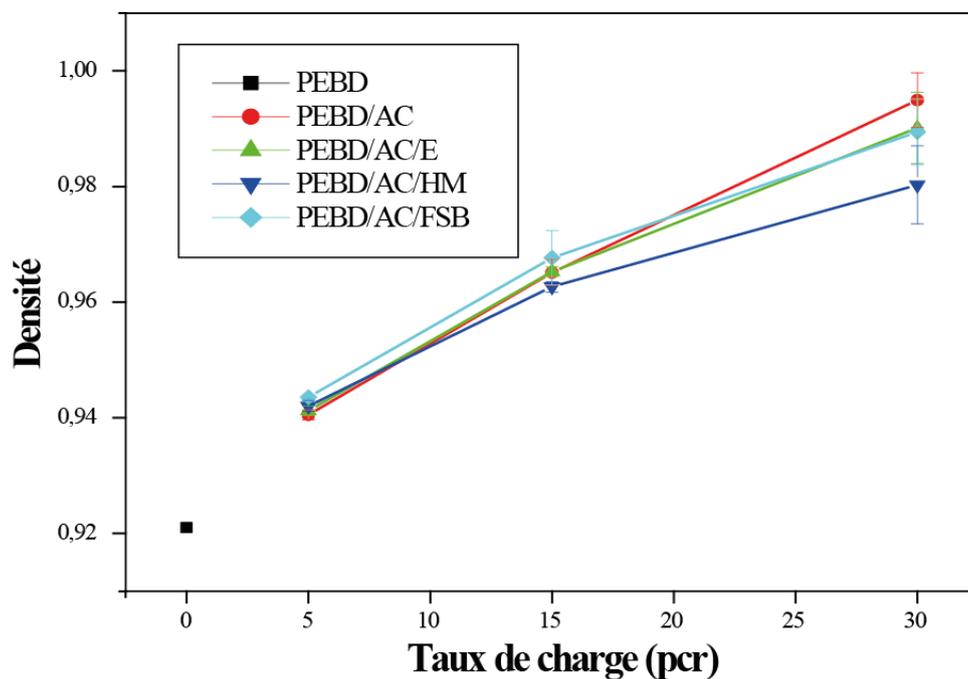


Figure III- 14 : Variations de la densité en fonction de la teneur en fibres pour les composites PEBD/AC avec différents types de traitement.

De manière générale, l'ajout des fibres n'a pas un incident majeur sur la densité finale des composites car il atteint une augmentation maximale qui avoisine 9% pour les composites ayant une teneur en fibres de 30 pcr par rapport au PEBD vierge.

Les valeurs théoriques des densités des composites PEBD/AC ont été aussi évaluées en utilisant la règle d'additivité des mélanges (ROM) dont la formule est donnée par l'équation suivante [38]:

$$d = f_m \rho_m + f_F \rho_F \text{ (équation III-5)}$$

Où d , ρ_F et ρ_m sont, respectivement, les densités du composite, de la fibre et de la matrice et f_m et f_F représentent les fractions massiques de la matrice et de la fibre, respectivement, dans le composite.

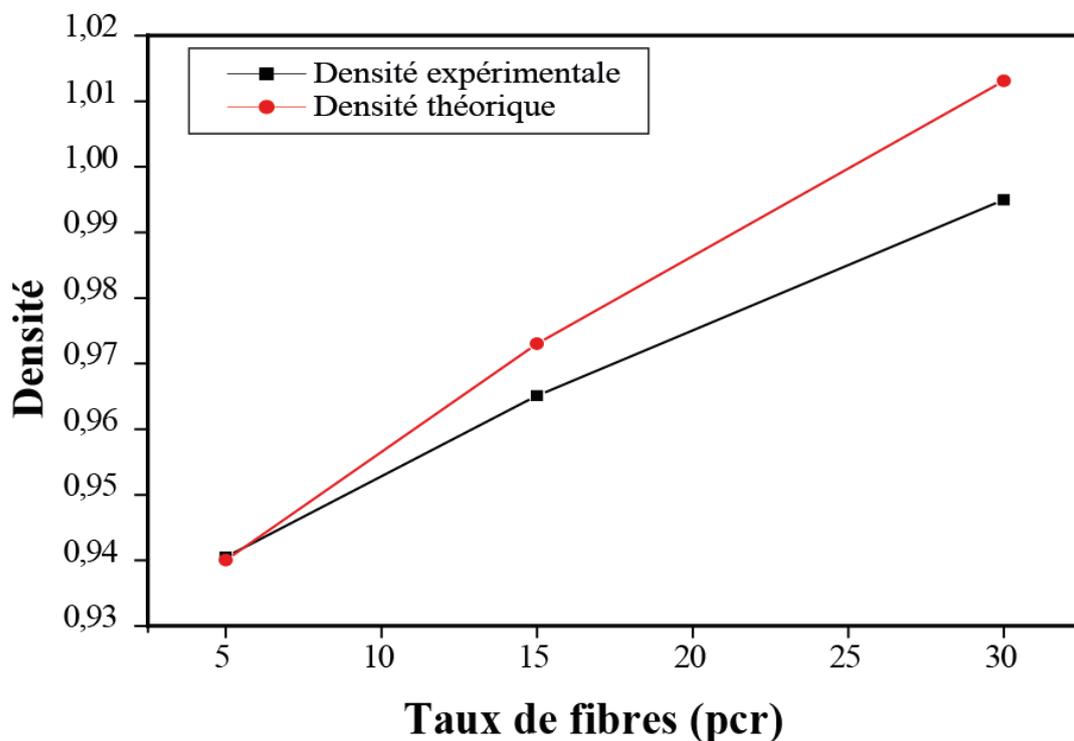


Figure III- 15 : Comparaison entre la densité expérimentale et théorique des composites non-traités.

D'une manière générale, les valeurs des densités obtenues expérimentalement (Figure III-15) sont en accord avec celles évaluées par la loi d'additivité, malgré le fait que les composites ayant des teneurs de 15 et 30 pcr de fibres AC présentent des densités légèrement inférieures à celles prévues théoriquement.

III.6. Essai de traction

a- Effet de la teneur en fibres :

Afin d'étudier l'effet des différents types de traitements sur les propriétés mécaniques des composites PEBD/AC, des essais de traction ont été réalisés et les résultats sont présentés graphiquement en termes de module d'élasticité et de déformation maximale dans les figures III-16 et III-17, respectivement.

Comme le montre la figure III-16, la tendance générale des valeurs du module d'élasticité indique une augmentation de ce dernier. Ceci est lié au transfert de contrainte des fibres vers la matrice. Les valeurs ont augmenté de 75 %, 166 % et 245 % pour les composites non traités ayant des teneurs en fibres de 5, 15 et 30 pcr respectivement, par rapport au PEBD vierge [17].

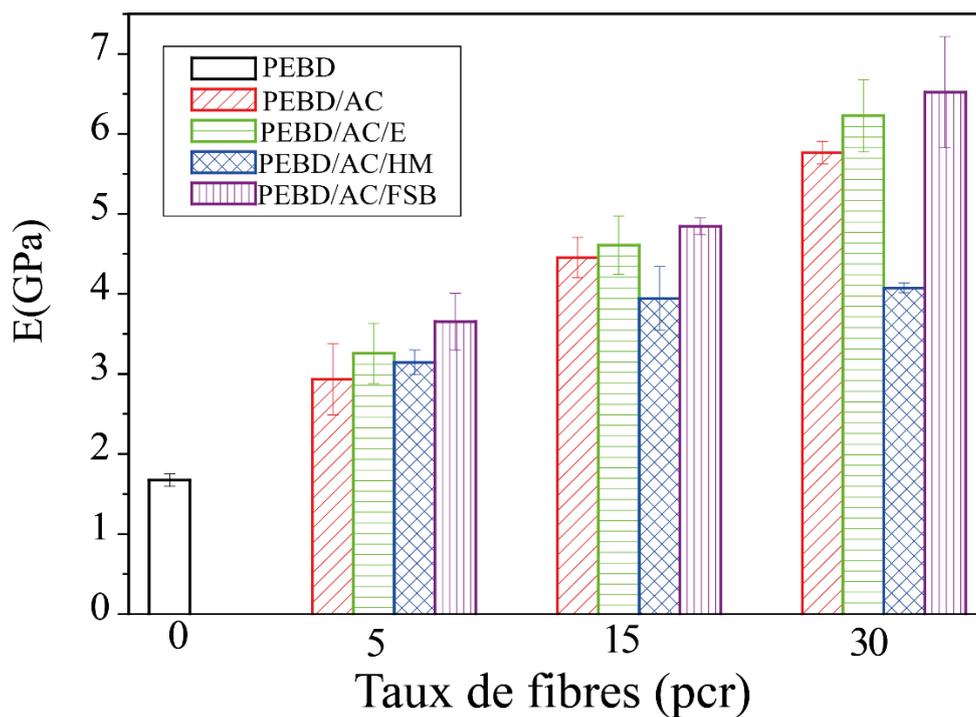


Figure III- 16 : Variation du module d'élasticité en fonction de la teneur en fibres pour les composites PEBD/AC avec différents types de traitement.

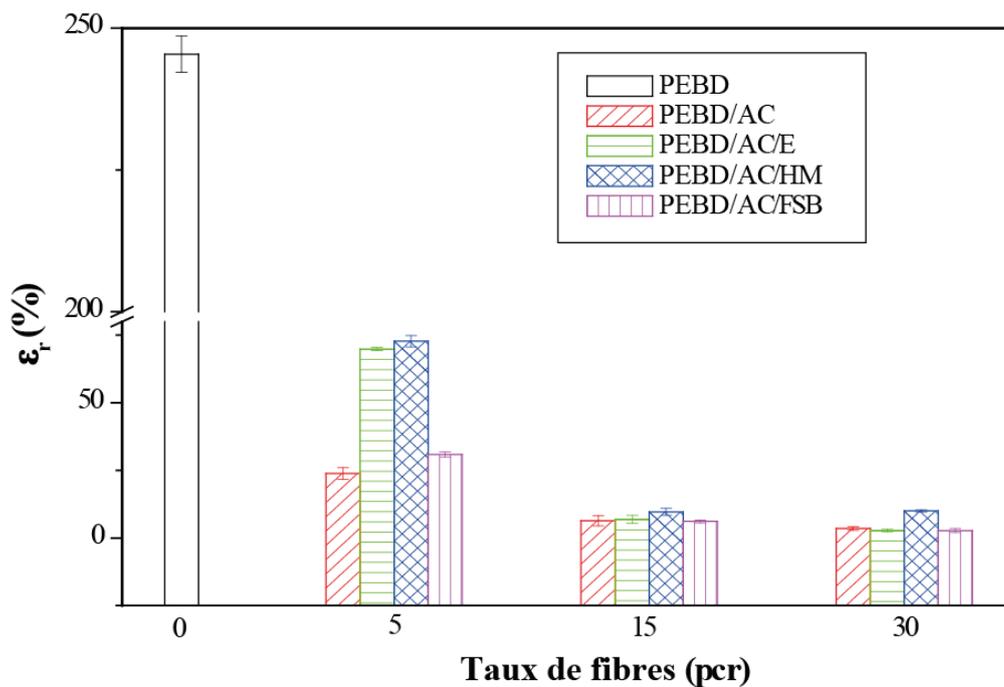


Figure III- 17 : Variation de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur en fibres pour les composites PEBD/AC avec différents types de traitement.

Comme nous le verrons dans la section sur la morphologie, la figure III-26a montre des fibres complètement et partiellement collées, ce qui suggère un certain degré de mouillage. La présence de la partie polaire de l'acétate de vinyle de l'EVA dans la matrice de polyéthylène renforce l'imprégnation et améliore l'adhésion matrice-fibre. Cela conduit à une amélioration du transfert de contrainte entre la matrice et les fibres, ce qui a pour effet d'augmenter le module de traction [39].

b- Effet des traitements :

L'utilisation de l'agent de couplage FSB et de la cire E pour les composites ayant une teneur en fibres de 30 pcr a entraîné une légère augmentation des valeurs du module de Young de 13 % et 8 %, respectivement, par rapport au composite AC/PEBD non traité. Comme l'essai de traction, dans ce cas, impliquait de faibles déformations, le comportement obtenu semble dépendre en partie de la qualité de l'interphase entre la matrice polymère et les fibres [40]. Les résultats indiquent que la teneur optimale en fibres est de 30 pcr, résultant d'une bonne dispersion des fibres et d'une bonne adhésion à l'interface [41].

Le changement du module d'élasticité reflète une bonne dispersion des fibres qui ont agi comme agent de renforcement dans les composites, même sans agent de couplage. Cependant, l'adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice doit être renforcée pour améliorer le transfert des contraintes. A cet effet, l'agent de couplage FSB a été utilisé [6].

Selon des études antérieures [6, 42] l'utilisation d'agents de couplage de type PE-g-AM augmente la liaison chimique entre les fibres et la matrice, ce qui entraîne la rupture des fibres et la réduction de leur longueur en raison des forces de cisaillement appliquées.

En outre, l'amélioration des caractéristiques de traction des composites contenant un agent de couplage par rapport au mélange AC/PEBD non traité est plutôt insignifiante. On suppose

que cela est dû à l'effet plastifiant du PE-g-AM, dû à sa faible masse moléculaire moyenne. Ce phénomène se produit également dans les composites, où une partie de l'agent de couplage peut rester non liée et ne contribue pas à l'interaction fibre/matrice. Par conséquent, on suppose que la réduction de la longueur des fibres et l'effet plastifiant sont tous deux responsables de l'absence d'augmentation significative des propriétés mécaniques [6, 41].

L'huile de moteurs est connue pour avoir un poids moléculaire inférieur à celui du FSB, ce qui entraîne un effet plastifiant plus important. Ainsi, les valeurs de la déformation maximale obtenues pour le PEBD/AC traité à l'HM sont les plus élevées par rapport aux composites non traités, et ceux traités au FSB et à la cire E.

III.6. Analyse mécanique dynamique

La figure III-18 représente le module de conservation pour différents teneurs en fibres des composites PEBD/AC non traités. Il apparaît que le module de conservation des composites augmente lorsque la teneur en fibres passe de 5 à 30 pcr. Cela indique une augmentation de la rigidité du composite avec l'augmentation de la teneur en fibres [43]. Ce résultat a été observé précédemment avec d'autres composites à base de cellulose [4, 21, 44].

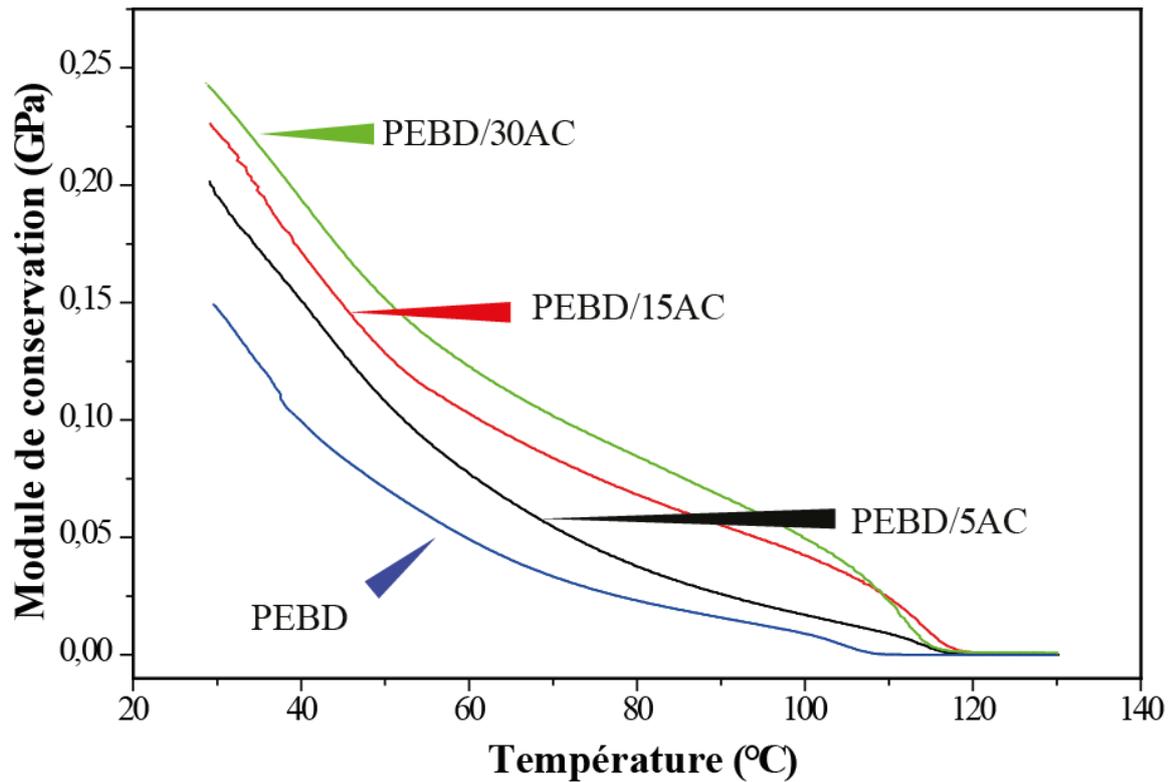


Figure III- 18 : Variation du module de conservation en fonction de la température pour le PEBD vierge et les composites PEBD/AC avec différentes teneurs en fibres.

Les courbes du module de conservation des composites traités (figure III-19) indiquent que les différents types de traitement ont affecté les propriétés dynamiques.

Le prétraitement des fibres avec la cire E et l'incorporation du HM ont permis de réduire les interactions fibre-fibre, ce qui a conduit à une meilleure dispersion des fibres dans la matrice. Toutefois, on note que les valeurs du module de conservation sont faibles pour les composites traités avec le HM à des températures supérieures à 80°C. L'effet plastifiant de l'additif non réagi à des niveaux plus élevés pourrait être une raison possible de la détérioration des propriétés mécaniques dynamiques de la matrice [45].

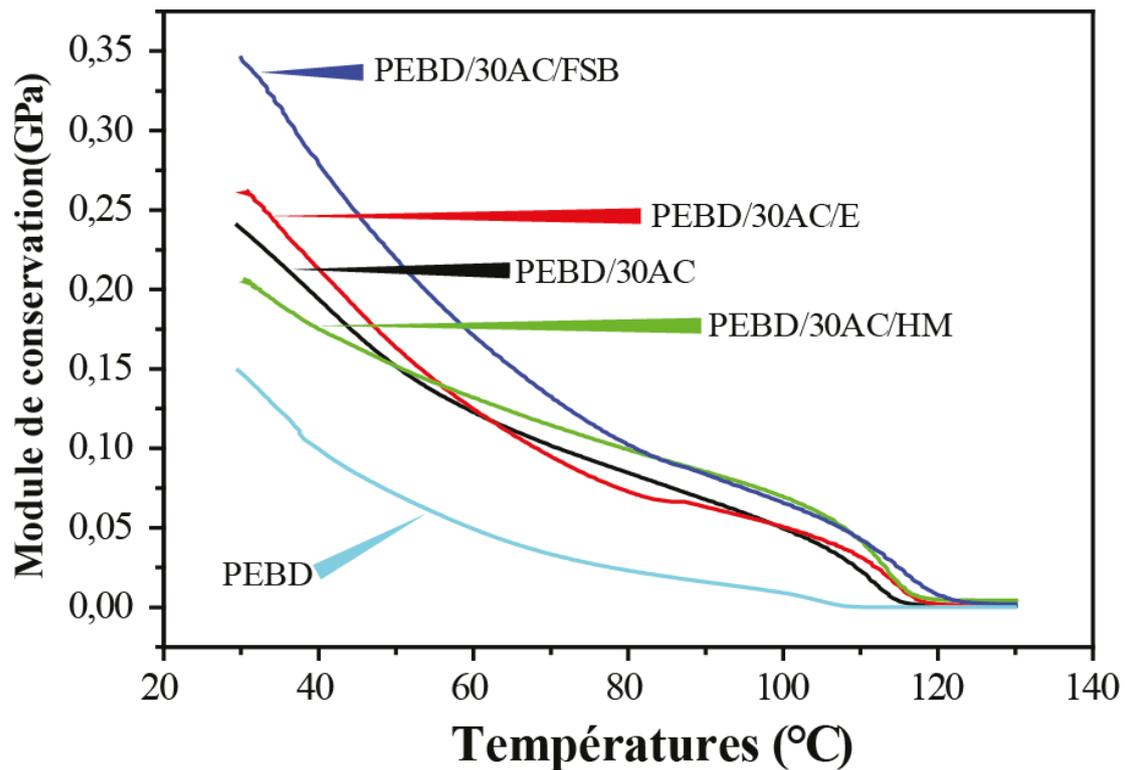


Figure III- 19 : Variation du module de conservation pour le PEBD vierge et les composites PEBD/AC avec différents types de traitement à une teneur en fibres de 30 pcr.

D'autre part, les valeurs du module de conservation sont les plus élevées pour le composite PEBD/AC traité avec le FSB car il favorise l'adhésion interfaciale fibre-matrice. L'augmentation de la teneur en fibres jusqu'à 30 pcr entraîne une augmentation du nombre de groupes hydroxyles (AOH), contribuant à l'interface de liaison inter et intramoléculaire entre les fibres et la matrice, ce qui conduit à une rigidité plus élevée par rapport aux composites PEBD/AC non traités [43]. L'efficacité du FSB est principalement due à son faible poids moléculaire, qui permet sa diffusion efficace dans la matrice polymère [7]. De même, la présence d'anhydride maléique, qui forme des liaisons avec le groupe hydroxyle de la fibre AC (figure III-20), a renforcé l'interaction fibre-matrice et a conduit à une meilleure compatibilité, ce qui s'est traduit par l'augmentation des valeurs du module de conservation [20].

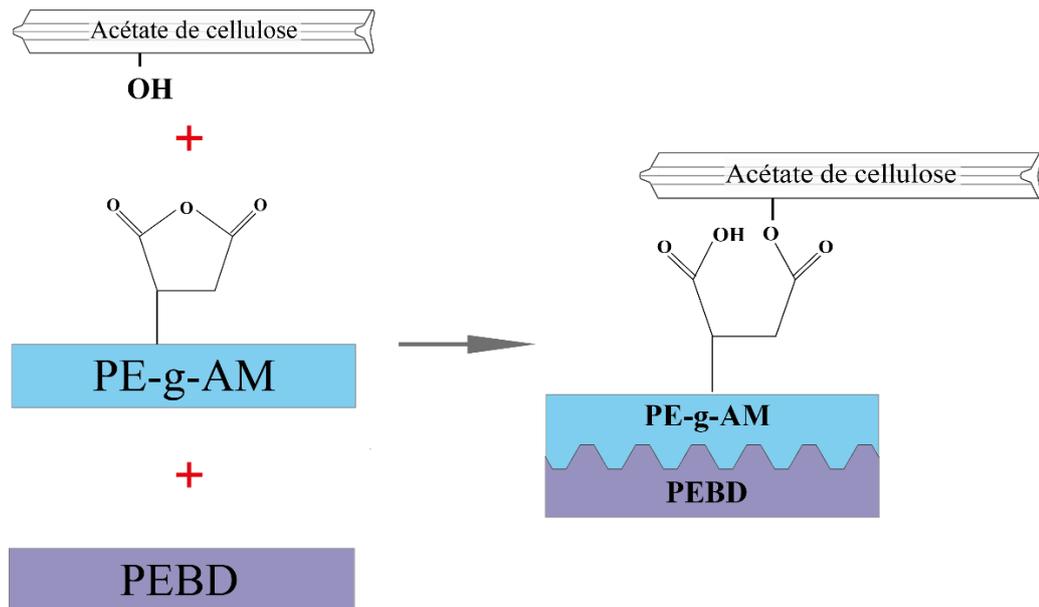


Figure III- 20 : Modèle de mécanisme de greffage du PEBD dans les composites à base de fibres d'AC.

Comme le montre la figure III-21, le module de perte diminue avec l'augmentation de la température, tant pour le PEBD vierge que pour le composite PEBD/AC et qui augmente proportionnellement avec l'augmentation de la teneur en fibres. Cela est probablement dû à l'effet inhibiteur des fibres AC sur le processus de relaxation du composite PEBD/AC ou à l'augmentation des frictions internes, ce qui entraîne une diminution de l'énergie de dissipation [46]. La relaxation est fortement liée au nombre de segments de chaîne et au volume libre après l'ajout de fibres [47].

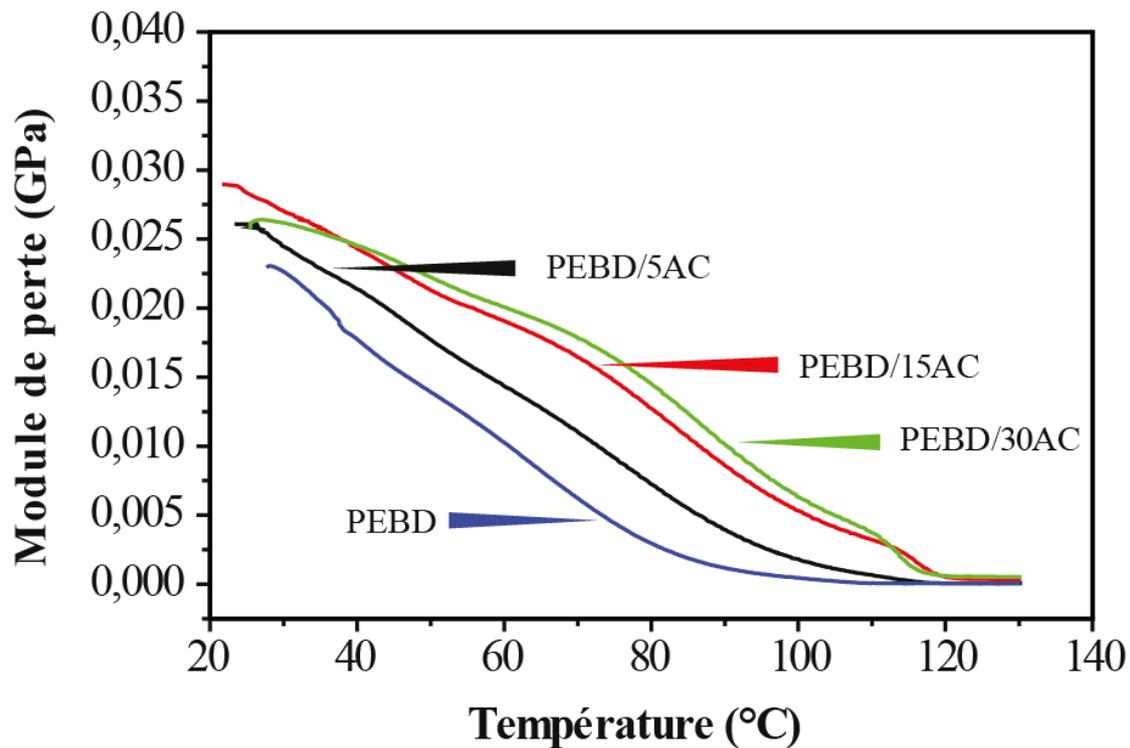


Figure III- 21 : Variation du module de perte en fonction de la température pour le PEBD vierge et les composites PEBD/AC avec différentes teneurs en fibres.

La figure III-22, qui présente la variation du module de perte (G'') en fonction de la température pour les composites PEBD/AC contenant 30 pcr de fibres, montre qu'à une température donnée, le composite à base de FSB présente la valeur la plus élevée de G'' . Ceci est attribué au fait que l'anhydride maléique contenu dans le FSB renforce les interactions entre les fibres de AC et la matrice PEBD.

D'autre part, il convient de noter que les valeurs les plus faibles de G'' ont été obtenues avec les composites à base de HM et que le module de perte diminue fortement avec la température. Cette variation est liée à la transition α_c correspondant à une augmentation de la pente jusqu'à la température de fusion, et qui pourrait être attribuée à la formation de liaisons qui modifient les valeurs du module de perte ainsi que le comportement visqueux et le mécanisme de relaxation du composite [20].

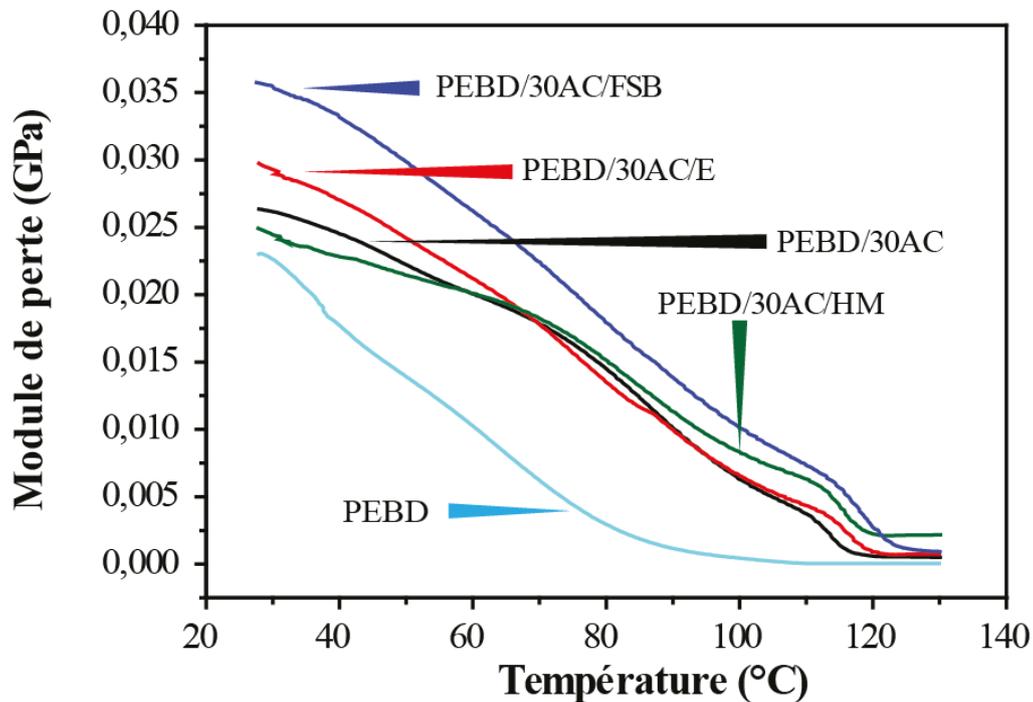


Figure III- 22 : Variation du module de perte en fonction de la température pour le PEBD vierge, les composites PEBD/AC non traités et traités avec différents types de traitement pour une teneur en fibres de 30 pcr.

En ce qui concerne le facteur de perte $\text{Tan}\delta$, Lu et Al. [43] ont indiqué que $\text{Tan}\delta$ est affecté par l'efficacité de la liaison interfaciale entre la fibre et la matrice et, selon Joseph et Al. [48] par la capacité des molécules de la matrice à se déplacer librement en présence de fibres rigides.

Comme le montre la figure III-23, qui présente la variation du facteur de perte en fonction de la température pour le PEBD vierge et les composites PEBD/AC, un processus de relaxation se produit entre 60 et 65°C, qui est lié à la transition α_c . Il est lié à la mobilité moléculaire de la phase cristalline. La relaxation α_c est attribuée à un processus de relaxation qui se produit à l'interface entre les régions cristallines et amorphes. Cette transition correspond à la température de transition vitreuse ($T\alpha$) de la région interfaciale [49]. On observe que la $T\alpha$ se déplace vers des valeurs positives à des températures plus élevées au fur et à mesure que la teneur en fibres augmente. Par conséquent, le déplacement positif des valeurs $T\alpha$ démontre l'efficacité de la fibre en tant que matériau de renforcement, ce qui est en accord avec la littérature [50].

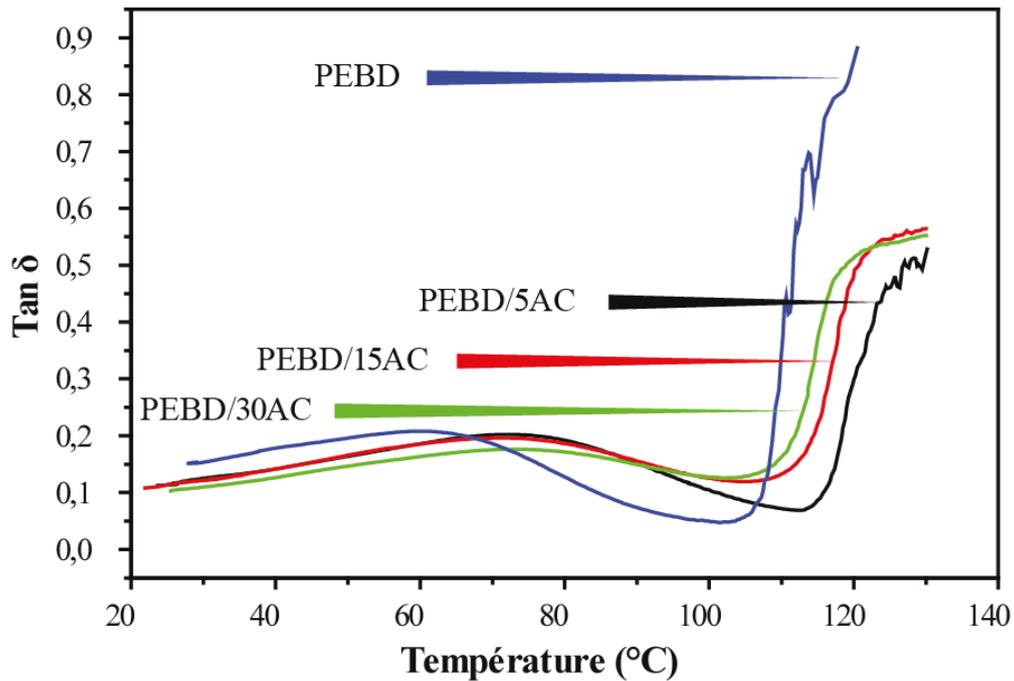


Figure III- 23 : Variation de $Tan \delta$ en fonction de la température pour le PEBD vierge et les composites PEBD/AC avec 5, 15 et 30 pcr de fibres AC.

La figure III-24 présente la variation du $Tan \delta$ en fonction de la température pour le PEBD vierge, le composite non traité, la cire E, le HM et les composites traités au FSB avec une teneur en fibres de 30 pcr. Pour tous les composites traités et non traités, l'amplitude du pic $Tan \delta$ a diminué par rapport au PEBD vierge.

La valeur la plus faible a été observée pour les composites traités avec HM. Cela pourrait être lié au traitement HM, qui introduit une interface forte entre les fibres AC et la matrice en réduisant la nature viscoélastique ainsi que l'énergie de dissipation du composite [43].

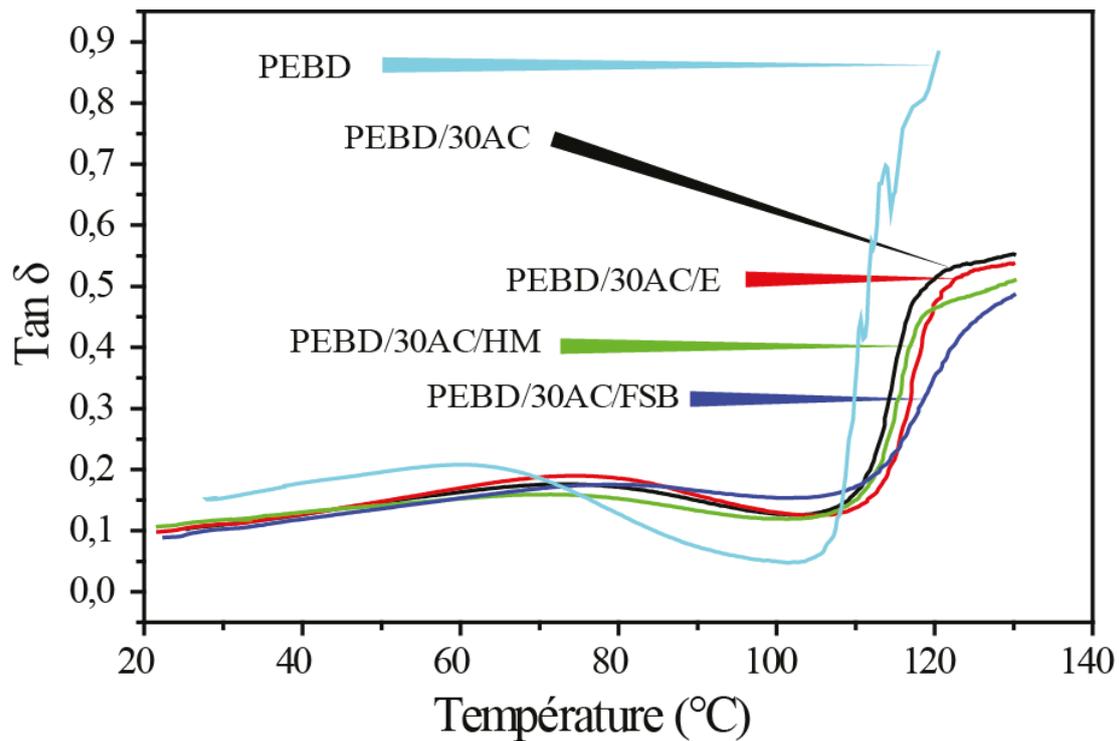


Figure III- 24 : Variation de $\text{Tan}\delta$ en fonction de la température pour le PEBD vierge, les composites PEBD/AC non traités et les composites avec différents types de traitement à une teneur en fibres de 30 %.

Le facteur de perte du composite (δ_c) et celui de la matrice polymère (δ_p) peuvent être utilisés pour estimer le facteur d'adhésion A en considérant la fraction volumique de la fibre (V_f) selon l'équation (III-6)[51]:

$$A = \frac{\tan \delta_c}{(1-V_f)\tan \delta_p} - 1 \dots \dots \dots \text{(Équation III-6)}$$

Les valeurs $T\alpha$ obtenues à partir du pic $\text{tan } \delta$ pour les composites PEBD traités et non traités PEBD/AC sont présentées dans le tableau III-2.

La diminution du facteur d'adhésion A est liée à une forte adhésion entre les fibres et la matrice et à une réduction de $\text{tan } \delta_c$. Une diminution de la valeur du facteur A avec l'utilisation de HM (-0,01) est observée (avec $A=0,1$ pour les composites non traités à 30 pcr de teneur en

fibres AC). Cependant, la réduction de la mobilité moléculaire aux abords des fibres contribue à améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice, réduisant ainsi la valeur de $\tan \delta$.

En outre, une réduction de la hauteur du pic $\tan \delta$ a été observée avec les échantillons traités à l'HM (voir la figure III-24 et le tableau III-3), ce qui suggère une amélioration de l'adhésion interfaciale et une augmentation de la relaxation moléculaire, qui a conduit à une moindre dissipation de l'énergie et a donné au composite PEBD/AC une plus grande capacité à absorber une plus grande quantité d'énergie.

D'autre part, des effets contradictoires ont été obtenus et résultent de l'interférence de deux facteurs : HM agit comme un agent de couplage et comme un plastifiant, ce qui suggère de réduire la quantité de HM ou d'augmenter la teneur en fibres.

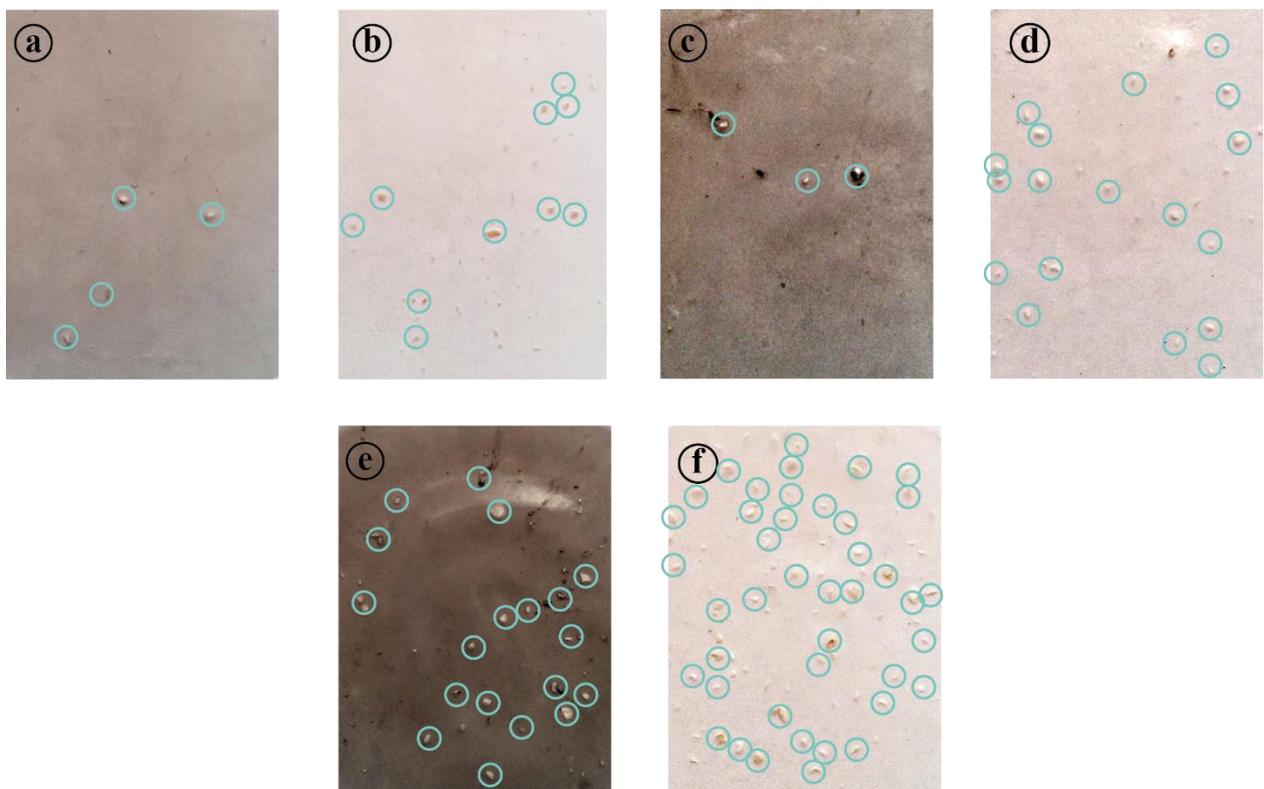


Figure III- 25 : Distribution des agglomérations dans des films préparés avec différentes formulations : a) PEBD/5AC/HM, b) PEBD/5AC, c) PEBD/15AC/HM, d) PEBD/15AC, e) PEBD/30AC/HM, f) PEBD/30AC

La figure III-21 démontre l'effet de l'agent de couplage HM sur la distribution des fibres AC au sein de la matrice PEBD, on y constate clairement que le nombre d'agglomérations dans les films est fortement réduit lorsque le HM est utilisé par rapport aux films préparés à partir des formulations non-traitées.

Tableau III- 3 : Valeurs de T_{α} et facteur A pour les composites PEBD, PEBD/AC traités et non traités.

Echantillon	T_{α} (°C)	Facteur A
PEBD	61	-
PEBD/5AC	73	0,02
PEBD/15AC	71	0,09
PEBD/30AC	73	0,1
PEBD/5AC/E	73	0,04
PEBD/15AC/E	75	0,06
PEBD/30AC/E	74	0,18
PEBD/5AC/HM	77	-0,01
PEBD/15AC/HM	75	-0,01
PEBD/30AC/HM	71	-0,01
PEBD/5AC/FSB	78	-0,02
PEBD/15AC/FSB	78	-0,01
PEBD/30AC/FSB	79	0,1

III.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour étudier la morphologie des composites PEBD/AC. La figure III-26 montre des micrographies typiques de surfaces fracturées de composites non traités et traités.

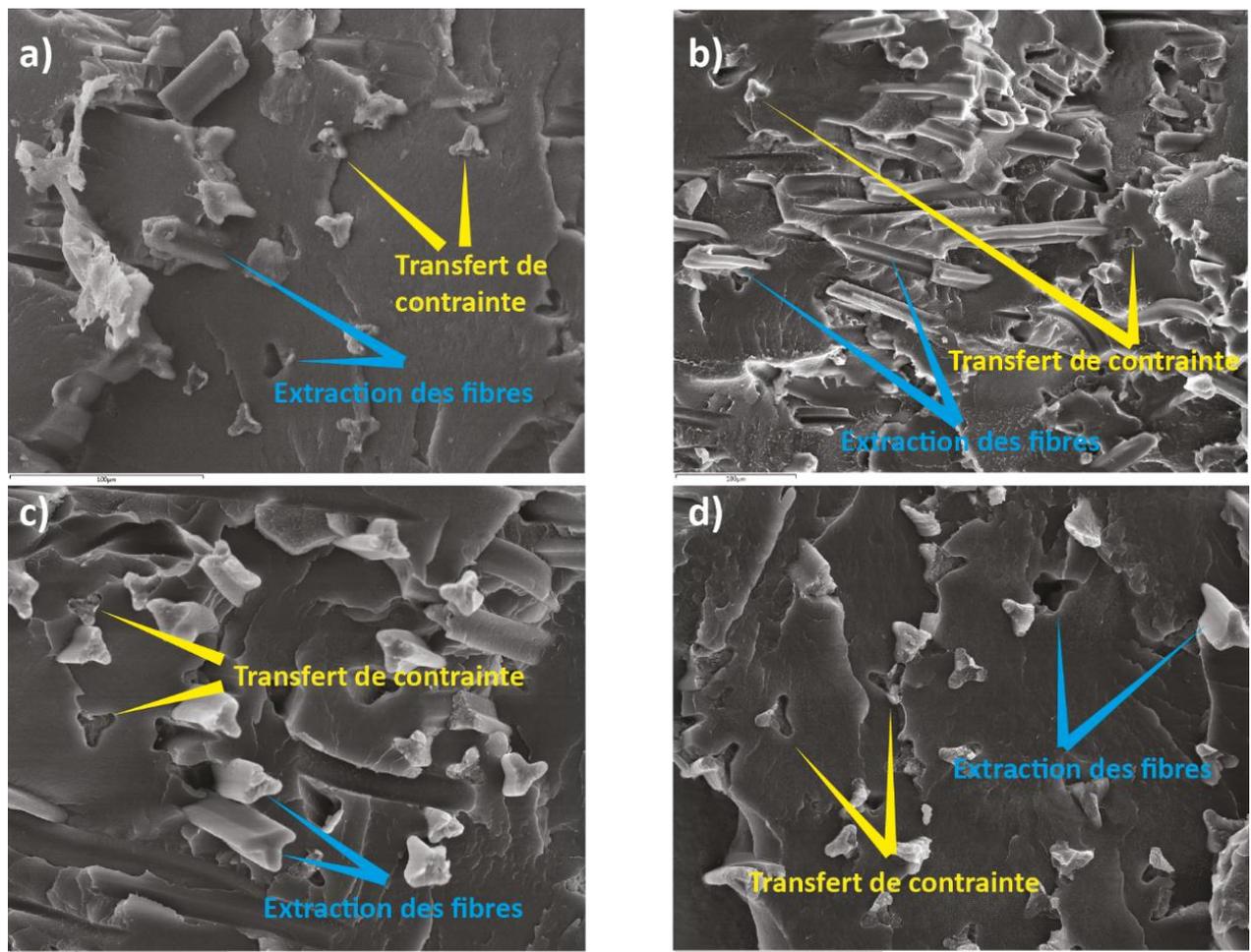


Figure III- 26 : Images MEB des composites PEBD/AC fracturés. a) PEBD/AC, b) PEBD/AC/E ,c) PEBD/AC/FSB, d) PEBD/AC/HM.

La micrographie III-26a suggère qu'il y a une compatibilisation observée dans les composites non traités. Cela peut s'expliquer par la présence d'EVA dans le PEBD, qui renforce la liaison chimique entre les fibres AC et la matrice PEBD grâce à sa fraction acétate polaire. LaMantia et Morreale [51] ont utilisé l'EVA pour améliorer la compatibilité entre la cellulose

et le PEBD. Par conséquent, la présence d'EVA dans le PEBD, qui agit comme un agent de couplage, peut expliquer la légère augmentation des propriétés mécaniques lors de l'ajout de FSB (Figure III-26 d), et un effet plutôt positif a été observé dans les composites contenant des teneurs élevées en fibres. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que des teneurs en fibres plus élevées nécessitent des quantités plus importantes d'agent de couplage. Cette étude démontre que la présence d'EVA ajoute de la valeur à leur utilisation dans la production de composites avec des ressources cellulosiques [7,52]. L'ajout de FSB a permis d'améliorer l'adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice, comme l'illustre la figure III-26d, ainsi que de réduire la longueur des fibres saillantes, ce qui suggère une meilleure résistance de l'interface à la contrainte jusqu'à la rupture des fibres. Pour les composites non traités, les figures III-26a, III-26b et III-26c montrent quelques signes de compatibilité puisque certaines fibres, comme celle pointée par une flèche jaune, présentent une bonne adhésion à la matrice.

Références bibliographiques

- [1] R. G. Zhibankov, V. P. Komar, R. V. Zuyeva, « Infrared spectra of cellulose acetates in relation to phase state and orientation », *Polymer Science U.S.S.R.*, vol. 10, no. 3, pp. 784-792, 1968.
- [2] S. M. Luz, J. Del Tio, G. J. M. Rocha *et al*, « Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites : Effect of acetylation on mechanical and thermal properties», *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, no. 9, pp. 1362-1369, 2008.
- [3] P. V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas *et al*, « The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites », *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, no. 3, pp. 253-266, 2003.
- [4] A. Arbelaiz, B. Fernández, J. A. Ramos *et al*, « Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites : Effect of treatments», *Thermochimica Acta*, vol. 440, no. 2, pp. 111-121, 2006.
- [5] J. Puls, S. A. Wilson, et D. Höltzer, "Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials : A Review», *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 19, no. 1, pp. 152-165, 2011.
- [6] C. González-Sánchez, A. Martínez-Aguirre, B. Pérez-García *et al*, « Use of residual agricultural plastics and cellulose fibers for obtaining sustainable eco-composites prevents waste generation», *Journal of Cleaner Production*, vol. 83, pp. 228-237, 2014.

- [7] J. Martínez Urreaga, C. González-Sánchez, A. Martínez-Aguirre *et al*, « Sustainable eco-composites obtained from agricultural and urban waste plastic blends and residual cellulose fibers », *Journal of Cleaner Production*, vol. 108, pp. 377-384, 2015.
- [8] M. Scoponi, S. Cimmino, et M. Kaci, « Photo-stabilisation mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of PEBD films for agricultural applications », *Polymer*, vol. 41, no. 22, pp. 7969-7980, 2000.
- [9] B. J. Dai, Q. Wang, W. Yan, *et al*, « Synergistic compatibilization and reinforcement of HDPE/wood flour composites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no.8, pp.42958-42967, 2016.
- [10] M. A. Gunning, O. M. Istrate, L. M. Geever, *et al*, « The effect of maleic anhydride grafting efficiency on the flexural properties of polyethylene composites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 124, no.6, pp. 4799-4808, 2012.
- [11] M. Iqbal, C. Chuai, Y. Huang, C. Che, « Modification of Low-Density Polyethylene by Graft Copolymerization with Maleic Anhydride and Blends with Polyamide 6 », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, no.3, pp. 1558-1565, 2010.
- [12] M. A. B. Animpong, W. O. Oduro, J. Koranteng, *et al*, « Coupling effect of waste automotive engine oil in the preparation of wood reinforced LDPE plastic composites for panels », *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, pp. 55-61, 2017.
- [13] L. Bergamonti, M. Cirlini, C. Graiff, *et al*, « Characterization of Waxes in the Roman Wall Paintings of the Herculaneum Site (Italy) », *Applied Sciences*, vol. 12, no.21, pp. 11264-11284, 2022.

- [14] A. Bucio, R. Moreno-Tovar, L. Bucio, *et al*, « Characterization of beeswax, candelilla wax and paraffin wax for coating cheeses», *Coatings*, vol.11, no.3, pp.261-276, 2021.
- [15] J.P. Gorce, S.J. Spells, « Structural information from progression bands in the FTIR spectra of long chain n-alkanes», *Polymer*, vol.43, no.14, pp. 4043–4046, 2002.
- [16] L.J. Cole, J.B. Brown, « Chromatographic isolation of the original constituents of natural waxes. The composition of ouricuri wax », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 37, pp. 359–364, 1960.
- [17] C. T. B. Paula, R. C. Rebelo, J. Coelho *et al*, « The impact of the introduction of hydrolyzed cellulose on the thermal and mechanical properties of PEBD composites », *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 77, no. 6, pp. 1095-1106, 2019.
- [18] B. Meghlaoui, M. Ould Ouali, et S. Hocine, « Effect Of Chemical Treatment Of Alfa Natural Fibers On The Mechanical Properties Of Polyethylene Matrix Composites », *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, vol.81, no. 2, pp. 115-122, 2019.
- [19] K. C . Manikandan Nair, S. Thomas et G. Groeninckx, « Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres », *Composites Science and Technology*, vol. 61, no. 16, pp. 2519-2529, 2001.
- [20] U. Saeed, U. Dawood, et A. M. Ali, « Cellulose triacetate fiber-reinforced polystyrene composite», *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 34, no. 5, pp. 707-721, 2019.
- [21] D. Pasquini, E. d. M. Teixeira, A. A. d. S. Curvelo *et al*, « Surface esterification of cellulose fibres : Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose

- fibres composites », *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 1, pp. 193-201, 2008.
- [22] S. Luo, and A. N. Netravali, « Mechanical and thermal properties of environment-friendly "green" composites made from pineapple leaf fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin », *Polymer Composites*, vol. 20, no. 3, pp. 367-378, 1999.
- [23] V. E. Reinsch, et S. S. Kelley, « Crystallization of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) in wood fiber-reinforced composites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64, no. 9, pp. 1785-1796, 1997.
- [24] S. Mansouri, R. Khiari, F. Bettaieb *et al*, « Characterization of composite materials based on PEBD loaded with agricultural tunisian waste », *Polymer Composites*, vol. 36, no. 5, pp. 817-824, 2015.
- [25] R. R. N. Sailaja, and M. V. Deepthi, « Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin », *Materials & Design*, vol. 31, no. 9, pp. 4369-4379, 2010.
- [26] H. Faria, N. Cordeiro, M. N. Belgacem *et al*, « Dwarf cavendish as a Source of Natural Fibers in Poly(propylene)-Based Composites», *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 291, no. 1, pp. 16-26, 2006.
- [27] Y. Habibi, W. K. El-Zawawy, M. M. Ibrahim *et al*, « Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues », *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 7, pp. 1877-1885, 2008.

- [28] J. R. Araújo, W. R. Waldman, et M. A. De Paoli, « Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres : Coupling agent effect », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 10, pp. 1770-1775, 2008.
- [29] C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto *et al*, « Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene : Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties », *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 15, pp. 3358-3364, 2008.
- [30] N. E. Marcovich, et M. A. Villar, « Thermal and mechanical characterization of linear low-density polyethylene/wood flour composites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, no. 10, pp. 2775-2784, 2003.
- [31] W. Zhou, C. Wang, T. Ai, K. Wu, F. Zhao et H. Gu, « A novel fiber-reinforced polyethylene composite with added silicon nitride particles for enhanced thermal conductivity », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, pp. 830-836, 2009.
- [32] W. Suthabanditpong , C. Takai , H. Razavi-Khosroshahi , Y. Okada , M.S. El-Salmawy , M. Fuji, « Influence of CaCO₃ pore-forming agent on porosity and thermal conductivity of cellulose acetate materials prepared by non-solvent induced phase separation » , *Advanced Powder Technology*, vol. 30, no. 1, pp. 207-213, 2019.
- [33] Kalaprasad G, Pradeep P, Mathew G, Pavithran C, Thomas S. « Thermal conductivity and thermal diffusivity analyses of low-density polyethylene composites reinforced with sisal, glass and intimately mixed sisal/glass fibres », *Composite Science Technology*, vol. 60, no 16, pp.2967-2977, 2000.

- [34] Tavman IH. « Effective thermal conductivity of isotropic polymer composites », *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 25, no.5, pp.723–32, 1998.
- [35] X. Li , L. G. Tabil , I. N. Oguocha , S. Panigrahi. « Thermal diffusivity, thermal conductivity, and specific heat of flax fiber–HDPE biocomposites at processing temperatures », *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp.1753–1758, 2008.
- [36] C.P.Wong, R.S. Bollampally, « Thermal conductivity, elastic modulus, and coefficient of thermal expansion of polymer composites filled with ceramic particles for electronic packaging », *Journal of Applied Polymer Science*, vol.74, no.14, pp. 3396-3403, 1999.
- [37] IA. Madugu, M. Abdulwahab and VS.Aigbodion . « Effect of iron fillings on the properties and microstructure of cast fiber–polyester/iron filings particulate composite », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 476, no.1, pp. 807-811, 2009.
- [38] A. C. Karmaker et J. A. Youngquist, « Injection molding of polypropylene reinforced with short jute fibers », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 62, no. 8, pp. 1147-1151, 1996.
- [39] T.T.L. Doan, S.-L. Gao, et E. Mäder, « Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification», *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 7, pp. 952-963, 2006/06/01/, 2006.
- [40] H. Ku, H. Wang, N. Pattarachaiyakooop *et al*, « A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites», *Composites Part B : Engineering*, vol. 42, no. 4, pp. 856-873, 2011.

- [41] F. Vilaseca, A. Valadez-Gonzalez, P. J. Herrera-Franco *et al*, « Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I : Evaluation of the tensile properties », *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 1, pp. 387-395, 2010.
- [42] N. Lu, et S. Oza, « Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites : Effect of two different chemical modifications », *Composites Part B : Engineering*, vol. 44, no. 1, pp. 484-490, 2013.
- [43] K. Joseph, S. Thomas, C. Pavithran *et al*, « Tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 47, no. 10, pp. 1731-1739, 1993.
- [44] R. G. Raj, et B. V. Kokta, « Reinforcing high density polyethylene with cellulosic fibers. I : The effect of additives on fiber dispersion and mechanical properties », *Polymer Engineering & Science*, vol. 31, no. 18, pp. 1358-1362, 1991.
- [45] J. George, M. S. Sreekala, et S. Thomas, « A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites », *Polymer Engineering & Science*, vol. 41, no. 9, pp. 1471-1485, 2001.
- [46] H. L. Ornaghi Jr, A. S. Bolner, R. Fiorio *et al*, « Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118, no. 2, pp. 887-896, 2010.
- [47] M. Idicula, S. K. Malhotra, K. Joseph *et al*, « Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites », *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 7, pp. 1077-1087, 2005.

- [48] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem *et al*, « Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites : Effect of silane coupling agents and fibres loading », *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 7, pp. 1627-1639, 2007.
- [49] S. A. Paul, C. Sinturel, K. Joseph *et al*, « Dynamic mechanical analysis of novel composites from commingled polypropylene fiber and banana fiber », *Polymer Engineering & Science*, vol. 50, no. 2, pp. 384-395, 2010.
- [50] C. A. Correa, C. A. Razzino, et E. Hage, « Role of Maleated Coupling Agents on the Interface Adhesion of Polypropylene-Wood Composites », *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 20, no. 3, pp. 323-339, 2007.
- [51] F. P. La Mantia, et M. Morreale, « Mechanical properties of recycled polyethylene ecomposites filled with natural organic fillers », *Polymer Engineering & Science*, vol. 46, no. 9, pp. 1131-1139, 2006.
- [52] C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. Pascoal Neto *et al*, « Surface characterization by XPS, contact angle measurements and ToF-SIMS of cellulose fibers partially esterified with fatty acids », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 301, no. 1, pp. 205-209, 2006.

Conclusions générales

Conclusions générales

Le but principal de ce travail consistait dans l'étude de l'effet de la teneur en fibres d'acétate de cellulose et du mode de traitement (avec de la cire E, de l'huile de moteur usagée et du Fusabond comme agents de couplage) sur les propriétés des composites de polyéthylène basse densité à base d'acétate de cellulose.

La caractérisation par IRTF de la matrice PEBD a démontré la présence d'une portion d'éthylène-acétate de vinyle et ce avec l'apparition de nouveaux pics caractéristiques de ce dernier à 1240 et 1755 cm^{-1} . Outre, l'ajout progressif des fibres à 15 et 30 pcr montre des pics plus clairs et de meilleure qualité des vibrations distinctives de l'acétate de cellulose contrairement à la teneur 5 pcr. De même, le pic correspondant à la vibration du groupe acétyle ($\text{C} = \text{O}$), augmente également et se déplace vers des nombres d'ondes plus élevés. Ce déplacement suggère que des interactions se produisent entre le PEBD et les fibres AC.

L'analyse thermogravimétrique des différents composites a montré que l'ajout de fibres a donné lieu à un composite présentant un processus de décomposition en deux étapes et une stabilité thermique intermédiaire entre celle de la fibre et celle de la matrice suggérant une bonne adhésion entre les fibres AC et la matrice PEBD, qui est assurée par la fraction de l'EVA présente dans la matrice PEBD, ce qui représente un avantage important lors de la mise en œuvre des composites.

D'après les études thermiques par DSC, la cristallinité des composites augmente modérément, passant de 43% pour la matrice vierge à 46% pour le film préparé avec une teneur en fibre AC de 30 pcr et que l'ajout des différents traitements n'avait pas d'impact remarquable ce qui suggère que les films produits, même avec des teneurs élevées en fibres et pour tous les types de traitement, sont restés flexibles, ce qui est avantageux pour les applications dans le domaine de l'emballage.

L'étude thermo-physique a montré un abaissement de la conductivité thermique des composites avec l'augmentation de la teneur en fibres en dépit de la nature du traitement employé prouvant ainsi le pouvoir isolant des composites PEBD/AC par rapport au PEBD vierge. Les composites non traités possèdent de faibles conductivités par rapport aux composites traités.

L'évolution de la densité a été impactée modérément avec l'ajout des fibres de AC et ce pour les composites traités et non traités.

L'ajout de différents teneurs en fibres d'acétate de cellulose au PEBD a augmenté de manière significative le module d'élasticité par rapport à la matrice pure, jusqu'à 245 % pour une teneur en fibres de 30 pcr, en raison de la meilleure compatibilité entre la matrice polymère et les fibres d'acétate de cellulose grâce à la fraction polaire d'acétate de vinyle présente dans la matrice. Néanmoins, l'utilisation de Fusabond a augmenté l'adhésion interfaciale mais a réduit la longueur des fibres et a eu un effet plastifiant. Ces facteurs expliquent la légère amélioration de la résistance à la traction observée lors de son utilisation.

Pour la caractérisation thermomécanique, l'augmentation de la teneur en fibres a augmenté les valeurs du module de conservation ainsi que du module de perte dû au transfert de la rigidité et à l'effet inhibiteur des fibres AC sur le processus de relaxation du composite conférés par le renfort. Toutefois, les valeurs du module de conservation sont les plus élevées pour le composite LPDE/AC traité au FSB car il favorise l'adhésion interfaciale fibre-matrice tandis que la réduction du pic $Tan\delta$ observée pour les échantillons contenant du Fusabond et de l'huile moteur usée peut être due à l'augmentation de la relaxation moléculaire, qui aide le composite LDPE/CA à absorber une plus grande quantité d'énergie. L'huile moteur usagée s'est avérée moins efficace mais constitue une alternative moins chère et plus facile à utiliser que le Fusabond et la cire E en raison de ses effets plastifiants et compatibilisants. Cependant, elle doit être utilisée en petites quantités pour obtenir des résultats optimaux.

Les micrographies MEB des composites PEBD/AC ont montré des signes d'adhérence entre la matrice et la fibre AC pour les composites non traités grâce à sa fraction acétate polaire. L'ajout de FSB, quant à lui, a permis d'améliorer l'adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice, ainsi que de réduire la longueur des fibres saillantes, ce qui suggère une meilleure résistance de l'interface à la contrainte jusqu'à la rupture des fibres.

Perspectives

Enfin, il convient de rappeler que l'acétate de cellulose commercial est généralement un dérivé du bois ou du coton. Il est utilisé dans les polymères thermoplastiques comme renfort et dans tous les composites cellulosiques comme matrice pour obtenir des matériaux biodégradables. Les résultats favorables rapportés dans cette étude encouragent à la fois les chercheurs et les industriels à extraire la cellulose d'autres plantes locales et à ajuster les paramètres étudiés pour développer de nouveaux composites pour l'emballage industriel et les applications automobiles.

Résumé

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'effet de la teneur en fibres d'acétate de cellulose (AC) à 5, 15 et 30 phr ainsi que l'utilisation des différents types de traitements, à savoir ; le prétraitement des fibres par l'acide montanique (cire E), l'ajout d'un agent de couplage qui est le PE-g-AM (FSB) et l'incorporation de l'huile de moteurs usée (HM) sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des composites à base de polyéthylène basse densité (PEBD) renforcé par des fibres AC.

Les résultats obtenus montrent que l'ajout des fibres augmentait la rigidité des composites grâce à la présence d'une portion d'éthylène acétate de vinyle (EVA) dans la matrice PEBD agissant comme un agent de couplage. L'incorporation du FSB s'est également avérée affecter légèrement les propriétés mécaniques avec des teneurs en fibres élevées par rapport aux composites sans agent de couplage de 13 %. D'autre part, l'utilisation de l'acide montanique et de l'huile moteur usée a affecté la distribution des fibres d'acétate de cellulose dans la matrice. Le HM a amélioré la dispersion mais a agi comme un plastifiant entraînant une légère réduction de la cristallinité. En outre, l'interaction entre la matrice LDPE et les fibres d'acétate de cellulose a été mise en évidence par la morphologie de la surface de rupture. Les résultats obtenus suggèrent que les composites PEBD/AC pourraient être utilisés pour l'emballage ou dans des applications automobiles.

Mots clés : Polyéthylène basse densité, acétate de cellulose, composite, couplage, propriétés mécaniques, interface.

Abstract

The aim of this work is to study the effect of cellulose acetate (CA) fiber content at 5, 15 and 30 phr and the use of different types of treatment, namely; pre-treatment of the fibers with montanic acid (E wax), the addition of PE-g-MAH (FSB) as a coupling agent and the incorporation of used engine oil on the mechanical, thermal and morphological properties of low-density polyethylene (LDPE) composites reinforced with AC fibers.

The results obtained show that the addition of the fibers increased the stiffness of the composites due to the presence of a portion of ethylene vinyl acetate (EVA) in LDPE matrix acting as a coupling agent. Incorporating FSB was also found to affect slightly the mechanical properties with high fiber contents compared to the composites without the coupling agent by 13%. On the other hand, the use of montanic acid and used engine oil affected the cellulose acetate fibers distribution within the matrix. The UEO enhanced the dispersion but acted as a plasticizer resulting in a slight reduction of the crystallinity. Moreover, the interaction between the LDPE matrix and the CA fibres was indicated by the resulting fracture surface morphology. The results obtained suggest that the CA/LDPE composites would be suitable for packaging or used in automotive applications.

Key words: Low-density polyethylene, cellulose acetate, composite, coupling, mechanical properties, interface.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير محتوى ألياف أسيتات السليلوز (AC) بنسبة 5 و 15 و 30 جزء (phr) بالإضافة إلى استخدام أنواع مختلفة من العلاجات، وهي: المعالجة المسبقة للألياف بحمض المونتانيك (E wax)، إضافة عامل اقتران (FSB) ودمج زيت المحرك المستخدم (UEO) على الخصائص الميكانيكية والحرارية والمورفولوجية للمركبات القائمة على البولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE) المقوى بألياف أسيتات السليلوز.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن إضافة الألياف زادت من صلابة المركبات بفضل وجود جزء من أسيتات فينيل الإيثيلين (EVA) في مصفوفة LDPE كعامل اقتران. وجد أيضًا أن دمج FSB يؤثر بشكل طفيف على الخواص الميكانيكية ذات المحتوى العالي من الألياف مقارنة بالمركبات التي لا تحتوي على عامل اقتران بنسبة 13%. من ناحية أخرى، أثر استخدام E wax وUEO على توزيع ألياف CA في المصفوفة حيث قام UEO بتحسين التشتت ولكنه كان بمثابة مادة ملدنة مما أدى إلى انخفاض طفيف في التبلور. علاوة على ذلك، تم إثبات التفاعل بين LDPE وألياف CA من خلال شكل سطح الكسر. تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى أنه يمكن استخدام مركبات CA / LDPE للتغليف أو في تطبيقات السيارات.

الكلمات المفتاحية: بولي إيثيلين منخفض الكثافة، أسيتات السليلوز، مركب، اقتران، خواص ميكانيكية، واجهة.