



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider- Biskra

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et la Vie

Département des Sciences de la Matière

N° d'ordre :

THESE

Présentée par

BOUSSEHEL Hamida

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Filière : Chimie

Option : Sciences des Matériaux

Thème

ETUDE DES MOYENS DE STABILISATION DES COMPOSITES A BASE DE POLYSTYRENE

Soutenue publiquement le : 21/01/2018

Devant le jury composé de :

Pr. OMARI Mahmoud	Université de BISKRA	Président
Pr. MEGHEZZI Ahmed	Université de BISKRA	Directeur de thèse
Pr. SAIDI Mokhtar	Université de OUARGLA	Examineur
Pr. OUAHRANI Med Ridha	Université d'EL OUED	Examineur

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de chimie Appliquée (LCA) de l'Université de Biskra. Tout d'abord, mes sincères remerciements sont adressés à mon directeur de thèse **Mr Ahmed MEGHEZZI**, Professeur à l'Université de Biskra, que je remercie infiniment pour avoir dirigé ce travail, et tout particulièrement pour la confiance qu'il m'a accordée et la qualité d'accueil qu'il m'a réservée au sein de son équipe. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité, son aide précieuse et son soutien tout au long de ce travail.*

*Je remercie tous les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail avec bienveillance : **Mr Mahmoud OMARI** pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. **Mr Mokhtar SAIDI** et **Mr Mohamed Ridha OUAHRANI** qui ont très aimablement accepté de faire partie du jury en qualité d'examineurs.*

*Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de l'entreprise UNICAB à Biskra. Je pense en particulier à **M^{me} Amina LOUCIF**, pour leur accueil et leur aide pour confectionner et caractériser les échantillons.*

Je tiens aussi à remercier tous les membres et techniciens du laboratoire de Chimie de l'université de Biskra. Pour leur disponibilité et leur aide précieuse. Je n'oublierai pas la sympathie et le soutien de toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces années en particulier les membres du labo.

*Un grand merci va à **M^{elle} Nadia NEBACHE** pour leur disponibilité à tout moment, leur soutien moral et leurs encouragements, je leur exprime mon entière reconnaissance et mon profond respect.*

Vu le grand nombre d'amis (es) que j'ai, et par envie de citer vraiment tout le monde, et aussi par crainte d'oublier certains, j'ai préféré ne pas citer de noms. Je tiens à remercier tous mes amis et collègues au LCA et ailleurs pour leur sympathie. J'adresse par la même occasion mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de proche ou de loin à la réussite de ce travail. Merci à vous tous mes ami(e)s.

Dédicaces



Je dédie cette thèse à ...

A mes très chers parents

Affables, honorables, aimables : vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi ;

Votre prière et votre bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études ;

Vous avez tout fait pour que vos enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études ;

Je vous dédie ce travail en témoignage de votre profond amour ;

Mais Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte ;

Ce travail est le fruit de vos sacrifices ;

Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

A mes très chers frères et sœurs

Que dieu vous assiste ;

Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité ;

A tous les membres de ma famille, petits et grands

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

Hamida

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des schémas	V
Liste des tableaux	VI
Liste des abréviations	VII

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale	1
Référence	4

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES

I.1. Les matériaux composites	8
I.1.1 La matrice	9
<i>I.1.1.1 Les matrices thermodurcissables</i>	9
<i>I.1.1.2 Les matrices thermoplastiques</i>	10
<i>I.1.1.3 Le polystyrène (PS)</i>	11
I.1.2. Le renfort	15
<i>I.1.2.1 Les renforts naturels</i>	17
<i>I.1.2.1.1 Cellulose</i>	19
<i>I.1.2.1.2 Les hémicelluloses</i>	21
<i>I.1.2.1.3 Les lignines</i>	22
<i>I.1.2.2. Propriétés usuelles des fibres</i>	23
I.2. Les composites : matrice polymère / fibres végétales	25
I.2.1 Influence du taux de renfort	27
I.2.2 Influence de la morphologie	27
I.2.3 Influence de l'orientation et de la dispersion du renfort	28

I.3. Modification des fibres lignocellulosiques	28
I.3.1. Traitement à la soude	29
I.3.2. Traitement par les silanes	33
I.3.3. Acétylation	36
I.3.4. Addition d'un compatibilisant	38
Références	40

CHAPITRE II : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Rappels bibliographiques	50
Références	62

CHAPITRE III : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 Matériaux utilisés	66
III.1.1. Le polystyrène	66
III.1.2. Farine du grignon	67
III.1.3. L'hydroxyde de sodium.....	67
III.1.4. (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (silane A174).....	67
III.2. Techniques expérimentales	68
III.2.1. La modification chimique de la farine de grignon d'olive	68
III.2.1.1. <i>Modification chimique de la farine de grignon d'olive par la mercerisation (NaOH)</i>	68
III.2.1.2. <i>Modification chimique de la farine de grignon d'olive par un agent de couplage (3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate)</i>	69
III.2.2. Elaboration des composites PS/ farine de grignon d'olive	69
III.2.2.1. <i>Préparation des mélanges</i>	69
III.2.2.2. <i>Extrusion monovis</i>	70
III.2.2.3. <i>Moulage des composites</i>	72

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

IV.1. Caractérisation physico-chimique de la farine de grignon d'olive	74
IV.1.1. La densité.....	74
IV.1.2. Taux de la matière sèche.....	75
IV.1.3. Taux de cendres.....	75
IV.1.4. Solubilité des fibres dans un mélange éthanol-toluène	76
IV.1.5. Taux de lignine	76
IV.1.6. Taux d'holocellulose.....	77
IV.1.7. Taux de cellulose	77
IV.1.8. Taux de l'hémicellulose	78
IV.2. Analyse granulométrique	78
IV.3. Analyse spectrale par IRTF.....	78
IV.4. Analyses morphologiques par MEB.....	79
IV.5. Analyse thermique par ATG/DTG et DSC	80
IV.7. Tests mécaniques.....	81
IV.7.1. Test de traction.....	81
IV.7.2. Test de la dureté shore D.....	83
IV.8. Caractérisation physique.....	84
IV.8.1. Test d'absorption d'eau.....	84
Références	85

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Caractérisation de la farine de grignon d'olive	87
V.1.1. Caractérisation physico-chimique	87
V.1.2. Analyse granulométrique.....	88
V.1.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	90
V.1.4. Analyse par microscope électronique à balayage	96
V.1.5. Analyse thermique.....	97

V.1.5.1. Analyse thermogravimétrique ATG et DTG.....	97
V.1.5.2. Analyse enthalpique différentielle DSC.....	101
V.2. Caractérisation des composites élaborés	103
V.2.1. Caractérisation Morphologique (MEB).....	103
V.2.1.1. Effet du taux de la charge	103
V.2.1.2. Effet du traitement.....	104
V.2.2. Caractérisation thermique.....	106
V.2.2.1 Analyse thermogravimétrique ATG/DTG.....	106
V.2.2.1.1. Comportement thermique de la matrice polystyrène.....	106
V.2.2.2.2. Comportement thermique des composites PS/FGO.....	107
V.2.2.2 Analyse enthalpique différentielle DSC.....	114
V.2.3. Caractérisation Mécanique.....	117
V.2.3.1. Essai de traction.....	117
V.2.3.1.1. Evolution de la résistance à la traction.....	117
V.2.3.1.2. Evolution du module d'Young.....	119
V.2.3.1.3. Evolution de l'allongement à la rupture.....	120
V.2.3.2. Test de la dureté shore D.....	121
V.2.4. Test de l'absorption d'eau.....	123
V.2.4.1. Effet du taux de la charge.....	123
V.2.4.2. Effet du traitement.....	124
Références	127

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale	137
----------------------------------	------------

ANNEXES

Annexe 1

Annexe 2

Liste des Figures

Figure I.1 : forme syndiotactique, atactique et isotactique des chaînes polymères.

Figure I.2 : Différents renforts existants.

Figure I.3 : Quelques plantes, origine des fibres utilisées comme renfort dans les matrices polymères.

Figure I.4 : Application des matériaux composites à base de fibres naturelles.

Figure I.5: Molécule de cellulose (n répétitions du motif cellobiose).

Figure I.6 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

Figure I.7 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses.

Figure I.8 : Représentation schématique de la lignine.

Figure I.9: Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres de chanvre à l'échelle micrométrique.

Figure I.10 : Réaction de traitement par la soude.

Figure I.11 : La structure de cellulose I et cellulose II.

Figure I.12: Essai de traction sur des fibres de jute traitées avec différentes solutions de soude.

Figure I.13: Réactions chimiques du traitement par un alcoxyde de silicium fonctionnalisé.

Figure I.14 : Micrographies (MEB) de la surface de rupture des composites PP-LF contenant 15% en poids de (a) fibre de luffa (LF) non traité ; (b) fibre de luffa traitée par 3-(triméthoxysilyl)-1-propanethiol (MS).

Figure I.15 : Effet d'acétylation des fibres de lin sur les propriétés de traction des composites de PP.

Figure I.16: Modification chimique de la cellulose pour compatibilisation avec la matrice PP.

Figure III.1 : Structure chimique de (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (silaneA174)

Figure III.2 : Extrudeuse de type Plasti-Corder PLE 330

Figure III.3: Principe du procédé d'extrusion

Figure III.4: Presse hydraulique Schwabenthan polystat 300S

Figure IV.1: Granulomètre Laser Malvern-Mastersizer 2000- Hydro.

Figure IV.2 : spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S

Figure IV.3: Microscope électronique à balayage MEB-EDX Quanta FEG250.

Figure IV.4: Calorimètre d'analyse thermique SDT Q600.

Figure IV.5 : La machine de traction utilisée.

Figure IV.6: Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères.

Figure IV.7 : Le duromètre utilisé.

Figure V.1 : Analyse granulométrie de la farine de grignon d'olive non traitée.

Figure V.2 : Spectre FTIR de la farine de grignon d'olive non traitée (FNT)

Figure V.3 : Spectres IRTF de la farine de grignon d'olive non traitée (FNT) et traitée par la soude NaOH (FTA).

Figure V.4 : Spectres IRTF des fibres de grignon d'olive non traité (FNT) et traité par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (FTS).

Figure V.5 : Micrographies MEB de la farine de grignon d'olive non traitée (**a**), traitée par la soude NaOH (**c**), traitée par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (**c**).

Figure V.6 : Thermogrammes ATG de la farine de grignon d'olive non traité (FNT), traité par la soude NaOH (FTA), traité par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (FTS).

Figure V.7 : Thermogrammes DTG de la farine de grignon d'olive non traité (FNT), traité par la soude NaOH (FTA), traité par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (FTS).

Figure V. 8 : Thermogrammes DSC de la farine de grignon d'olive non traité (FNT), traité par la soude NaOH (FTA), traité par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (FTS).

Figure V.9 : Micrographes MEB des composites non traités ; (**a**) PS vierge, (**b**) F_{10NT}, (**c**) F_{30NT}.

Figure V.10 : Micrographes MEB des composites PS renforcés avec 30% de la farine de grignon d'olive : (**a, b**) non traités (F_{30NT}); (**c, d**) traités par la soude NaOH (F_{30TA}); (**e, f**) traités par le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (F_{30TS}).

Figure V.11: Thermogrammes ATG et DTG de la matrice polystyrène.

Figure V.12 : Thermogrammes ATG du PS et des composites PS/FGO à farine non traitée.

Figure V.13 : Thermogrammes DTG du PS et des composites PS/FGO à farine non traitée.

Figure V.14 : Thermogrammes ATG des composites non traités et traités de formulation F10.

Figure V.15 : Thermogrammes ATG des composites non traités et traités de formulation F30.

Figure V.16 : Thermogrammes DTG des composites non traités et traités de formulation F10.

Figure V.17 : Thermogrammes DTG des composites non traités et traités de formulation F30.

Figure V.18 : Thermogrammes DSC des composites non traités et traités de formulation F10.

Figure V.19 : Thermogrammes DSC des composites non traités et traités de formulation F30.

Figure V.20 : Evolution de la contrainte à la rupture des composites PS/FGO en fonction du taux de la farine de grignon d'olive traité et non traité.

Figure V.21 : Evolution de module d'Young des composites PS/FGO en fonction du taux de farine traité et non traité.

Figure V.22 : Evolution d'allongement à la rupture des composites PS/FGO en fonction du taux de la farine traité et non traité.

Figure V.23 : Evolution de la dureté shore D des composites PS/FGO en fonction du taux de la farine traitée et non traitée

Figure V.24 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PS/FNT en fonction du temps.

Figure V.25 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites traités et non traités avec 10% de charge en fonction du temps.

Figure V.26 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites traités et non traités avec 20% de charge en fonction du temps.

Figure V.27 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites traités et non traités avec 30% de charge en fonction du temps.

Liste des Schémas

Schéma V.1 : Réaction d'hydrolyse et de condensation des silanes.

Schéma V.2: Mécanisme réactionnel entre la farine de grignon d'olive et le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate.

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques des résines thermodurcissables.

Tableau I.2 : Caractéristiques de quelques thermoplastiques.

Tableau I.3 : Composition chimique de certaines fibres naturelles.

Tableau I.4 : Caractéristiques des fibres naturelles.

Tableau I.5: Propriétés mécaniques de composite polystyrène chargé de fibres.

Tableau III.1: Caractéristiques de polystyrène PS.

Tableau III.2: Caractéristiques de l'hydroxyde de sodium.

Tableau III.3: Caractéristiques de (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate.

Tableau III.4 : Composition du PS et ses additifs.

Tableau III.5 : Composition des différentes formulations.

Tableau III.6: Températures au sein de l'extrudeuse.

Tableau V.1. La composition chimique de la farine du grignon d'olive.

Tableau V.2 : Résultats obtenus à partir de l'analyse granulométrique LASER.

Tableau V.3 : Les bandes d'absorption enregistrées pour la fibre cellulosique.

Tableau V.4 : Comportement thermique de la farine de grignon d'olive non traitée et traitées.

Tableau V.5 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents composites.

Tableau V.6 : Valeurs de la température de transition vitreuse des composites.

Liste des abréviations

PS : Polystyrène.

PSE : Polystyrène expansé.

PE : polyéthylène.

HDPE : Polyéthylène à haute densité.

LDPE : polyéthylène basse densité.

PP : Polypropylène.

PVC : polychlorure de vinyle.

PET : Polyéthylène Téréphtalate.

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle.

PLA : polyacide lactique.

PLLA : poly (L-lactique).

PP-g-AM: polypropylène greffé anhydride maléique

MAH : anhydride maléique.

PMPPIC: isocyanate (poly[methylene(polyphenyl isocyanate)

PS-g-AM : Polystyrène-greffé- l'anhydride maléique.

VTAS : Vinyltriacetoxysilane.

MRPS : γ -mercaptopropyl triméthoxysilane .

EVA : Ethylène Vinyl Acétate.

AKD : alkyle cétone dimère.

SMA : poly (styrène-co-anhydride maléique).

MMA : Méthacrylate de méthyle.

EBAGMA : Copolymère éthylène-acrylate de butyle-méthacrylate de glycidyle.

KF : Fibres de Kenaf.

SPF : Fibres de palmier.

DS : Farine des noyaux des dattes.

FGO : Farine de grignon d'olive.

PS/FGO : polystyrène / farine de grignon d'olive.

PP/LF : polypropylène / Fibre de Luffa.

LDPE/FGO : polyéthylène basse densité / Farine de grignon d'olive.

PVC/FGO : Polychlorure de vinyle / Farine de grignon d'olive

CMO : Composites à matrices organiques.

CMC : Composites à matrices céramiques.

CMM : Composites à matrices métalliques.

σ_{traction} : Résistance à la traction.

ρ : Densité.

MOE : Module d'élasticité en flexion.

A : Allongement à la rupture.

R_(IZOD) : Résistance au choc.

T_{fle} : Température de fléchissement sous charge (1,8 N/mm²).

T_c : Tenue à la chaleur continue.

L/d : Facteur de forme.

E' : Module d'élasticité

tan δ : La capacité d'amortissement.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

IRTF : Infrarouge Transformé de Fourier.

MEB : Microscope électronique à balayage.

DMTA : analyse thermique mécanique dynamique.

DMA : Analyse mécanique dynamique.

TGA : Analyse thermogravimétrique.

***INTRODUCTION
GENERALE***

INTRODUCTION GENERALE

L'étude et la conception des matériaux composites suscitent depuis près d'un siècle un grand intérêt dans les domaines multiples et variés de la chimie moderne. Les matériaux composites à fibre naturelle occupent une place importante dans l'histoire de la technologie. La mise en valeur des ressources végétales apporte une alternative forte intéressante aux problèmes environnementaux engendrés et à l'épuisement probable, des ressources fossiles [1,2]. La substitution des charges minérales (le mica, le talc ou le CaCO_3) et les renforts synthétiques (fibres de verre, carbone,...) par des fibres végétales (comme le bois, le chanvre, le jute, le lin, l'Alfa, le kénaf,...) dans la conception des matériaux composites apparaît aujourd'hui comme une alternative forte intéressante et se fait de plus en plus courante [3-5].

Cette nouvelle catégorie de matériaux se distingue par des propriétés, telles qu'une rigidité élevée, un bas prix, une faible densité, un caractère écologique du fait qu'ils sont issus de ressources renouvelables et biodégradables. Par ailleurs, elle demande peu d'énergie pour être produite, et offrent une bonne isolation thermique et phonique. L'industrie des matériaux composites a bénéficié d'une croissance régulière, soutenue en particulier par la diversité de ces applications ciblées dans les transports automobiles, aériens, maritime et ferroviaire, le bâtiment, le matériel médical, la construction civile, l'aérospatial ainsi que dans le sport et loisirs [6,7]. Les fibres végétales semblent être un renfort idéal, à tel point qu'elles ont été introduites dans tous types de polymères : thermodurcissables (les polyesters insaturés, les résines époxydes, et les résines phénoliques), ou thermoplastiques (PS, PE, PP et le PVC) [8-11].

Bien que les fibres végétales soient souvent présentées comme nouvelles et révolutionnaire, en revanche, certains inconvénients constituent un frein au niveau de leurs développement industriel, à savoir: la stabilité thermique limitée, leurs propriétés non constantes qui dépendent des conditions climatiques et surtout leurs caractères hydrophiles responsables de l'absorption d'humidité par le biais des liaisons hydrogènes, provoquant ainsi le gonflement du matériau et par conséquent détérioration

de ses propriétés. Sachant que l'interface est le lieu privilégié du transfert des contraintes entre la matrice et les différentes charges, cette interface est d'autant plus efficace en termes d'adhésion que le polymère est polaire, ce qui n'est pas le cas du polystyrène. Car la nature chimique antagoniste du PS qui est non polaire et hydrophobe et de la charge qui est polaire et hydrophile qui interdit tout lien autre que lien mécanique entre ces matériaux [12]. Compte tenu de cette incompatibilité et des problèmes qui en découlent, il est apparu l'usage du traitement ou d'additifs. Des modifications chimiques ou physiques sont habituellement appliquées pour améliorer la stabilité dimensionnelle et l'adhésion interfaciale. Comme l'estérification [13], le traitement aux silanes [14], la copolymérisation de greffe [15], l'utilisation des compatibilisants [16], le traitement au plasma [17], et le traitement avec d'autres produits chimiques [18-21]. Ces méthodes sont habituellement basées sur l'utilisation des réactifs, qui contiennent les groupes fonctionnels qui sont capables de réagir en formant des liaisons chimiques avec les groupes d'hydroxyle du matériau lignocellulosiques.

La mise en valeur des ressources végétales produites par le sol Algérien apporte une alternative forte intéressante aux problèmes environnementaux et à l'épuisement probable, des ressources fossiles. Le grignon d'olive l'une de ces ressources naturelles, est un sous-produit des rejets des différentes huileries. Chaque année, des milliers de tonnes de ce produit sont incinérés ou carrément rejetés dans la nature en provoquant des désagréments majeurs pour l'environnement. C'est l'abondance de ce déchet qui a motivé le choix de la farine de grignon d'olive comme charge dans la fabrication des matériaux composites à matrice polystyrène. Beaucoup de travaux de recherche sont consacrés aux composites PS /charges lignocellulosiques telles que la farine de bois [22, 23], mais ils sont rares ceux qui ont étudié les composites polymères chargés avec la farine de grignon d'olive. La bibliographie existante traite principalement l'utilisation du grignon d'olive comme combustible et comme alimentation de bétail [24, 25].

C'est pour cette raison que cette étude a été entreprise dans l'objectif de l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polystyrène comme matrice polymérique renforcé par la farine de grignon d'olive. La farine de grignon d'olive a été traitée en utilisant un traitement alcalin par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH et par l'utilisation d'un agent de couplage du type silane

(3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate, afin d'améliorer l'affinité et l'adhésion avec le polystyrène.

Pour une étude détaillée et approfondie de cette problématique, ce manuscrit est subdivisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre sera consacré aux généralités sur les matériaux composites, dans laquelle nous poserons les bases de ce travail en réalisant un état de l'art des connaissances sur les matériaux composites à base d'une matrice organique. Elle met en avant l'importance de l'interface fibre-matrice polymères renforcés par des fibres végétales, nous intéressons plus particulièrement à l'amélioration des techniques de compatibilité entre la fibre et la matrice. Le deuxième chapitre consiste à présenter quelques-uns des différents travaux développés sur la thématique des propriétés adhésives aux composites polymères en particulier le polystyrène (PS)/charges naturelles.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les matériaux utilisés, les protocoles expérimentaux et les procédés de mise en œuvre pour l'élaboration des composites PS/farine de grignon d'olive. Le quatrième chapitre est réservé à la présentation des différentes techniques d'analyse.

Le dernier chapitre sera consacré à la discussion des résultats obtenus à partir des différents tests effectués sur l'élaboration et la caractérisation des composites PS/farine de grignon d'olive traitée et non traité.

A partir de ces différents travaux, une vision d'ensemble sera proposée en conclusion afin de mettre en évidence les principales avancées de ce travail ainsi que les perspectives envisagées.

Références

- [1] C. Ihemochene, *Etude de la Durabilité des Matériaux Composites Polyéthylène Haute Densité / Farine de Grignons d'Olive*, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, **2013**.
- [2] J.A. Manson, P.E. Bourban, L. Carlsson, J.P. Mercier, *Traité des Matériaux : Matériaux composites à matrice organique, Constituants, procédés, propriétés*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, **2004**; 15.
- [3] D. Shanmugam, M. Thiruchitrambalam, *Static and dynamic mechanical properties of alkali treated unidirectional continuous palmyra palm leaf stalk fiber/jute fiber reinforced hybrid polyester composites*, *Materials and Design*, **2013**; 50: 533–542.
- [4] S. Th. Georgopoulos, P.A. Tarantili, E. Avgerinos, A.G. Andreopoulos, E.G. Koukios, *Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues*, *Polymer Degradation and Stability*, **2005**; 90: 303-312.
- [5] M. R. Ismail, A. A. M. Yassene, H. M. H. Abd El Bary, *Effect of Silane Coupling Agents on Rice Straw Fiber/Polymer Composites*, *Appl Compos Mater*, **2012**; 19:409–425.
- [6] H. Ku, H. Wang, N. Pattarachaiyakoop, M. Trada, *A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites*, *Composites: Part B*, **2011**; 42: 856–873.
- [7] D. N. Saheb, J. P. Jog, *Natural fiber polymer composites: A review*, *Advances in Polymer Technology*, **1999**; 18: 351–363.
- [8] A. N. Oumer, D. Bachtiar, *Modeling and experimental validation of tensile properties of sugar palm fiber reinforced high impact polystyrene composites*, *Fibers and Polymers*, **2014**; 15: 334-339.
- [9] M.J. Miah, M.A. Khan, R. Khan, *Fabrication and Characterization of Jute Fiber Reinforced Low Density Polyethylene Based Composites: Effects of Chemical Treatment*, *Journal of Scientific Research*, **2011**; 3: 249-259.
- [10] A.K. Jahangir, A.K. Mubarak, I. Rabiul, A. Gafur, *Mechanical, Thermal and Interfacial Properties of Jute Fabric-Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Potassium Dichromate*, *Materials Sciences and Applications*, **2010**; 1: 350-357.

- [11] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, A. Djerrada, *Effects of some PVC-grafted maleic anhydrides (PVC-g-MAs) on the morphology, and the mechanical and thermal properties of (alfa fiber)-reinforced PVC composites*, Journal of vinyl & Additive Technology, **2013**; 19: 225–232.
- [12] P.K. Aggarwal, *Influence of maleated polystyrene on the mechanical properties of bio-based fibers-polystyrene composites*, Journal of the Indian Academy of Wood Science, **2011**; 8: 184–189.
- [13] Y. Hammoui, S. Molina-Boisseau, A. Duval, N. Djerrada, N. Adjeroud, H. Remini, F. Dahmoune, K. Madani, *Preparation of plasticized wheat gluten/olive pomace powder biocomposite: Effect of powder content and chemical modifications*, Materials and Design, **2015**; 87: 742–749.
- [14] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Miltz, C. Mai, *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*, Composites: Part A, **2010**; 41: 806–819.
- [15] A. Zizumbo, A. Licea-Claverie, E. Lugo-Medina, E. García-Hernández, D. Madrigal, R. Zitzumbo, *Polystyrene Composites Prepared with Polystyrene Grafted-fibers of Sugarcane Bagasse as Reinforcing Material*, J. Mex. Chem. Soc, **2011** ; 55 : 33-41.
- [16] A. Hamma, M. Kaci, A. Pegoretti, *Polypropylene/date stone flour composites: Effects of filler contents and EBAGMA compatibilizer on morphology, thermal, and mechanical properties*, J. Appl. Polym. Sci, **2013**; 128: 4314–4321.
- [17] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, W. Karunasena, *A review on the degradability of polymeric composites base on natural fibres*, Materials and Design, **2013**; 47: 424–442.
- [18] F. G. Torres, M. L. Cubillas, *Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene*, Polymer Testing, **2005**; 24: 694–698.
- [19] O. Nabinejad, D. Sujan, M. E. Rahman, I. J. Davies, *Effect of oil palm shell powder on the mechanical performance and thermal stability of polyester composites*, Materials and Design, **2015**; 65: 823–830.
- [20] A. Bessadok, S. Marais, S. Roudesli, C. Lixon, M. Metayer, *Influence of chemical modifications on water-sorption and mechanical properties of Agave fibres*, Composites: Part A, **2008**; 39: 29–45.

- [21] M. J. Miah, Farid Ahmed, A. Hossain, A. H. Khan, *Study on Mechanical and Dielectric Properties of Jute Fiber Reinforced Low-Density Polyethylene (LDPE) Composites*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, **2005**; 44: 1443–1456.
- [22] M.A. Flores-Hernandez, I.R. Gonzalez, M.G. Lomeli-Ramirez, F.J. Fuentes-Talavera, J.A. Silva-Guzman, M.A. Cerpa-Gallegos, S. Garcia-Enriquez, *Physical and mechanical properties of wood plastic composites polystyrene-white oak wood flour*, Journal of Composite Materials, **2014**; 48: 209–217.
- [23] K. C. Manikandan Nair, S. Thomas, G. Groeninckx, *Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres*, Composites Science and Technology, **2001**; 61: 2519–2529.
- [24] A. Nefzaoui, *Valorisation des sous-produits de l'olivier*, Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens ; **1991** ; 16 : 101-108.
- [25] A. Clemente, R. Sánchez-Vioque, J. Vioque, J. Bautistaa, F. Millán, *Chemical composition of extracted dried olive pomaces containing two and three phases*, Food Biotechnology, **1997**; 11: 273-291.

CHPITRE I

GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES

L'étude et la conception des matériaux composites suscitent depuis près d'un siècle un grand intérêt dans les domaines multiples et variés de la chimie moderne. Structures hétérogènes isotropes, ou anisotropes, ils présentent des performances souvent bien supérieures à celles des matériaux homogènes (propriétés chimiques, mécaniques, optiques, thermiques ou diélectriques) qui leur offrent des perspectives d'utilisation fort prometteuses [1].

I.1. Les matériaux composites

Le terme « matériau composite » désigne un matériau solide et hétérogène, formé de plusieurs composants distincts, dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants considéré ne possède séparément [2]. La réalisation d'un matériau composite nécessite donc l'association d'au moins deux composants : Le composé principal est appelé matrice. Le second, étant le renfort, qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser. Pour cela, un agent de liaison, appelé interface, est nécessaire [3].

Des charges et des additifs peuvent être ajoutés au composite sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquide, afin de modifier une propriété de la matière à laquelle on l'ajoute (par exemple la tenue aux chocs, la résistance aux UV, la résistance au feu...) [4].

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice [5] :

- Les composites à matrices organiques (CMO), qui constituent aujourd'hui la très grande majorité des composites industriels.
- Les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire, ainsi que le freinage (freins carbone).
- Les composites à matrices métalliques (CMM) intéressent les concepteurs des industries automobiles, électroniques et de loisirs pour répondre à des exigences mécaniques spécifiques.

Les matériaux composites ont été utilisés depuis des décennies. Leurs avantages par rapport aux matériaux classiques résident dans leurs performances et leur légèreté. Ces atouts ont attiré de nombreuses industries comme l'aérospatial, l'automobile, les infrastructures, le sport...etc. notamment grâce à leur bonne tenue mécanique comparable aux matériaux homogènes comme l'acier et à leur faible masse volumique [6]. Le développement des matériaux composites s'est fait de façon évolutive mais aussi révolutionnaire.

I.1.1. La matrice

La matrice permet de lier les fibres du renfort entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). Elle est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres. Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère [7].

On peut décomposer les matières plastiques en deux grandes classes : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Cette distinction se base sur leurs structures moléculaires et leur comportement sous l'effet d'une forte température [8].

I.1.1.1. Les matrices thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables ou thermodurcis sont constitués d'un réseau tridimensionnel de macromolécules. Ils sont obtenus à partir de monomères polyfonctionnels par polycondensation ou polyaddition. Les monomères réagissent entre eux ou avec de petites molécules servant de liant [9].

Les thermodurcissables durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible. Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production de matériaux composites. On trouve les résines polyester qui, associées à des fibres de verre ont une bonne tenue à la température et aux agents chimiques, les résines époxy qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, et les résines phénoliques qui résistent bien au feu [10]. Le tableau I.1 montre les principales caractéristiques des résines thermodurcissables.

Tableau I.1 : Caractéristiques des résines thermodurcissables [11]

Résine	ρ	$\sigma_{traction}$ (GPa)	MOE (GPa)	T_c (°C)
Polyester	1,2	50 - 65	3	120
Phénol Formaldéhyde	1,2	40 - 50	3	120 - 150
Époxyde	1,1 - 1,4	50 - 90	3	120 - 200
Polyuréthane	1,1 - 1,5	20 - 50	1	100 - 120
Vinyl-ester	1,15	70 - 80	3,5	14

1.1.1.2 Les matrices thermoplastiques

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires ou branchées qui ne sont liées entre elles que par des liaisons faibles (van der Waals ou hydrogène). Il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer. Cette opération est réversible. Elles ont de faibles propriétés mécaniques ; un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle [12].

Les matrices thermoplastiques les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle) que l'on trouve dans les colles et adhésifs, le polyéthylène dont on se sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles de shampoing ou les sacs de supermarchés, le polypropylène pour les boîtes alimentaires ou les revêtements de sols, le polystyrène qui intervient dans les meubles, emballage, électroménager, l'automobile, la construction,

les radios, les téléviseurs, jouets, Articles de maison et couverts jetables. Le tableau I.2 montre quelques caractéristiques des polymères thermoplastiques les plus utilisés.

Tableau I.2 : Caractéristiques de quelques thermoplastiques [13,14]

Polymère	ρ (g/cm^3)	$\sigma_{traction}$ (N/mm^2)	MOE (N/mm^2)	A (%)	$R_{(IZOD)}$ (Kj/m^2)	T_{fle} ($^{\circ}C$)
PVC	1,5	50	2400	10 - 50	-	60
PS	1,05	40	2800 - 3500	4	-	90
HDPE	0,95	30 - 35	1000	700 - 1000	5	77
PET	1,39	2,5	3400	90	3	80
PMMA	1,19	65	3300	4	15	95
PP	0,91	20 - 40	1100 - 1600	200 - 1000	-	100

1.1.1.3 Le polystyrène (PS)

Avec une production de 6×10^6 tonnes, le polystyrène occupe la quatrième place après le PE, le PVC et le PP [15]. C'est un polymère dur, cassant, transparent et résistant aux agents chimiques. Il est obtenu par polymérisation du styrène fabriqué par alkylation du benzène par l'éthylène et déshydrogénation de l'éthylbenzène [16]. Le styrène est l'un des rares monomères qui offre la particularité de pouvoir se polymériser par voie radicalaire ou ionique.

- La polymérisation ionique est effectuée en solution et à base température (-80 à $+60^{\circ}C$).
- La polymérisation radicalaire peut être effectuée en solution, en masse, en émulsion ou en suspension [17, 18].

Le polystyrène peut être amorphe et atactique c'est-à-dire que ses centres stériques sont répartis tout au long des chaînes de polymères. La forme isotactique existe à l'état cristallin ou amorphe et présente les mêmes propriétés cette forme est la plus répandue dans le commerce [19].

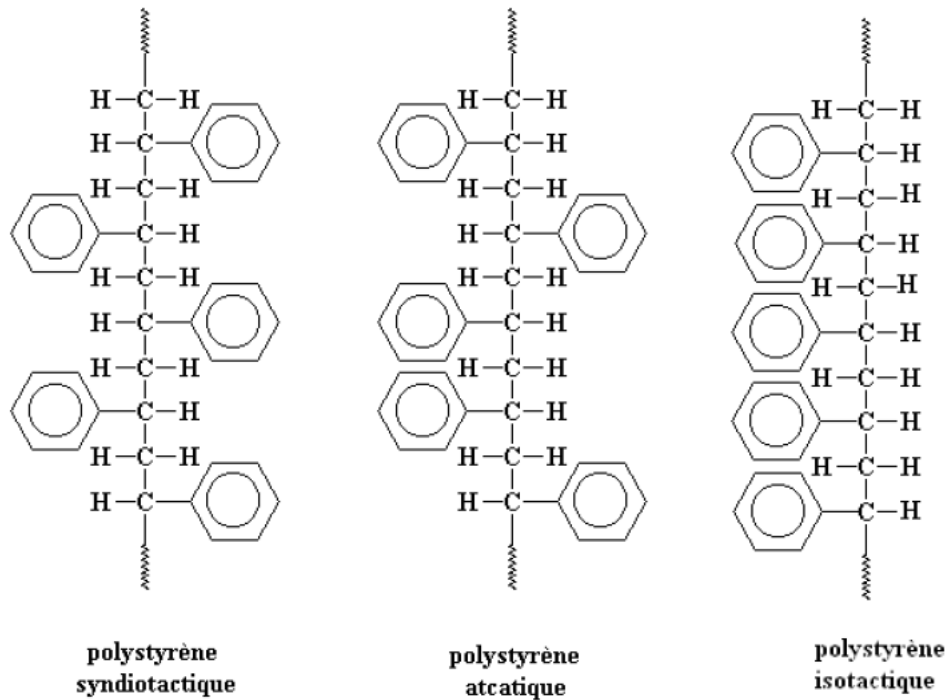


Figure I.1 : forme syndiotactique, atactique et isotactique des chaînes polymères.

A l'échelle industrielle, il est produit par polymérisation en suspension : le styrène est dispersé en fines gouttelettes dans une phase aqueuse. Ce procédé discontinu est de moins en moins utilisé pour le PS standard mais reste d'actualité pour la production de billes ou de perles de PS expansibles PSE.

Polymérisation en masse : procédé continu et délicat utilisé pour la fabrication du PS cristal et du PS choc [20].

La diversification du PS est également due aux additifs que l'on lui ajoute. Par exemple nous retrouvons des lubrifiants améliorant la résistance mécanique du PS. Nous noterons que la plupart des additifs cités ci-dessous sont réactifs et se trouvent dans la matrice du polymère :

- Les lubrifiants permettent de modifier la rhéologie du polymère à l'état fondu. Les lubrifiants typiques sont par exemple, les alcools gras $C_{12} - C_{22}$ ou les acides gras $C_{14} - C_{18}$. Ils sont appliqués soit dans la masse soit en surface de manière à

réduire les frictions avec les appareillages de thermoformage, mais également de conférer au PS une flexibilité accrue.

- Les agents antistatiques ioniques sont utilisés afin de diminuer la chargeabilité du PS. Ils sont appliqués soit sur la surface du polymère soit ajouté lors de la polymérisation.
- Les agents de soufflage utilisés spécifiquement dans le PSE (polystyrène expansé). Ce sont des substances généralement des gaz inertes.
- Les stabilisants comme les antioxydants phénoliques qui sont des stabilisants thermiques et des photoantioxydants qui absorbent les UV.
- Les pigments comme le TiO_2 par exemple.
- Les agents de renforcement pour accroître la résistance aux chocs ou à la chaleur, par exemple, le talc. (La présente étude se base sur les renforts d'origine végétale).

Le polystyrène a des propriétés exceptionnelles définies ci-après :

- Propriétés physiques : transparence sous forme « cristal », brillance, grande légèreté, possibilité de décoration et de collage.
- Propriétés mécaniques : le PS cristal a le comportement d'un polymère très rigide mais fragile, la résistance aux chocs est de l'ordre de $2Kj/m^2$ (fragile). Cette résistance aux chocs croît avec la teneur en élastomère vers $12Kj/m^2$. Il faut noter la facilité de mise en œuvre et la possibilité d'obtenir des designs variés pour le PS.
- Propriétés rhéologiques : comme la majorité des thermoplastiques, les polymères styréniques à l'état fondu ont un comportement non newtonien et un caractère viscoélastique [21].
- Propriétés chimiques : le PS est soluble dans les solvants aromatiques et les halogénés mais également dans les éthers, cétones et esters. Il est résistant aux solutions salines, bases et acides dilués. En présence de lumière UV et d'oxygène le PS s'oxyde, jaunit et devient cassant. Ils présentent une faible absorption d'eau, une bonne stabilité dimensionnelle, de bonnes propriétés d'isolation et une assez bonne résistance aux agents chimiques, d'une densité réelle de 1.03 à 1.05, le

polystyrène est solide à $20^{\circ}C$ et pâteux à $120^{\circ}C$, la fusion s'opérant entre $150^{\circ}C$ et $170^{\circ}C$.

- *Propriétés thermiques* : la littérature décrit les températures des diverses relaxations et transitions. La divergence entre les cas pratique et théorique existe en raison de la conformation du polymère, des additifs et de sa cristallinité. Nous retenons de la littérature : le polystyrène isotactique cristallin $T_g = 100^{\circ}C$, est plus monotone que le polystyrène amorphe $T_g = 80^{\circ}C$.

La dégradation thermique et la photo oxydation interviennent sous atmosphère d'air. Le polymère jaunit par suite d'une oxydation, il se dégrade vers $260^{\circ}C$. En atmosphère inerte le polystyrène se dégrade vers $350^{\circ}C$ et l'auto inflammation vers $490^{\circ}C$. En présence d'oxygène les produits de la décomposition sont le benzaldéhyde, le formaldéhyde, des oxydes de carbone et de l'eau après que les monomères, dimères et trimères se soient produits [22].

Au point de vue de la production commerciale, les principaux plastiques commerciaux à base de PS se divisent en trois types : d'usage général ou standard est le moins coûteux et sert dans les applications qui exigent une bonne transparence et rigidité, comme par exemple, les jouets les emballages, les conteneurs et les assiettes à jeter après usage. Etant donné sa faible conductivité thermique, le PS sert d'isolation thermique sous forme de mousse de polystyrène, où le polymère constitue la matrice solide.

Les principaux inconvénients des plastiques à base de PS sont leur fragilité, leur basse température de fléchissement (de 82 à $88^{\circ}C$) et leur faible résistance aux solvants organiques y compris les produits de nettoyage à sec. En outre, de par leur nature, les résines PS offrent une faible résistance aux intempéries ; lorsqu'elles sont exposées à l'extérieur, elles jaunissent et se fendillent. Cependant, plusieurs des défauts mentionnés précédemment peuvent être surmontés par une formulation adéquate, par copolymérisation du styrène avec les copolymères les plus importants du styrène sont le caoutchouc synthétique à base de copolymères de styrène-butadiène et le copolymère de styrène-butadiène utilisé dans la peinture au latex. Le copolymère de styrène et d'acrylonitrile revêt aussi une grande importance. Les résines ABS sont des systèmes à

deux phases : une phase formée par un caoutchouc à base de copolymère styrène-butadiène et en une matrice vitreuse continue de copolymère de styrène-acrylonitrile. Les plastiques à base d'ABS ont une plus grande stabilité aux températures élevées et une meilleure résistance aux solvants que les PS qualité choc et conviennent particulièrement bien à la fabrication des pièces robustes. Les ABS servent à fabriquer des tuyaux de drainage, d'évacuation et de ventilation, des portes coulissantes, des glissières de fenêtres, des coupes-bises, des coffrages du béton et des appareils ménagers.

Les composants en polystyrène solide comme les tasses de cafés peuvent être recyclés dans des applications comme les casiers de cassettes vidéo, le matériel de bureau, etc. Les déchets de polystyrène expansé et solide sont efficacement recyclés sous forme de poutres en plastique extrudé. Par contre les mousses de polystyrène expansé perdent leurs caractéristiques alvéolaires dans le cadre du processus de récupération, le matériel récupéré peut être retransformé en mousse par gazéification mais le produit est alors plus expansé que le matériel vierge. Il est utilisé sous une forme solide dans les applications de moulages classiques comme les vidéocassettes et les cintres [18].

I.1.2. Le renfort :

Les renforts permettent d'améliorer les propriétés physico-chimiques des matériaux (par exemple, la résistance aux acides et bases pour le stockage de produits chimiques), mais aussi les propriétés mécaniques (résistance à la compression, à l'impact, à l'abrasion...), électriques (résistance électrique, conductivité, ...). Elle permet aussi de faciliter la mise en œuvre et de réduire le coût de fabrication d'un matériau.

Les différentes familles de charges peuvent être décomposées et classées suivant leur type :

- Les charges particulières : qui se divisent en deux sous-familles :
 - Les charges renforçantes qui ont une action bénéfique sur les propriétés de la matrice.

- Les charges inertes qui n'ont pas d'effet sur les propriétés mais qui permettent de diminuer le prix de revient du mélange.
- Les charges fibreuses : assurent les propriétés mécaniques du matériau composite et un grand nombre de fibres sont disponibles sur le marché en fonction des coûts de revient recherchés pour la structure réalisée. Les renforts constitués de fibres se présentent sous les formes suivantes : linéique (fils, mèches), tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel ou plus).

La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée dans l'organigramme ci-dessous (Figure I.2).

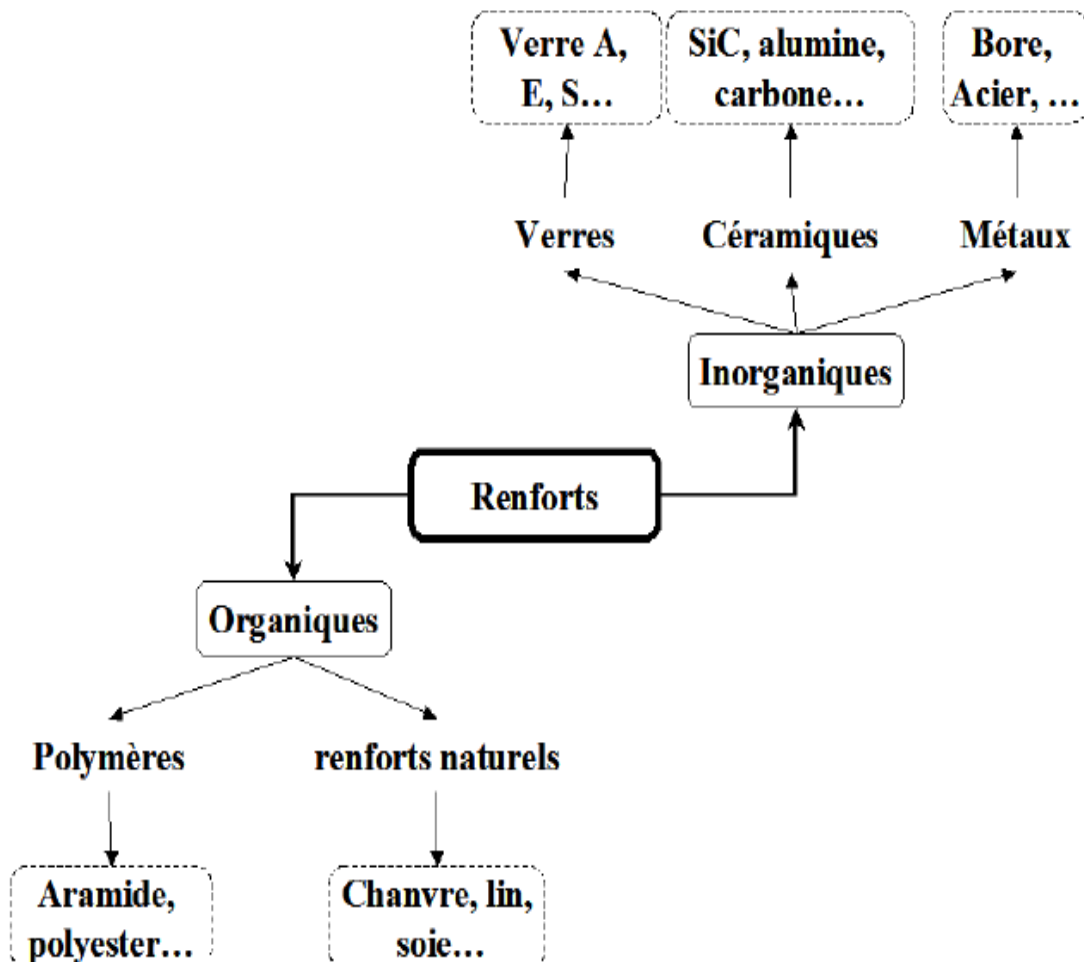


Figure I.2 : Différents renforts existants [23].

I.1.2.1. Les renforts naturels :

Les fibres naturelles sont classées généralement en fonction de leurs origines : animale, végétale et minérale. Les fibres d'origine végétale sont principalement des fibres ligno-cellulosiques qui proviennent habituellement du bois (de feuillus ou de résineux). D'autres fibres peuvent être utilisées comme des fibres de tige ou de feuilles comme les pailles de céréales, les cannes ou les roseaux, des fibres prélibériennes comme le lin, le chanvre ou le kenaf, des fibres de feuillus comme l'abaca ou le sisal ou des fibres de grains comme le coton ou les noix de coco [21].

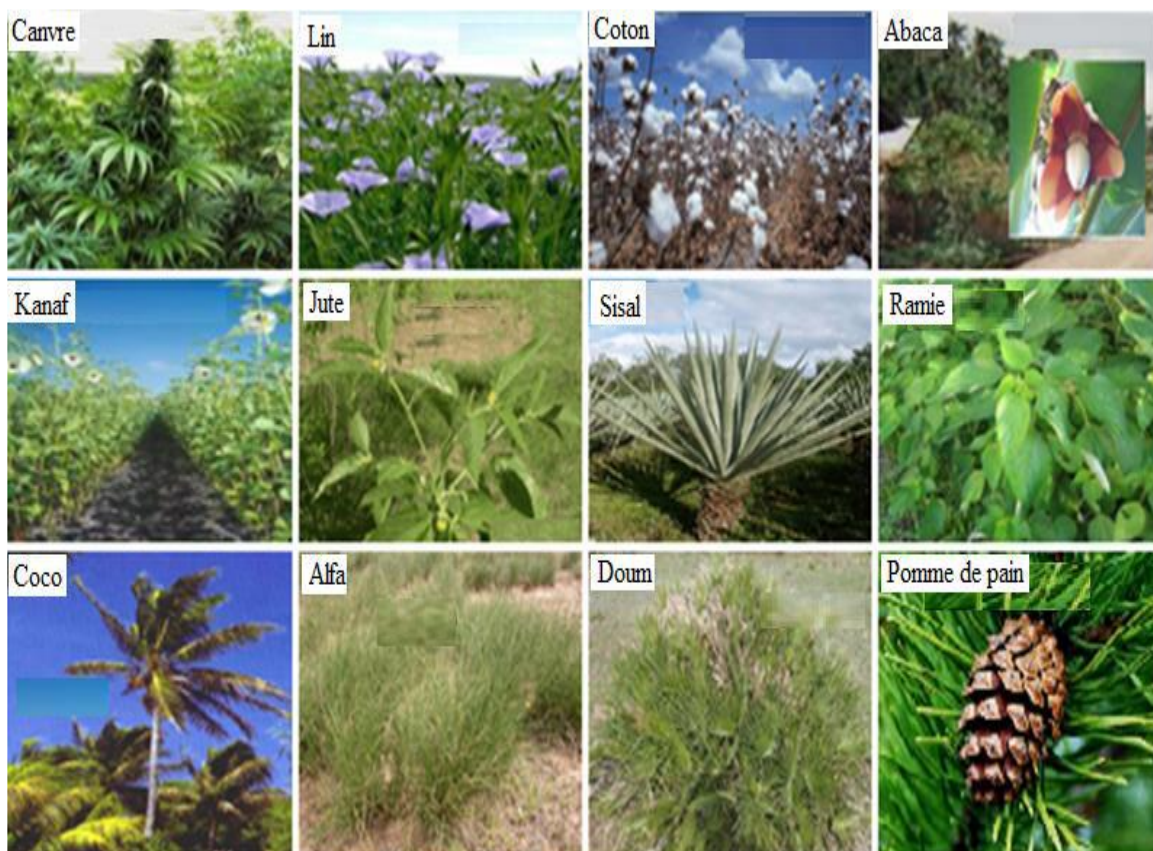


Figure I.3. Quelques plantes, origine des fibres utilisées comme renfort dans les matrices polymères [24].

Les fibres végétales trouvent beaucoup d'applications dans le domaine du textile (habillement, ameublement). Vu leurs propriétés mécaniques spécifiques et leur caractère renouvelable, elles commencent à trouver des débouchés dans d'autres secteurs d'activité industrielle (emballage, automobile).



Figure I.4. Application des matériaux composites à base de fibres naturelles [25].

La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Essentiellement, on distingue quatre composés : la cellulose, les hémicelluloses, les pectines et la lignine [23]. Les proportions de ces constituants varient beaucoup selon les fibres et la cellulose est l'élément constitutif majeur (Tableau I.3). Chaque fibre se présente sous la forme d'un biocomposite multicouches dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant l'élément structurant très rigide qu'est la cellulose.

Tableau I.3 : Composition chimique de certaines fibres naturelles [26-34]

Fibre	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Autre (%)
Paille de riz	28-36	23-28	12-16	15-20
Paille de blé	29-35	26-32	16-21	4-9
Alfa	33-38	27-32	17-19	6-8
Grignon d'olive	25-58	17-35	23-35	0.5-5
Noyaux des dattes	16.62	19.35	4.13	6.46
Jute	45-53	18-21	21-26	0.5-2
Bambou	26-43	15-29	21-31	1.7-5
Lin	67-71	24-26	21-23	5
Sisal (Agave)	43-56	21-24	7-9	0.6-1
Ramie	68-76	13-16	0.6-0.7	1.9

1.1.2.1.1. Cellulose

La cellulose représente la molécule biologique la plus abondante sur terre. D'un point de vue chimique, la cellulose est une macromolécule constituée par une très longue chaîne stéréorégulière composée de maillons de glucose $C_6H_{12}O_6$ (Figure I.5). Le motif de répétition est le dimère cellobiose. Le nombre de motifs de répétition ou le degré de polymérisation varie suivant l'origine de la cellulose. Ce polymère présente un grand intérêt du point de vue industriel puisque de nombreuses fibres (coton, chanvre, jute, lin...) sont composées de cellulose [35].

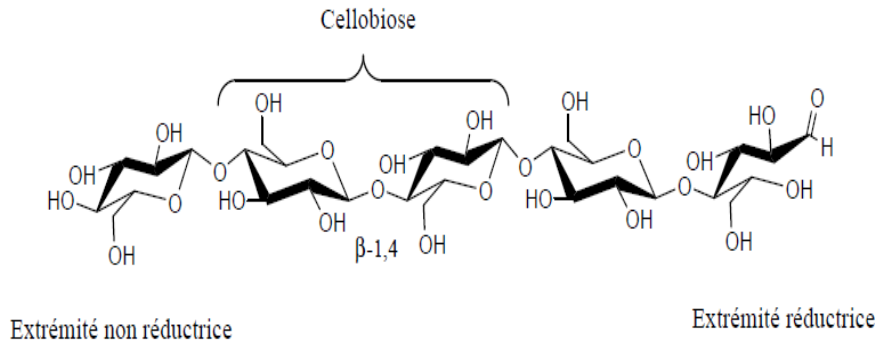


Figure I.5: Molécule de cellulose (n répétitions du motif cellobiose)

La cellulose possède une structure fibrillaire et partiellement cristalline (Figure I.6), les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines ordonnées et de zones amorphes totalement désordonnées [35].

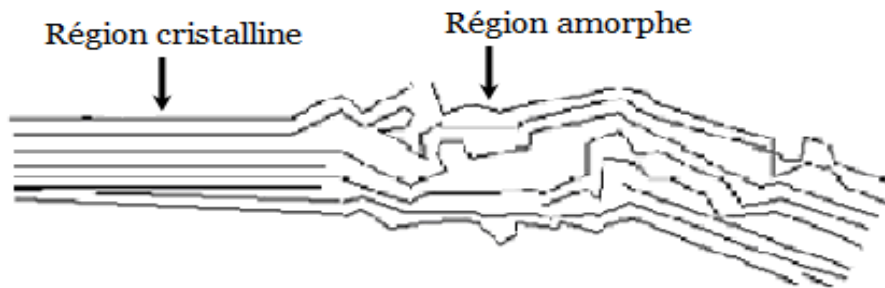


Figure I.6 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

Dans la zone cristalline, les chaînes cellulosiques sont disposées parallèlement les unes aux autres, liées par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires. Toutes les propriétés de la cellulose sont étroitement corrélées à la forte densité des liaisons hydrogène qui se développent entre les chaînes. Les interactions moléculaires sont fortes et assurent l'essentiel de la cohésion tout en empêchant la pénétration des réactifs. Grâce à sa grande cohésion, la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants. La cellulose est de nature très hydrophile. Le remplacement d'une partie des interactions inter-chaînes par des liaisons hydrogènes entre la cellulose et l'eau provoque une plastification du matériau et donc une diminution de ses caractéristiques mécaniques.

I.1.2.1.2. Les hémicelluloses

Dans la plupart des fibres naturelles, la cellulose est mélangée à des hémicelluloses qui sont également des polysaccharides. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. En plus du glucose, les monomères des hémicelluloses peuvent être du xylose, du mannose, du galactose, du rhamnose, ou de l'arabinose (Figure I.7). Les hémicelluloses sont composées majoritairement de D-pentoses, parfois de petites quantités d'oses de configuration L.

Le xylose est toujours l'ose le plus représenté mais les acides mannuronique et galacturonique sont aussi souvent présents [35]. Les hémicelluloses ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale (type cellulaire, localisation dans la paroi ou bien encore âge des tissus [36-38].

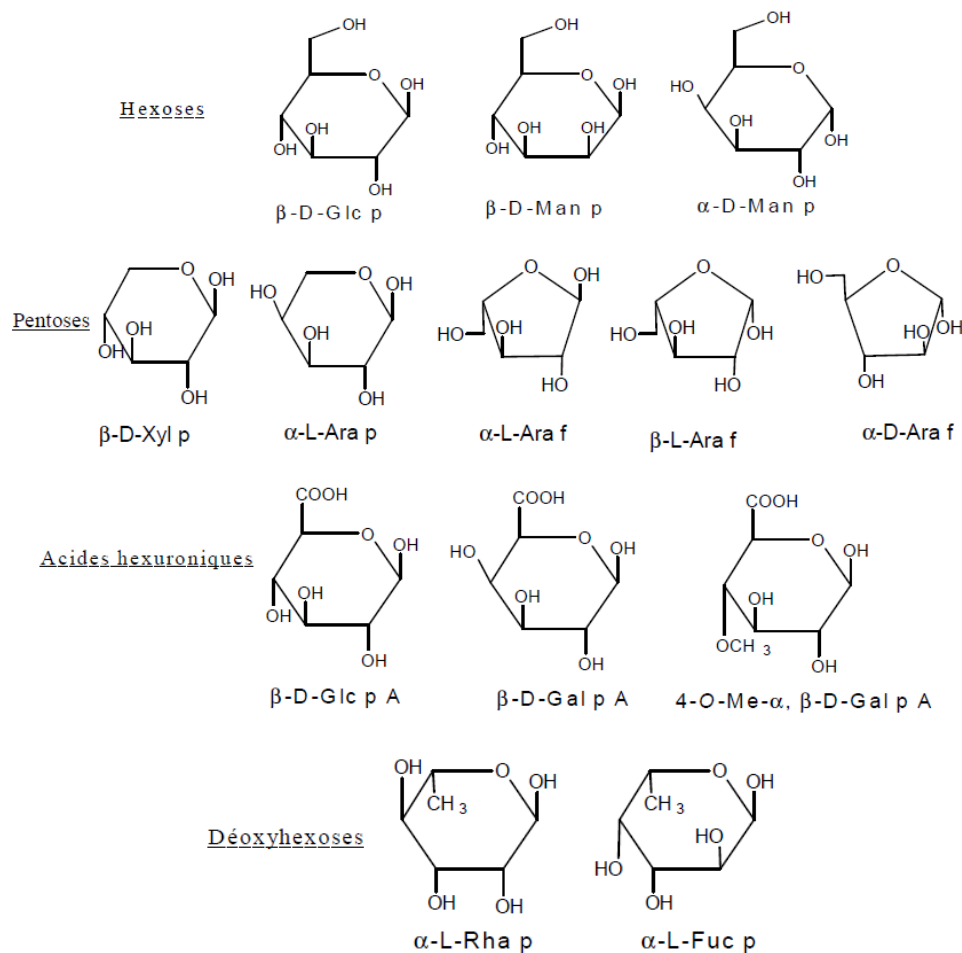


Figure I.7 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses [36]

I.1.2.1.3. Les lignines

La lignine ou les lignines sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques (l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique), dont la structure dépend également de l'espèce végétale [39]. On ne peut pas de ce fait leur attribuer une structure moléculaire définie. Elles sont composées de constituants aliphatiques et aromatiques (Figure I.8).

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

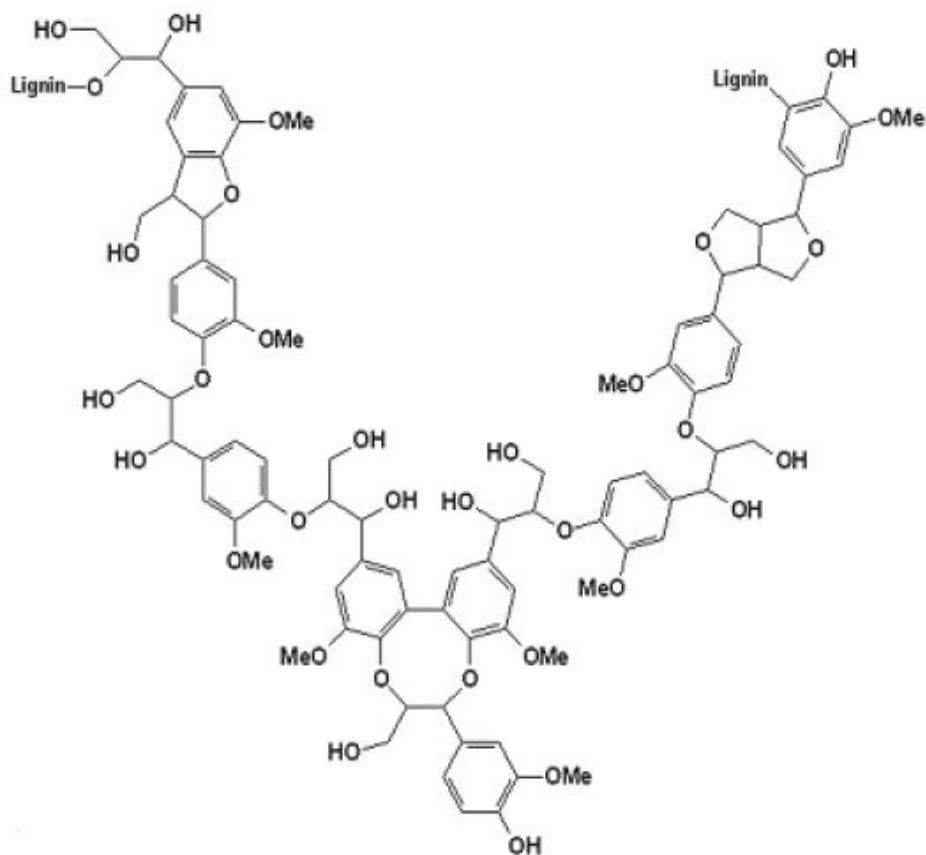


Figure I.8 : Représentation schématique de la lignine [39]

I.1.2.1.2. Propriétés usuelles des fibres :

A l'échelle microscopique, l'architecture des fibres est complexe. Selon **Sedan [40]**, elles sont constituées par des fibrilles, elles-mêmes formées par des chaînes de cellulose (Figure I.9). Les chaînes de cellulose s'associent entre elles de façon parallèle par des liaisons hydrogène pour former des microfibrilles dont la section (de l'ordre de quelques nm) est variable selon les espèces végétales [41]. L'enchaînement des unités constitutives de la cellulose induit une rigidité des chaînes qui, alliée à la grande régularité des enchaînements et au développement des liaisons hydrogènes inter et intra moléculaires, est particulièrement favorable à une cristallinité élevée. La formation de zones cristallines très cohésives est responsable de l'essentiel des propriétés physiques et chimiques de ce matériau.

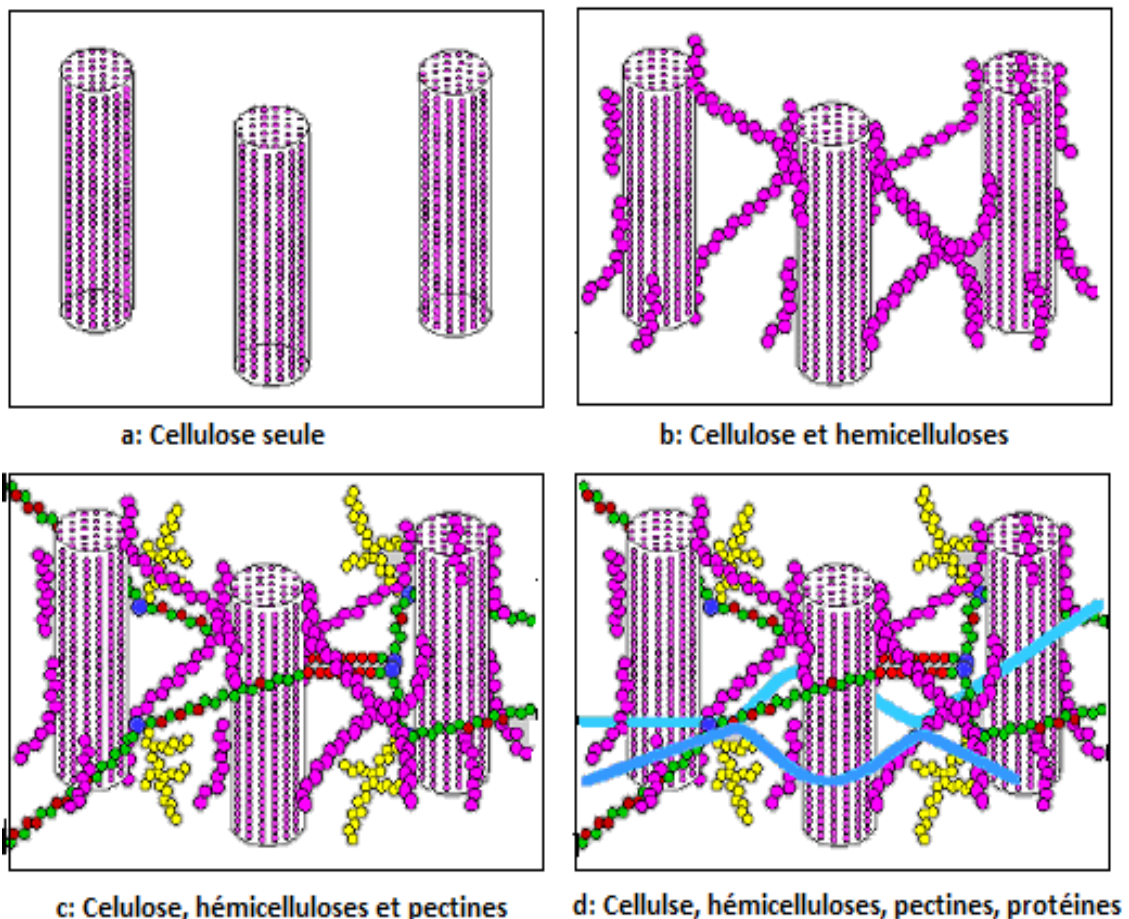


Figure I.9 : Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres de chanvre à l'échelle micrométrique [40].

A l'intérieur de la fibre, les chaînes cellulosiques sont réunies en micro fibrilles qui en s'agglomérant forment des fibrilles sur plusieurs couches. L'angle qui existe entre ces éléments très structurés et l'axe de la fibre conditionne la rigidité de la fibre [42]. Les liaisons hydrogènes qui s'établissent le long et entre les chaînes macromoléculaires sont à la base des bonnes propriétés des fibres cellulosiques [43].

Du point de vue mécanique, la cellulose cristalline est l'un des polymères ayant le module d'élasticité le plus élevé, environ $136GPa$ à comparer aux $75GPa$ de la fibre de verre. Cette rigidité provient de la structure cristalline qui suit un agencement supramoléculaire hélicoïdal très ordonné. Lors d'une elongation des fibres, il se produit un couplage torsion/traction qui peut avoir des conséquences sur l'interface, sur la déformation ou sur les mécanismes de rupture d'un composite.

Du point de vue thermique, la plupart des fibres naturelles perdent de leur rigidité dès $160^{\circ}C$ et on voit la lignine se dégrader aux alentours de $200^{\circ}C$. **Poletto et al [44]** ont observés des effets irréversibles comme le changement de viscosité, l'augmentation de la dégradation avec l'oxydation. Néanmoins, la destruction de l'ordre cristallin n'apparaît qu'au-dessus de $350^{\circ}C$ par agitation thermique des molécules [45].

Le Tableau I.4 regroupe les principales propriétés de différentes fibres naturelles. La dispersion de ces propriétés y compris du point de vue morphologique dépend de la variabilité des fibres. Cela provient essentiellement des conditions climatiques et de la nature du procédé de récolte. D'un point de vue mécanique, les fibres de chanvre, lin et kénaf possèdent un haut module d'élasticité comparées aux autres fibres d'origine naturelle et une déformation à la rupture de même ordre de grandeur. De plus, ces mêmes fibres (chanvre, lin et kénaf) présentent un module d'Young du même ordre de grandeur que celui des fibres de verre et une déformation à la rupture moins importante ce qui en fait de bons candidats comme renforts fibreux.

Tableau I.4 : Caractéristiques des fibres naturelles [26]

Fibres	Diamètre (μm)	Facteur de forme (l/d)	Module de traction (GPa)	Déformation maximale (%)
Coton	12-25	2000	6-10	6-8
Lin	12-30	1500	50-70	1.3-3.3
Chanvre	16-50	550-960	30-60	1.7-2.7
Kénaf	14-33	-	60	1.7-2.1
Jute	5-25	110	20-55	1.5-2
Sisal	100-400	100	9-22	3-14
Banane	50-250	-	7-20	1.8-3.5
Abaca	50-280	-	-	2.1-2.4
Verre E (filament)	-	-	72-73	4.6-4.8

I.2. Les composites : matrice polymère / fibres végétales

Les fibres naturelles comme éléments de renfort dans les matériaux composites ont fait l'objet de nombreuses études durant les dernières décennies. L'automobile est un exemple de secteur qui utilise des fibres cellulosiques notamment dans les panneaux de porte, les dossiers de sièges, les tableaux de bord et les pièces intérieures. Ces renforts constituent une alternative aux fibres synthétiques. Ces dernières dures et rigides, en particulier les fibres de verre sont abrasives et présentent des dangers potentiels pour la santé notamment par les particules qu'elles génèrent pendant l'usinage [46]. En contre partie, les fibres de cellulose sont des renforts qui permettent :

- D'abaisser le coût du composite.
- D'obtenir des matériaux avec de bonnes propriétés mécaniques (Tableau I.5).
- D'éviter les problèmes potentiellement causés par les fibres minérales.

Tableau I.5: Propriétés mécaniques de composite polystyrène chargé de fibres [47-52]

PS/Renforts fibreux	Propriétés en flexion		Propriétés en traction	
	x Résistance (MPa)	Module (GPa)	x Résistance (MPa)	Module (GPa)
PS pur	34-63	2.6-3.7	19-21	1.2-1.9
PS/ bagasse	-	-	34.1	1.750
PS/ hemp	76.7	4.226	40.4	
PS/feuille d'ananas	22.64	0.824	31.66	4.294
PS/ farine du bois	46-53	3.3-5.7	31-35	3.2-5.5
PS/ fibre de palmier	34.82	3.5	26-28	1.5-1.7
PS/ Agave	43-54	-	21-43	-

Les matrices communément utilisées dans l'élaboration de composites à base de fibres naturelles sont des thermoplastiques, tels le polypropylène et le polyéthylène [53] ou thermodurcissables tels que certain polyester [54]. Elles ont pour rôle de lier les fibres de renforts, répartir les contraintes subies, apporter la tenue chimique de la structure et donner la forme désirée au produit. Jusqu'à présent, on utilisait les résines thermodurcissables associées aux fibres longues mais l'emploi des polymères thermoplastiques renforcés de fibres courtes se développe fortement.

La faible densité, le faible coût, la disponibilité et l'aptitude au recyclage de ces fibres encouragent le développement de nouvelles applications dans les composites. Certaines études suggèrent que ces fibres ont un réel avantage concurrentiel face aux fibres de verre [55]. Cependant, les fibres naturelles possèdent une absorption d'humidité élevée, qui peut être un problème majeur, en plus des problèmes liés aux procédés de mise en forme des matériaux.

Pour pallier aux défauts des fibres naturelles, de nombreux chercheurs ont tenté de modifier leurs propriétés de surface afin d'améliorer leur adhésion avec une matrice polymère. Des méthodes physico chimiques variées comme les traitements corona [56],

plasma [57], alcalin [58], thermique [59], le greffage par copolymérisation [60], le traitement avec des silanes [61] (ou autres produits chimiques) ont permis d'améliorer la compatibilité des fibres avec la matrice.

En plus de l'adhésion interfaciale fibre/matrice, les propriétés mécaniques des matériaux composites sont très sensibles à différents paramètres notamment : le taux de fibres, leur morphologie ainsi que leur orientation et leur état de dispersion dans la matrice.

I.2.1. Influence du taux de renfort :

L'augmentation du pourcentage de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performances dans certains cas. D'après la littérature, il est assez peu fréquent de trouver des composites fabriqués qui contiennent un pourcentage de fibres supérieur à 50-60%, sans rencontrer de nombreuses difficultés lors du moulage. Adeosun et al [62] ont observé, qu'à partir d'un taux de 50% en fibres, le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures. L'augmentation de la proportion de fibres lignocellulosiques a aussi pour conséquence directe, la multiplication des problèmes liés à l'usage d'un matériau biologique hygroscopique et putrescible.

I.2.2. Influence de la morphologie

La taille de l'élément renforçant a naturellement une influence sur le procédé de fabrication mais aussi sur les propriétés mécaniques du composite. Le facteur de forme (L/d) est le paramètre le plus important. Des études consacrées à la comparaison entre des farines, des particules et des fibres ont montré que pour des facteurs de forme faibles (<10), les renforts se comportent comme des charges, alors que dans le cas contraire, les renforts confèrent des caractéristiques mécaniques améliorées. S'agissant des effets de la taille des particules de farine de bois, Shaler et al [63] ont observé une meilleure résistance à la propagation de fissures pour de plus grandes particules alors que dans le même temps, il y avait une diminution de la résistance à l'amorçage de fissures (la concentration des contraintes est plus importante). Dans une autre étude, Stark et al [64] ont abouti à la conclusion que c'est bien le facteur de forme qui est le

paramètre prépondérant qui influence les propriétés mécaniques. Ces résultats sont la suite des travaux de **Sanadi et al [65]** où l'on distingue les particules, qui améliorent la rigidité, des fibres, qui améliorent la résistance mécanique.

I.2.3. Influence de l'orientation et de la dispersion du renfort

Il est évident que la dispersion du renfort qui conduit à un mélange plus ou moins intime des composants est un paramètre qui influence les propriétés physico-mécaniques du composite. En effet les particules ou renforts ont tendance à se regrouper et à s'agglomérer ce qui crée des défauts. L'orientation des fibres génère une anisotropie, qui détermine des axes forts, pour le matériau, selon lesquels les fibres seront sollicitées longitudinalement (direction la plus résistante de la fibre). **Charlet et al [66]** ont étudié à l'aide de deux extrudeuses le rôle de la dispersion des renforts (farines, fibres). Les deux types de mélanges ont été réalisés afin de déterminer l'importance du ratio géométrique et de l'homogénéisation du mélange. Les résultats montrent que l'amélioration du processus de mélange permet une augmentation du module d'élasticité et de l'élongation à la rupture supérieure à 10%.

I.2.4. Modification des fibres lignocellulosiques :

Les fibres de cellulose sont incompatibles avec les polymères hydrophobes. Or, la qualité de l'interface fibre-matrice est importante pour l'utilisation des fibres naturelles comme fibres de renfort pour les polymères. Il est donc très souvent nécessaire de modifier la surface des fibres pour optimiser cette interface. Les méthodes de modification sont différemment efficaces en ce qui concerne l'adhésion entre la matrice et les fibres. **[65, 67, 68]**

Les fibres de renfort peuvent être modifiées par des méthodes physiques ou chimiques. Les méthodes physiques induisent un changement des propriétés structurelles et surfaciques de la fibre cellulosique ou de la matrice thermoplastique **[69-71]**. On peut citer entre autres :

- L'irradiation par Ultra-violet
- Les traitements par décharges électriques (corona, plasma froid)
- Le traitement par irradiation γ .

Les modifications chimiques comprennent des traitements avec de la soude, du silane (alcoxyde de silicium fonctionnalisé), de l'acide acétique, ou encore des molécules à base de benzoyl, d'isocyanate, de triazine ou d'imidazolidinone, etc. [66-68, 70, 72].

La méthode de couplage chimique est l'une des méthodes chimiques importantes, qui permet l'amélioration de l'adhérence interfaciale. La composition chimique des agents de couplage leur permet de réagir avec la surface des fibres formant un pont de liaisons chimiques entre la fibre et la matrice. En général, les agents de couplage sont des molécules possédant deux fonctions, la première fonction réagit avec les groupes -OH de la cellulose et la seconde avec les groupes fonctionnels de la matrice [68].

Lorsque deux matériaux sont incompatibles, il est également possible d'introduire un troisième matériau ayant des propriétés intermédiaires entre celles des deux autres afin d'améliorer cette compatibilité.

1.2.4.1. Traitement à la soude

Le traitement à la soude ou mercerisage est l'un des traitements chimiques les plus utilisés avec les fibres naturelles lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les thermoplastiques et thermodurcissables [65, 68, 72]. La modification importante apportée par un traitement alcalin est la diminution des liaisons hydrogène entre la cellulose et les deux autres principaux constituants : hémicellulose et lignine. La définition standard du mercerisage (proposée par la norme ASTM D 1965) est la suivante : procédé qui consiste à soumettre une fibre végétale à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important résultant en des changements dans la structure fine, la dimension, la morphologie et les propriétés mécaniques [62, 64].

Le traitement par la soude change la topographie de la surface des fibres, supprime la cire, la pectine, une partie de la lignine, et l'hémicellulose ce qui est favorable à l'utilisation ultérieure des fibres comme renfort de matériaux polymères. En effet, l'élimination de ces composants est nécessaire car du fait de leur structure amorphe, ils conduisent à une résistance en traction plus faible [67, 72].

En plus, après le traitement à la soude, beaucoup de groupes ($-OH$) sont présents sur la surface des fibres (Figure I.10) et on peut donc traiter les fibres facilement avec d'autres constituants chimiques comme les silanes, l'acide acétique...

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

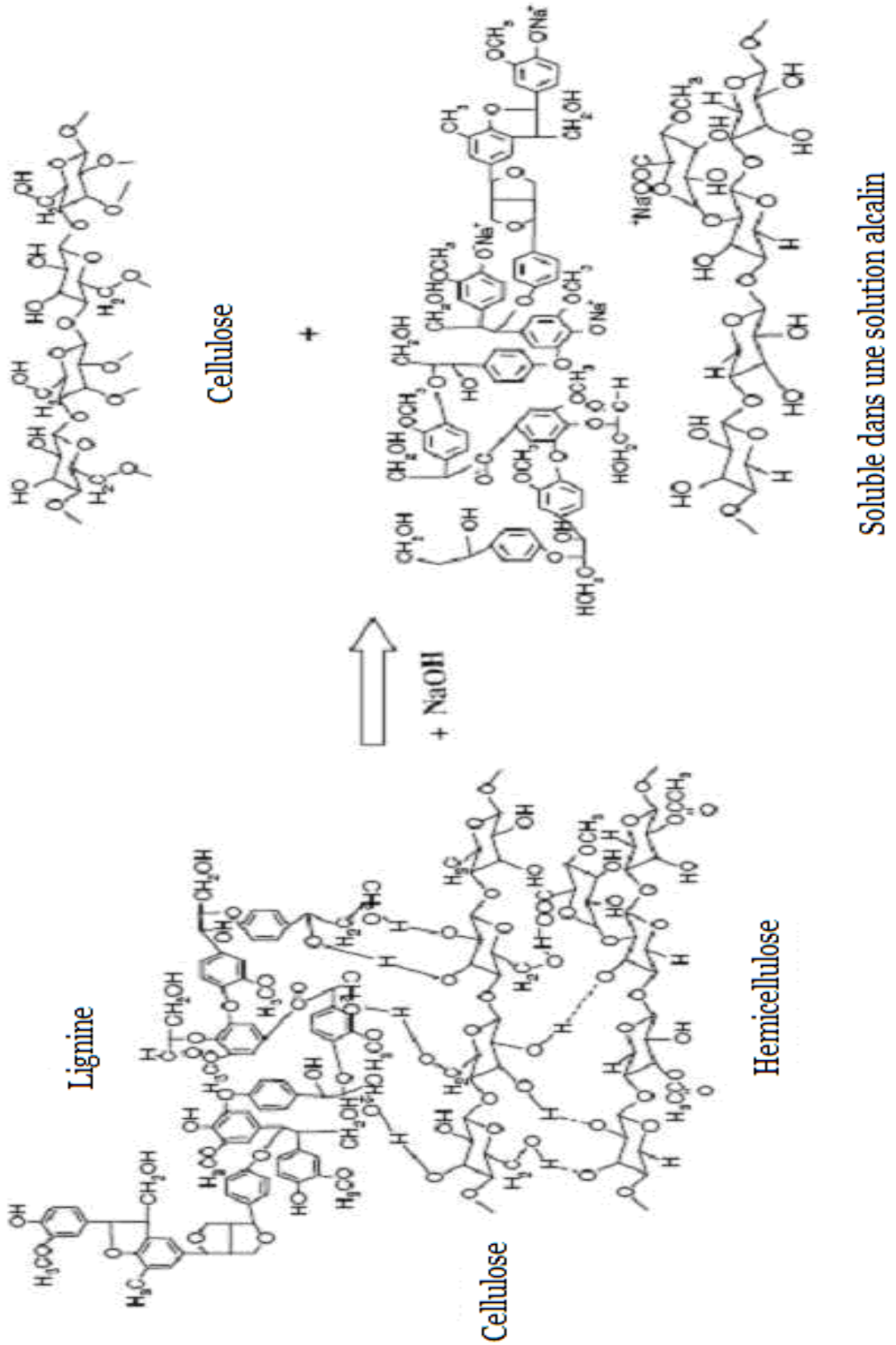


Figure I.10 : Réaction de traitement par la soude.

Le type d'alcalin ($KOH, LiOH, NaOH$) et sa concentration influent sur le degré de gonflement, et donc le degré de transformation en cellulose-II. Des études ont montré que Na^+ a un diamètre favorable et capable d'élargir l'espace entre les plans réticulaires et d'y pénétrer. Cela conduit à la formation d'un réseau ($Na-cellulose-I$), réseau comportant des distances relativement grandes entre les molécules de cellulose. Les espaces créés sont remplis de molécules d'eau. Dans cette structure, les groupes ($-OH$) de la cellulose sont convertis en groupes ($-ONa$), élargissant les dimensions des molécules. Des lavages ultérieurs à l'eau enlèveront les liaisons ($Na-ions$) et convertiront la cellulose en une nouvelle structure cristalline, la cellulose II [66] (Figure I.11). La soude permet une transformation complète du réseau de cellulose I en cellulose II, contrairement aux autres solutions alcalines qui ne conduisent qu'à une transformation partielle du réseau.

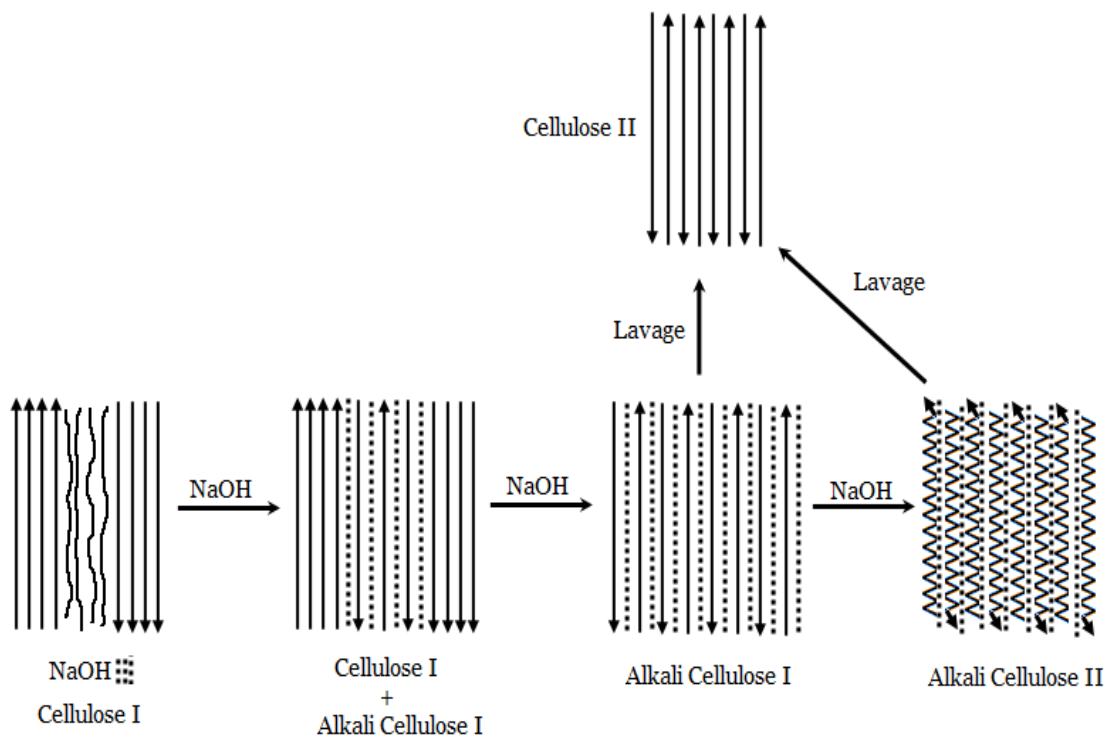


Figure I.11 : La structure de cellulose I et cellulose II.

Le traitement d'alcalisation influence les propriétés thermiques et physiques des fibres naturelles [67, 72-75]. Loan et al [76] a étudié la modification de surface des fibres de jute. Il a montré que le traitement à la soude ($NaOH$ 1%, 4 heures) améliore la résistance de la fibre (Figure I. 12). A cause du traitement alcalin, l'hémicellulose et la

lignine sont supprimées, la région interfibrillaire est moins dense et moins rigide, ce qui permet aux fibrilles de se réorganiser dans le sens de la traction. Lorsque les fibres sont étirées, de tels arrangements entre les fibrilles se traduiraient par un meilleur partage de la charge.

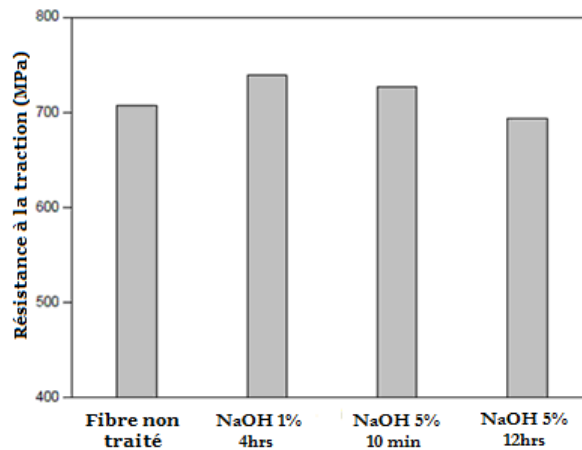


Figure I.12: Essai de traction sur des fibres de jute traitées avec différentes solutions de soude [76].

Des études sur la modification de surface des fibres du palmier, réalisées par **Sreekala et al [67]**, montrent que le traitement avec la soude ou le silane améliore le module d'Young des fibres. **Ray et al. [72]** et **Mwaikambo et al [75]** ainsi que **Morrison et al. [77]** observent également le même type de résultats sur d'autres fibres naturelles.

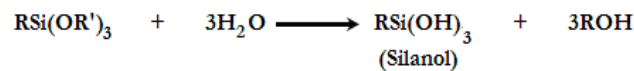
Il est rapporté que le traitement alcalin a deux effets sur la fibre : (1) il augmente la rugosité de surface, et (2) il augmente la quantité de cellulose exposés sur la surface de la fibre, augmentant ainsi le nombre de sites de réaction possible (groupes $-OH$) [78]. Par conséquent, le traitement alcalin a un effet durable sur le comportement mécanique des fibres, en particulier sur la résistance et la rigidité des fibres.

1.2.4.2. Traitement par les silanes

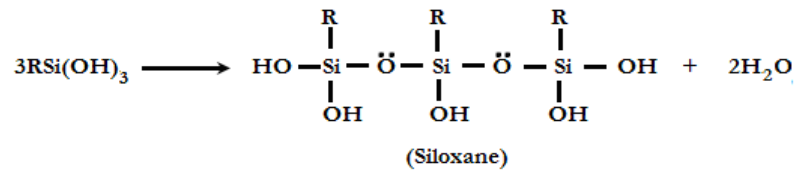
Un alcoxyde de silicium fonctionnalisé appelé à défaut silane, représenté par $R'-Si(OR)_3$, est l'un des meilleurs agents de couplage, utilisés dans les composites polymère-fibres de bois. Ce sont des composés hydrophiles avec différents groupements associés au silicium tels qu'une extrémité va interagir avec la matrice et l'autre avec la

fibre hydrophile, agissant comme un pont entre eux. L'absorption de silane est très dépendante d'un certain nombre de facteurs, comme le temps d'hydrolyse, la fonctionnalité, la température et le pH. Les alkoxydes de silicium sont capables de former des liaisons avec les groupes hydroxyles. Les silanols peuvent former des polysiloxanes par réaction avec les groupes hydroxyles de la fibre [66, 79]. La réaction chimique est décrite Figure I.13.

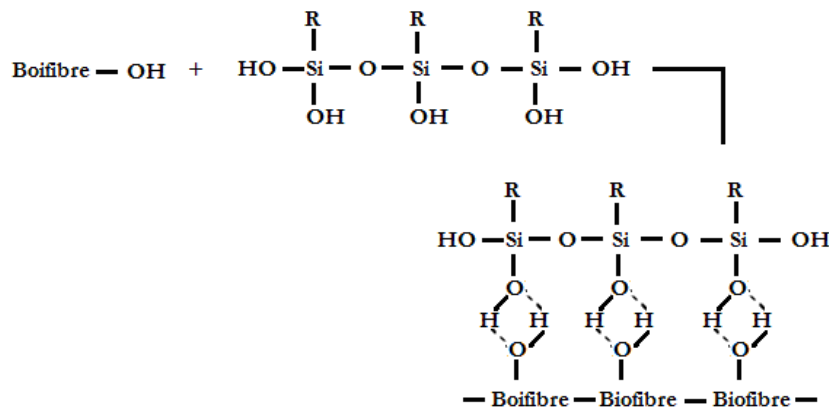
- Hydrolyse



- Condensation



- Liaison d'hydrogène



- Greffage de la surface

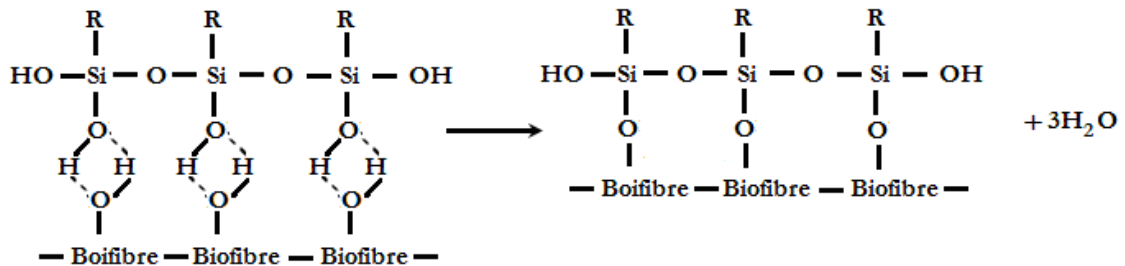


Figure I.13 : Réactions chimiques du traitement par un alcoxyde de silicium fonctionnalisé [80].

Des solutions de silane dans un mélange d'eau et d'éthanol à une concentration de 0,033% ont été utilisées par **Valadez et al. [81]** pour traiter les fibres. Ils ont constaté que l'effet du traitement par le silane conduisait à une résistance en traction plus élevée que le traitement alcalin. Il a également été vérifié que l'interaction entre la fibre et la matrice HDPE (polyéthylène haute densité) est beaucoup plus forte lorsque la topographie de surface de la fibre est combinée avec une modification chimique de la surface de la fibre par un agent de couplage de type silane.

D'autres études, comme **Demir et al [82]** sur PP/fibre de luffa (Figure I.14), **Ichazo et al [83]**, **Wu et al [84]** et **Coutinho et al [85]** sur PP/fibre de bois, **Colom et al [86]** sur HDPE/fibre naturelle ainsi que **George et al [87]** sur époxy/fibre de lin mettent également en évidence que le silane augmente la compatibilité entre les fibres et la matrice.

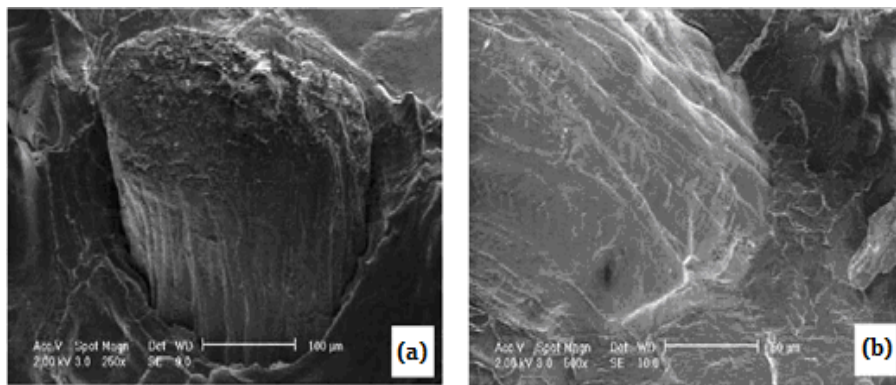


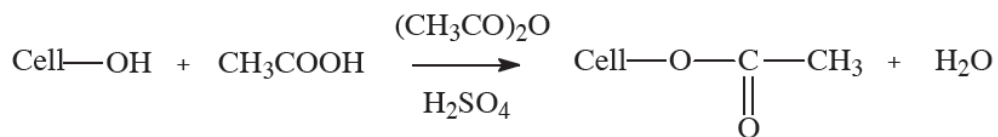
Figure I.14. Micrographies (MEB) de la surface de rupture des composites PP-LF contenant 15% en poids de (a) fibre de luffa (LF) non traité ; (b) fibre de luffa traitée par 3-(triméthoxysilyl)-1-propanethiol (MS) [82].

Selon **Huy Tung et al [73]**, lorsque la concentration massique de silane augmente de 0,5% à 1%, la résistance au cisaillement à l'interface est augmentée. Toutefois, aucune différence n'est observée lorsque la concentration de silane passe de 1% à 2%. Avec l'augmentation de la concentration de silane, les groupements alcoxydes réagissent avec les fibres de bambou et la surface est plus active. Mais, quand la concentration de silane est égale à 2%, la concentration de silane à la surface des fibres ne peut plus augmenter car là celle-ci est saturée, le silane n'améliore plus l'activation de surface. Une quantité de 1% silane est donc suffisante pour couvrir toute la surface des fibres de bambou.

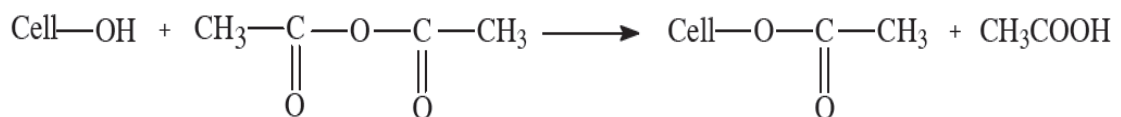
I.2.4.3. Acétylation

L'acétylation est une méthode plutôt attrayante pour modifier la surface des fibres naturelles et la rendre plus hydrophobe. Elle a été utilisée pour réduire le gonflement du bois dans l'eau et a été étudiée plus que toute autre réaction chimique des matériaux lignocellulosiques. Le principe de la méthode est de faire réagir les groupes hydroxyles ($-OH$) de la fibre avec les groupements acétyls (CH_3CO^-), et donc de rendre ainsi la surface de la fibre plus hydrophobe. Les groupes hydroxyles qui réagissent sont ceux des constituants mineurs de la fibre, c'est-à-dire la lignine et les hémicelluloses, et ceux de la cellulose amorphe. Les groupes hydroxyles des régions cristallines de la fibre sont étroitement compactés grâce à des liaisons intermoléculaires fortes, et sont inaccessibles aux réactifs chimiques. L'acétylation du groupe $-OH$ est représentée ci-dessous [65, 67, 68] :

- Acétylation avec un catalyseur acide



- Acétylation sans catalyseur acide :



Parce que l'acide acétique ne réagit pas suffisamment avec la cellulose, il est préférable d'utiliser l'anhydride acétique. Toutefois, l'anhydride acétique n'est pas un très bon agent de gonflement de la cellulose, alors pour accélérer la réaction, la cellulose est d'abord trempée dans l'acide acétique et ensuite traitée avec l'anhydride acétique pendant 1 à 3 h. Dans les composites renforcés par les fibres naturelles, l'acétylation des groupes hydroxyles gonfle la paroi des cellules végétales réduisant considérablement la nature hygroscopique des fibres de cellulose. Cela entraîne une stabilité dimensionnelle des composites, car aucune absorption d'eau ne peut conduire à un gonflement ou un retrait du matériau composite [68].

Rana et al. [88] ont étudié les propriétés thermiques et la morphologie de surface des fibres de jute acétylées. Les courbes d'analyse thermogravimétrique des fibres de jute acétylées montrent que la décomposition de l'hémicellulose a disparu, et que la perte de poids associée à l'étape principale de dégradation (373°C) a augmenté. La température de décomposition principale a augmenté de 363 à 373°C, indiquant que la stabilité thermique des fibres de jute acétylé est supérieure à celle des fibres non traitées. Les mêmes conclusions ont été faites par **Albano et al. [89]** lors de l'étude de l'acétylation des fibres de sisal.

D'après **Bledzki et al [90]**, la résistance en traction des composites PP/fibre de lin augmente avec le degré d'acétylation. Après 18% d'acétylation, cette résistance diminue (Figure. I.15).

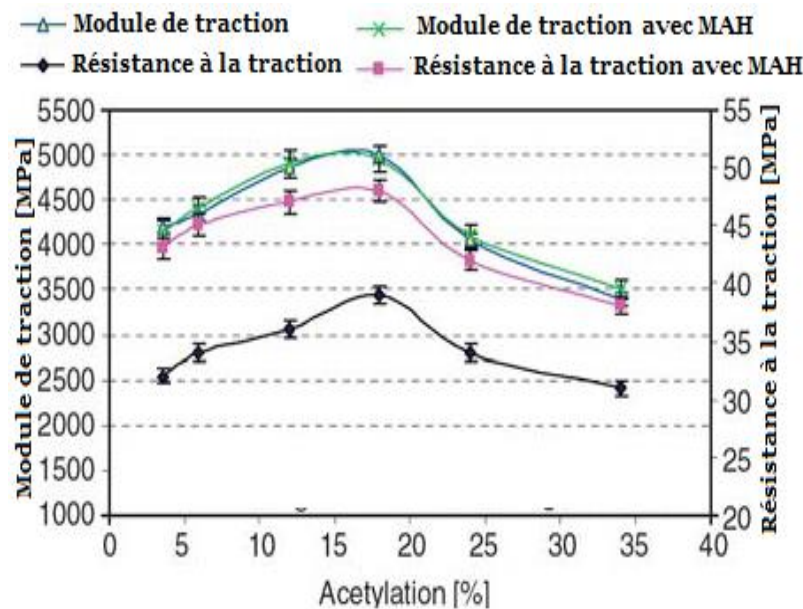


Figure I.15 : Effet d'acétylation des fibres de lin sur les propriétés de traction des composites de PP [90]

Liu et al [91] ont étudié également l'effet de l'acétylation dans des composites polystyrène/fibres naturelles (coton, rayonne, bois). Les résultats montrent que les fibres acétylées ont une meilleure résistance au cisaillement interfaciale.

I.2.4.4. Addition d'un compatibilisant

Parmi les agents de couplage organiques, les anhydrides comme l'anhydride maléique, l'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique sont les agents de couplage les plus utilisés pour les composites renforcés fibres de bois. L'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique ont deux groupements fonctionnels (ex : les groupes carboxylate $-COO^-$), qui peuvent être liés aux fibres de bois par estérification et liaison hydrogène [68].

L'anhydride maléique est un composé carbonyle insaturé contenant une double liaison carbone-carbone ($-C=C-$) et deux groupements carboxylates ($-COO^-$). Cette structure augmente considérablement la réactivité de la liaison carbone-carbone avec la matrice hydrophobe, résultant en une réaction ou une forte adhésion à l'interface (Figure I.16) [92].

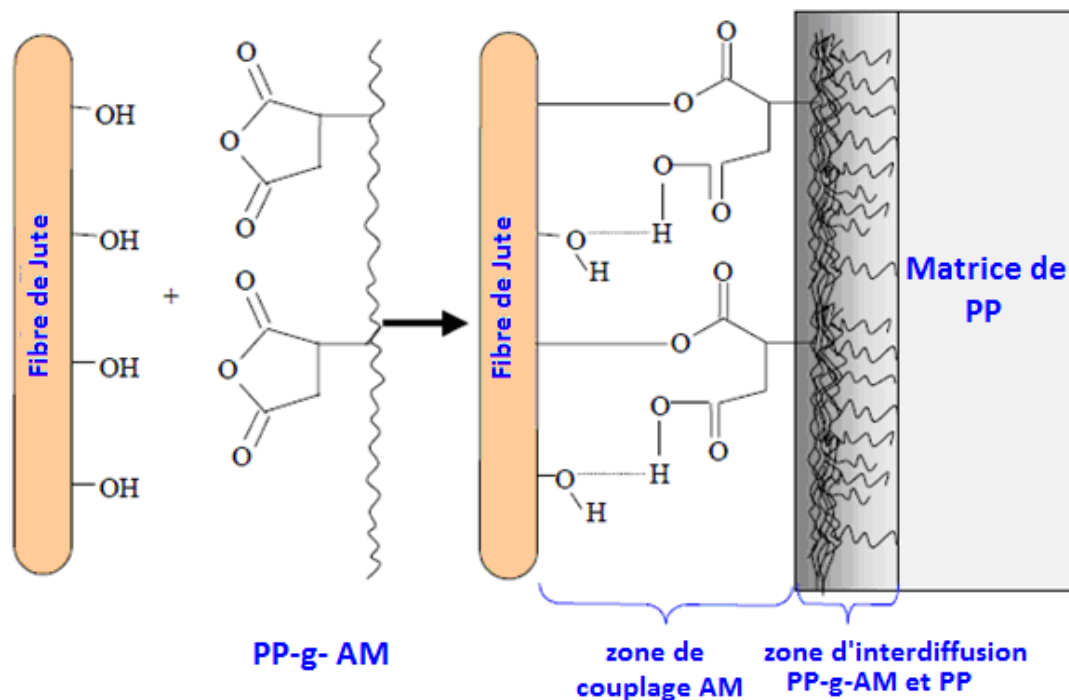


Figure I.16: Modification chimique de la cellulose pour compatibilisation avec la matrice PP [76].

Beg et al [92] a étudié des composites polypropylène/fibres de kraft (10 à 60% en poids de fibres) contenant du polypropylène modifié par l'anhydride maléique (MAPP) comme agent de couplage (1 à 4% en poids). Le résultat optimal est obtenu

avec 50% en poids de fibres et 3% en poids de MAPP. La contrainte augmente avec la teneur en fibres jusqu'à 50% en poids de fibres, mais une diminution est observée pour 60% en poids de fibres, qui pourrait être due à l'augmentation de la viscosité, résultant en une mauvaise répartition des fibres. Le module d'Young augmente avec la teneur en MAPP jusqu'à 4% en poids, bien que la différence de module entre 3 et 4% en poids de MAPP soit minime. Il en est de même pour la contrainte. Par conséquent, 3% en poids de semble être la quantité optimale. L'augmentation de la contrainte et du module élastique des échantillons contenant du MAPP semble être due à une meilleure liaison interfaciale.

Kamaker et al [93, 94] ont rapporté des résultats similaires. L'utilisation de 3% en poids de MAPP (6% en poids d'anhydride maléique) comme agent de couplage dans des composites jute/PP augmente les propriétés mécaniques. La résistance en traction est doublée, passant de 29,82 à 59,13 MPa et la résistance à la flexion augmente de 49,97 MPa à 87,66 MPa pour une teneur de 50% en poids de fibres. Des résultats similaires sont observés par **Khalid et al [95]** sur des composites PP/ fibres extraites du fruit du palmier à huile et par **Loan et al [76]** sur des composites PP/fibres de jute.

Références

- [1] D. Roy, S. Massey, A. Adnot, A. Rjeb, *Action of water in the degradation of low-density polyethylene studied by X-ray photoelectron spectroscopy*, Express Polymer Letters, **2007**; 1: 506–511.
- [2] B. Neher, M. R. Bhuiyan, H. Kabir, R. Qadir, *Study of Mechanical and Physical Properties of Palm Fiber Reinforced Acrylonitrile Butadiene Styrene Composite*, Materials Sciences and Applications, **2014**; 5: 39-45
- [3] A. BOUDENNE, *Etude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère*, Thèse de Doctorat, Université PARIS XII, **2003**.
- [4] S. Bouzouita, *Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel*, Thèse de Doctorat, l'École Centrale de Lyon, **2011**.
- [5] A. F. Avila, C. M. Paulo, D. B. Santos, C. A. Fari, *A dual analysis for recycled particulate composites: linking micro- and macro-mechanics*, Materials Characterization, **2003**; 50: 281–291.
- [6] L. Y. EL Hadji Babacar, *Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose*, Thèse de Doctorat, L'INP Grenoble, **2008**.
- [7] J. P. Trotignon, J. Verdus, A. Dobraczynski, M. Piperau, *Matières plastiques, structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*, Edition Nathan. **2006**.
- [8] D. Nabi Saheb, J. P. Jog, *Natural Fiber Polymer composites: A review*, Advances Poly Techn, **1999**; 18: 351–363.
- [9] E. J. JULES, *Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis diélectrique*, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, **2001**.
- [10] L. Berreur, B. de Maillard, S. Nosperger, *L'industrie française des matériaux composites*, Rapport, Nodal Consultants, **2002**.
- [11] L. Berreur, *L'industrie française des panneaux composites*, Rapport, Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, France. **2002**.
- [12] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*, presses polytechniques et universitaires romandes, Lusanne, **2001**.

- [13] J. C. Morin, *Guide de l'utilisateur des profiles plastiques*, Syndicat national des profilés plastiques, Paris, France, **2000**.
- [14] J. P. Baïlon, J. M. Dorlot, *Des matériaux, troisième édition*, Presses internationales Polytechniques, école Polytechnique de Montréal, **2005**.
- [15] S. Beck-Candenado, M. Roman, D.G. Gray, *Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions*, *Biomacromolecules*, **2005**; 6: 1048-1054.
- [16] O.G. Piringer, A.L. Baner, *Plastic Packaging, Interactions with Food and Pharmaceuticals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [17] A. Dobraczynski, J. P. Trotignon, *Précis de matières plastiques : Structures-propriétés, Mise en oeuvre, Normalisation*, Edition Nathan, Paris, **1998**.
- [18] P. Zinck, F. Bonnet, A. Mortreux, M. Visseaux, *Functionalization of syndiotactic polystyrene*, *Progress in Polymer Science*, **2009** ; 34 : 369–392.
- [19] E. Hervé, A. Zaoui, *n-layered inclusion based micromechanical modelling*, *International Journal of Engineering Science*, **1993**; 31: 1-9.
- [20] P. Heim, O. Linares, L. Hym, *Traité plastiques et composites : Polystyrène et copolymères de styrène*, *Technique de l'ingénieur*, **2002** ; AM 3340: 1-8.
- [21] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Structure moléculaire et morphologie des polymères*, *Technique de l'ingénieur*, **1994** ; A3042 : 1-27.
- [22] A. S. Davidovic, *Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles -Application à l'emballage alimentaire*, Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon-Var, **2006**.
- [23] A. Bismarck, S. Mishra, T. Lampke, *Plant Fibres as Reinforcement for Green Composites*, *Natural fibres, Biopolymers and Biocomposites*, CRC Press, Boca Raton (FL), **2005**.
- [24] M. Malha, *Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites : polymère thermoplastique renforcé par des fibres de doum*, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- Agadal, **2013**.
- [25] A. Magurno, *Vegetable fibres in automotive interior components*, *Die Angew Makromol Chem*, **1999**; 272: 99–107.
- [26] R. M. Rowell, R. A. Young, J. K. Rowell, *Paper and composites from agro-based resources*, Ed Rowell R.M , Lewis publishers, Boca Raton, USA, **1997**.

- [27] R. M., Rowell, A. R. Sanadi, D. F. Caulfield, R. E. Jacobson, *Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities*, Lignocellulosic-Plastics-Composites, **1997**; 23-51.
- [28] R. A. Young, *Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications*, Lignocellulosic-Plastics Composites, USP and UNESP, Brazil, **1997**.
- [29] J. S. Han, J. S. Rowell, *Chemical Composition of Fibers, in Paper and Composites from Agro- Based Resources*, CRC Lewis Publishers, Boca Raton (USA), **1997**.
- [30] A. Hamma, M. Kaci, A. Pegoretti, *Polypropylene/Date Stone Flour Composites: Effects of Filler Contents and EBAGMA Compatibilizer on Morphology, Thermal, and Mechanical Properties*, Journal of applied polymer science, **2013**; 128: 4314–4321.
- [31] I. Naghmouchi, F. X. Espinach, P. Mutjé, S. Boufi, *Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties*, Materials & Design, **2015**; 65: 454–461.
- [32] I. Naghmouchi, P. Mutjé, S. Boufi, *Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry*, Industrial Crops and Products, **2015**; 72: 183–191.
- [33] A. Gharbi, R. B. Hassen, S. Boufi, *Composite materials from unsaturated polyester resin and olive nuts residue: The effect of silane treatment*, Industrial Crops & Products, **2014**; 62: 491–498.
- [34] M. Kaci, N. Kaid, A. Boukerrou, *Influence of Ethylene-Butyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate Terpolymer on Compatibility of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer/Olive Husk Flour Composites*, Composite Interfaces, **2011**, 295–307.
- [35] E. A. Gutiérrez, *Influence de facteurs abiotiques sur la régulation des paramètres microbiens impliqués dans la dégradation de la matière organique d'une litière forestière méditerranéenne*, Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne, **2007**.
- [36] B. F. Tjeerdsma, M. Boonstra, A. Pizzi, P. Tekely, H. Militz, *Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance*

- improvement*, European Journal of Wood and Wood Products, **1998**; 56: 149-153.
- [37] K. Shimizu, *Chemistry of hemicelluloses, Wood and cellulosic chemistry*, Edition D. N-S. Hon et N. Shiraishi, **1991**; 177-214.
- [38] J. Summerscales, N. P. J. Dissanayake, A. S. Virk, W. Hall, *A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **2010**; 41: 1329–1335.
- [39] S. Taj, M. Ali Munawar, S. U. Khan, *Natural fiber-reinforced polymer composites*, Proc. Pakistan Acad. Sci, **2007**; 44: 129-144.
- [40] D. Sedan, *Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, **2007**.
- [41] M. Poletto, H. L. Ornaghi Júnior. A. J. Zattera, *Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties*, Materials, **2014**; 7: 6105-6119.
- [42] M. Layth, M. N. M. Ansari, G. Pua, M. Jawaid, M. Saiful Islam, *A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications*, International Journal of Polymer Science, **2015**; 1-15.
- [43] B. J. A. Youngquist, A. M. Krzysik, *Chap 6: Lignocellulosic Composites*. Ed Gilbert R.D Cellulosic polymer, blends and composites, Hanser publishers (NY), **1994**; 115-130.
- [44] M. Poletto, A. J. Zattera, M. M. C. Forte, R. M. C. Santana, *Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size*, Bioresource Technology, **2012**; 109: 148–153.
- [45] D. Y. Kim, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga, T. Okano, *Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood*, Holzforschung, **2001**; 5: 521-524.
- [46] M. Ragoubi, *Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne*, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, **2010**.
- [47] F. Vilaseca, A. López, X. Lauró, M. A. PèLach, P. Mutjé, *Hemp Strands as Reinforcement of Polystyrene Composites*, Chemical Engineering Research and Design, **2004**; 82: 25–1431.

- [48] J. P. Siregar, S. M. Sapuan, M. Z. A. Rahman, H. M. D. K. Zaman, *The effect of alkali treatment on the mechanical properties of short pineapple leaf fibre (PALF) reinforced high impact polystyrene (HIPS) composites*, Journal of Food, Agriculture and Environment, **2010**; 8: 1103–1108.
- [49] A. S. Singha, R. K. Rana, *Natural fiber reinforced polystyrene composites: Effect of fiber loading, fiber dimensions and surface modification on mechanical properties*, Materials and Design, **2012**; 41: 289–297.
- [50] S. M. Sapuan, D. Bachtiar, *Mechanical Properties of Sugar Palm Fibre Reinforced High Impact Polystyrene Composites*, Procedia Chemistry, **2012**; 4: 101–106.
- [51] M. Poletto, J. Dettenborn, M. Zeni, A. J. Zattera, *Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour*, Waste Management, **2011**; 31: 779–784.
- [52] P. Antich, A. Vázquez, I. Mondragon, C. Bernal, *behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **2006**; 37: 139–150.
- [53] P. Herrera-Franco, A. Valadez-Gonzalez, M. Cervantes-Uc, *Development and characterization of a HDPE-sandnatural fiber composite*, Composites Part B, **1997**; 28: 331-343.
- [54] A. Albuquerque, K. Joseph, L. H. Carvalho, J. M. Almeida, *Effect of wettability and ageing conditions on the physical and mechanical properties of uniaxially oriented jute-roving-reinforced polyester composites*, Composites Science and Technology, **1999**; 60: 833-844.
- [55] M. H. B. Snijder, H. L. Bos, *Reinforcement of polypropylene by annual plant fibers: optimisation of the coupling agent efficiency*, Composite Interfaces, **2000**; 7: 69-79.
- [56] M. N. Belgacem, P. Bataille, S. Sapeiha, *Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites*, Journal of Applied Polymer Science, **1994**; 53: 379-385.
- [57] J. M. Felix, C. M. G. Carlsson, P. Gatenholm, *Adhesion characteristics of oxygen plasma-treated rayon fibers*, Journal of Adhesion Science and Technology, **1994**; 8: 163-180.

- [58] E. T. N. Bisanda, M. P. Ansell, *The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal epoxy composites*, Composites Science and Technology, **1991**; 41: 165-178.
- [59] M. Poletto, A. J. Zattera, R. M. C. Santana, *Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms*, Bioresource Technology, **2012**; 126: 7–12.
- [60] J. M. Felix, P. Gatenholm, *Nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene*, Journal of Applied Polymer Science, **1991**; 42: 609-620.
- [61] R. G. Raj, B. V. Kokta, G. Grouleau, C. Daneault, *The Influence of Coupling Agents On Mechanical Properties of Composites Containing Cellulosic Fillers*, Polymer-Plastics Technology and Engineering **1990**; 29: 339-353.
- [62] S.O. Adeosun, E.I. Akpan, H.A. Akanegbu, *Thermo-Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Reinforced with Coconut and Snail Shells*, International Journal of Composite Materials, **2015**; 5: 52-64.
- [63] S. Shaler, L. Groom, L. Mott, *Microscopic Analysis of wood fibers using ESEM and confocal Microscopy*. Proc of the Wood Fiber-Plastic Composites Symposium, USDA Forest Service, Madison, Wisconsin, USA, **1995**, 25-32.
- [64] N.M. Stark, A.R. Sanadi, *Effects of fiber type on the properties of wood-plastic composites. Progress in wood fibre-plastic composites conference*, May 25-26, Toronto, Ontario Canada. Materials and Manufacturing Ontario, **2000**.
- [65] A. R. Sanadi, D. F. Caulfield, R. E. Jacobson, R. M. Rowell, *Renewable agricultural fibers as reinforcing fillers in plastics: Mechanical properties of kenaf fiber-polypropylene composites*, I&EC Research, **1995**, 34, 1889-1896,
- [66] K. Charlet, C. Morvan, J. Bréard, J.P. Jernot, M. Gomina, *Etude morphologique d'un composite naturel, la fibre de lin*, Revue des Composites et Matériaux Avancés, **2006** ; 3 : 309-344.
- [67] M. S. Sreekala, M. G. Kumaran, S. Thomas, *Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties*, Journal of Applied Polymer Science, **1997**; 66: 821-835.

- [68] M. M. Kabir, H. Wang, K.T. Lau, F. Cardona, *Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview*, *Composites: Part B*, **2012**; 43: 2883–2892.
- [69] Z. Jinchun, , H. Zhu, J. Njuguna, H. Abhyankar, *Recent Development of Flax Fibres and Their Reinforced Composites Based on Different Polymeric Matrices*, *Journal of Material*, **2013**; 6: 5171-5198.
- [70] L. Xue, L. G. Tabil, S. Panigrahi, *Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites. A Review*, *J Polym Environ*, **2007**; 15: 25- 33.
- [71] M.J. John, R.D. Anandjiwala, *Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites*, *Polymer composites*, **2008**; 29: 187-207.
- [72] D. Ray, B. K. Sarkar, A. K. Rana, N. R. Bose, *Effect of alkali treated jute fibres on composite properties*, *Bull. Mater. Sci*, **2001**; 24: 129-135.
- [73] N. Huy Tung, H. Yamamoto, T. Matsuoka, T. Fujii, *Effect of surface treatment on interfacial strength between bamboo fiber and PP resin*, *JSME International Journal, Series A*, **2004**; 47: 561-565.
- [74] D. Ray, B. K. Sarkar, A. K. Rana, N. R. Bose, *The mechanical properties of vinyl ester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres*, *Composites: Part A*, **2001**; 32: 119-127.
- [75] L. Y. Mwaikambo, M. P. Ansell, *The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement*, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1999**; 272: 108-116.
- [76] D.T.T. Loan, *Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices*, Thèse de doctorat, Université de Dresden, **2006**.
- [77] W. H. Morrison III, D. D. Archibald, H. S. S. Sharma, D. E. Akin, *Chemical and physical characterization of water- and dew-retted flax fibers*, *Industrial Crops and Products*, **2000**; 12: 39-46.
- [78] K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, I. J. Chung, *Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites*, *Polymer Journal*, **2001**;, 42: 9819-9826.

- [79] L. Y. Mwaikambo, M. P. Ansell, *Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites*, *Composites Science and Technology*, **2003**; 63: 1297-1305.
- [80] R. Karnani, M. Krishnan, R. Narayan, *Biofiber-Reinforced Polypropylene Composites*, *Polymer engineering and science*, **1997**; 37: 476-483.
- [81] A. G. Valadez, J. M. Cervantes-Uc, R. Olayo, P. J. Herrera-Franco, *Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent*, *Composites: Part B*, **1999**; 30: 321-331.
- [82] H. Demir, U. Atikler, D. Balköse, F. Tihminlioglu, *The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites*, *Composites: Part A*, **2006**; 37: 447-456.
- [83] M. N. Ichazo, C. Albano, J. Gonzalez, R. Perera, M. V. Candal, *Polypropylene / wood flour composites: treatments and properties*, *Composite structure*, **2001**; 54: 207-214.
- [84] J. Wu, D. Yu, C. Chi-Ming, K. Jangkyo, M. Yiu-Wing, *Effect of Fiber Pretreatment Condition on the Interfacial Strength and Mechanical Properties of Wood Fiber/PP Composites*, *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**; 76: 1000-1010.
- [85] M. B. F. Coutinho, H. S. Thais Costa, *Performance of polypropylene–wood fiber composites*, *Polymer Testing*, **1999**; 18: 581-587.
- [86] X. Colom, F. Carrasco, P. Pagès, J. Canavate, *Effects of different treatments on the interface of HDPE / lignocellulosic fiber composites*, *Composites Science and Technology*, **2003**; 63: 161-169.
- [87] J. George, J. Ivens, I. Verpoest, *Mechanical properties of flax fibre reinforced epoxy composites*, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1999**; 272: 41-45.
- [88] A. K. Rana, R. K. Basak, C. Mitra, M. Lawther, A. N. Banerjee, *Studies of Acetylation of Jute Using Simplified Procedure and Its Characterization*, *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**; 64: 1517-1523.
- [89] C. Albano, J. Gonzalez, M. Ichazo, D. Kaiser, *Thermal stability of blends of polyolefins and sisal fiber*, *Polymer Degradation and Stability*, **1999**; 66: 179-190.

- [90] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, M. Lucka-Gabor, V. S. Gutowski, *The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites*, Express Polymer Letters, **2008**; 2: 413-422.
- [91] F. P. Liu, M. P. Wolcott, D. J. Gardner, T. G. Rials, *Characterization of the interface between cellulosic fibers and a thermoplastic matrix*, Composite Interfaces, **1994**; 2: 419-432.
- [92] M. D. H. Beg, *The Improvement of Interfacial Bonding, Weathering and Recycling of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites*, Thèse de doctorat, University of Waikato, Hamilton, New Zealand, **2007**.
- [93] A. C. Karmaker, J. A. Youngquist, *Injection Molding of Polypropylene Reinforced with Short Jute Fibers*, Journal of Applied Polymer Science, **1996**; 62: 1147-1151.
- [94] A. C. Karmaker, *Effect of water absorption on dimensional stability and impact energy of jute fibre reinforced polypropylene*, Journal of materials science letters, **1997**; 16: 462-464.
- [95] M. Khalid, L. S. Ali¹, L. C. Abdullah, C. T. Ratnam, S. Y. Thomas Choong, *Effect of MAPP as coupling agent on the mechanical properties of palm fiber empty fruit bunch and cellulose polypropylene biocomposites*, International Journal of Engineering and Technology, **2006**; 3: 79-84.

CHPITRE II

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE II

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Les matériaux composites bois/polymères, ont acquis une large popularité au sein de la communauté scientifique durant ces dernières années [1]. Les objectifs de recherche en matière de nouveaux matériaux sont : gain de performances, faible coût, et amélioration de la fiabilité. Toutefois, en raison de l'incompatibilité entre la matrice et le renfort, l'utilisation d'agents comptabilisant est devenue une nécessité impérative.

C'est dans ce contexte que beaucoup de travaux de recherche ont été mené pour tenter de diminuer l'hydrophile des charges naturelles, par conséquent une diminution d'affinité vis-à-vis de l'eau et l'augmentation de la compatibilité avec les polymères hydrophobes.

D. Maldas et al (1989) [2] : ont étudié l'effet de renforcement de polystyrène PS par les fibres de bois avec des taux de chargement différent. Les résultats de leurs études indiquent que les agents de couplage : isocyanate (poly[méthylène(polyphényl isocyanate)]) (PMPPIC) et silanes : Vinyltri(2-Méthoxyéthoxy) silane (A-172) et Gamma-Méthacryloxypropyltriméthoxy silane (A-1100) jouent un rôle important dans l'amélioration des propriétés mécaniques des composites thermoplastiques contenant des fibres de cellulose. Lorsqu'ils ont comparé l'efficacité de différents agents de couplage et les traitements, ont constaté que le revêtement suivie d'un traitement isocyanate est le plus efficace.

K. C. M. Nair et al (2000) [3] : ont étudié l'effet de la longueur des fibres, le taux de chargement, la vitesse et la contrainte de cisaillement et la température sur le comportement rhéologique des matériaux composites à base de polystyrène PS renforcé par des fibres de sisal. A 190°C l'addition des fibres augmente la viscosité des composites Cela dû à l'interaction accrue entre les fibres et les molécules de polystyrène. Toutefois, à 180°C la viscosité suit l'ordre PS<U106<U206<U306 et cela

peut être expliqué que la viscosité a augmentée rapidement avec l'augmentation du renforcement des fibres en raison des collisions entre les particules.

L'indice de l'écoulement des composites PS/ sisal est inférieure à celle de PS vierge cela conduisant à un degré de plasticité plus élevée. Le rapport de gonflement a montré une forte diminution à 10% de charge de fibres, suivie d'une stabilisation pour plus de chargement. L'étude morphologique MEB a montré que à une vitesse de cisaillement plus faible les fibres sont orientées le long de l'extrudât. Alors pour des vitesses de cisaillement plus élevées.

K. C. Manikandan Nair et al (2001) [4] : ont étudié le comportement thermique et les propriétés mécaniques dynamiques des matériaux composites de polystyrène renforcés par des fibres de sisal (taux de chargement, la modification des fibres par benzoilation, acétylation, et l'ajout de polystyrène-greffé-anhydride maléique). La stabilité thermique des composites de polystyrène renforcés par les fibres de sisal sont plus stables à celle des fibres brutes et de la matrice PS pur. La décomposition thermique des fibres de sisal brute commence à 60°C et la décomposition totale se produit à 366°C, alors la décomposition de PS commence à 288°C et le processus termine à 425°C. Dans le cas des composites avec un taux de renforcement de 20% de fibres de sisal la dégradation commence à une température supérieure de 329°C et la décomposition est presque complète à 447,27°C. La stabilité thermique des composites renforcés par des fibres de sisal traitées est supérieure à celle du composite de fibres non traitée et cela est expliqué par l'amélioration des interactions fibre-matrice après traitement.

Les propriétés mécaniques dynamiques (module de stockage, module de perte) de polystyrène pur et des composites renforcés pour une température varie entre 30-150°C montrent que dans tous les cas, le module de conservation diminue lors de l'augmentation de la température due à l'augmentation de la mobilité segmentaire. La température de transition vitreuse des composites est déplacée vers une température plus basse par rapport au PS pur et peut être attribuée à la présence de solvant résiduel lors de la préparation des composites. L'ajout de 10% de fibres à la matrice de PS augmente le module de stockage des composites, suivie d'une stabilisation pour plus de charge. Cependant, au-dessus de la Tg, le module de stockage du composite est inférieur à celui de polystyrène pur et peut être attribuée à la diminution de la Tg de la matrice de

polystyrène à la présence de solvant résiduel. Le module de stockage des composites renforcés par des fibres modifiées est supérieure à celle des composites renforcés par des fibres non traitées et peut être expliqué par l'amélioration d'adhésion fibres-matrice.

K. C. Manikandan Nair et al (2003) [5] sont intéressés au comportement d'absorption de l'eau et l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques des composites de polystyrène renforcés par les fibres de sisal. Ont étudié l'effet de chargement des fibres et de la modification de l'interface fibre-matrice (benzoylation, greffage du polystyrène par l'anhydride maléique (PS-g-AM), le toluène diisocyanate, et le traitement par silane.). Les composites ont été soumis à différentes conditions de vieillissement à savoir (immersion dans l'eau bouillante pendant 24 heures, immersion dans l'eau froide pendant 15 jours et l'exposition à l'air chaud à 80°C pendant cinq jours). L'absorption d'eau augmente avec le taux de chargement de la fibre dans la matrice et diminue avec les différentes modifications des fibres. Cependant, le traitement des fibres par le silane et l'utilisation de PS-g-MA ne produisent pas beaucoup de variations dans l'absorption d'eau.

Les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle des matériaux composites à fibres traitées sont supérieures à celles des composites non traités dans des conditions de vieillissement identiques. Cependant, il est intéressant de noter que le vieillissement au milieu humide des composites à des fibres non traitées montrent la réduction minimale de la résistance à la traction des composites à des fibres traitées et peuvent être expliqués par la bas contraction thermique de la matrice de polystyrène. Les meilleures propriétés des composites traitées ont été associé aux meilleures interactions interfaciales dans des composites de fibres traitées.

F. Vilaseca et al (2004) [6] : ont étudié l'effet d'estérification des fibres de chanvre sur les propriétés mécaniques des composites de polystyrène renforcés par ces fibres.

Les composites de polystyrène en fibres de chanvre non traiter donnent des résistances à la flexion et à la traction acceptable par rapport à celle des composites en fibre de verre. La densité des renforts affecte sur les propriétés mécaniques du composite, Par conséquent, il est possible de réaliser des composites renforcées par les fibres de chanvre ayant des propriétés similaires à celles des composites en fibres de

verre en augmentant le pourcentage de renforcement, ce qui conduit à des composites avec la même densité.

Le traitement d'estérification des fibres de chanvre par l'alkyle cétone dimère AKD améliore l'adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice. Ce qui conduit à l'amélioration de la résistance à la traction et à la flexion de ces composites. Les nouveaux matériaux composites obtenus peuvent être la bonne solution pour améliorer les propriétés mécaniques du polystyrène.

S. Mishra et al (2005) [7] ont étudié l'effet de l'utilisation des fibres de la banane, du chanvre, et de sisal comme charges pour le renforcement des composites de polystyrène avec des taux de 55:45, 50:50, 45:55, 40:60 en poids (fibre- matrice). Les fibres naturelles ont été traitées avec de l'anhydride maléique.

Le module d'Young, module de flexion, résistance aux chocs et la dureté Shore-D ont tous diminué avec l'augmentation de la teneur en fibres non traité dans les matériaux composites. Tandis que la contrainte à la traction et la contrainte à la flexion ne montrent pas une tendance spécifique avec l'augmentation de la teneur en fibres dans les matériaux composites. Les composites en fibres de sisal présentent la plus forte résistance mécanique pour tous les rapports.

Le traitement des fibres par l'anhydride maléique améliore les propriétés mécaniques, telles que son module d'Young, le module de flexion, contrainte à la traction, contrainte à la flexion, résistance aux chocs et la dureté Shore-D par rapport aux composites de fibres non traitées. Elle est due au phénomène de l'estérification de fibres.

Y. Xu et al (2009) [8] : ont étudié l'amélioration de la mauvaise adhérence interfaciale entre le polystyrène (PS) et les fibres de kéraf (KF). La surface des fibres de kéraf a été modifiée en utilisant un agent de couplage synthétisé par une réaction d'échange d'ester entre l'alcoxysilane ($Si-OR$) et les groupements d'hydroxyle de la cellulose de kéraf. L'analyse thermique mécanique dynamique (DMTA) des composites a montré que les composites avec des fibres modifiées ont un module d'élasticité (E') supérieur et une capacité d'amortissement ($\tan \delta$) inférieure indique une plus grande force de liaison interfaciale entre la résine et les fibres. Le module de stockage a été

augmenté régulièrement avec l'augmentation du rapport Si/C sur la surface des fibres de KF.

J. P. Siregar et al (2010) [9] : ont mené une étude sur l'effet du traitement alcalin des fibres de feuilles d'ananas sur les propriétés mécaniques des composites à base de polystyrène (PS). Les concentrations de NaOH à 2% et 4% utilisés pour traiter les fibres ont augmentées la valeur de toutes les propriétés mécaniques des composites telles que la résistance à la traction, le module de la traction, la résistance à la flexion, module de flexion, et la dureté. Le traitement avec une solution de $NaOH$ à 4% a montré la valeur la plus élevée des propriétés mécaniques par rapport à d'autre concentration. On peut conclure que l'adhérence entre fibre/matrice peut être améliorée par traitement des fibres avec une solution alcalin avant la production d'un composite.

A. Zizumbo et al (2011) [10] : ont étudié l'adhérence interfaciale entre les fibres de bagasse de canne à sucre et la matrice de polystyrène. Les fibres ont été modifiées avec dichlorométhylvinylsilane. Les composites avec les fibres silanisées ont montré une stabilité thermique plus élevée que les composites avec des fibres non traitées (deux pics de décomposition maximales à $320^{\circ}C$ et à $370^{\circ}C$ pour les fibres non modifiées, et de $470^{\circ}C$ et à $510^{\circ}C$ pour les fibres silanisées). Les propriétés mécaniques des composites comme le module d'Young ont été améliorées ($1.9GPa$ pour les composites avec des fibres non traitées et à $3.3GPa$ pour les composites avec des fibres silanisées). Ces résultats montrent que l'amélioration des propriétés mécaniques des composites était due à une meilleure adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice de polystyrène.

M. Poletto et al (2011) [11] : ont étudié l'effet de la farine de bois et le teneur de chargement ainsi que l'effet d'addition d'agent de couplage poly (styrène-co-anhydride maléique) SMA sur les propriétés mécaniques et la morphologie des composites thermoplastiques à base de polystyrène recyclé.

L'addition de plus de 20% en poids de la farine de bois entraîne une diminution des propriétés mécaniques. Ce problème peut être associée à la formation de quelques agglomérats de particules en raison des liaisons hydrogène intermoléculaires, ce qui réduit les propriétés mécaniques. Alors que l'addition d'un agent de couplage poly

(styrène-co-anhydride maléique) SMA pour améliorer l'adhérence interfaciale a montré une augmentation des propriétés de flexion et aux chocs. Les résultats obtenus avec 2% en poids d'un agent de couplage SMA confirment une meilleure adhérence entre la farine de bois et le polystyrène recyclé. De même l'étude morphologique a révélé l'effet positif de l'agent de couplage sur l'adhésion interfaciale. Alors que l'addition de plus de 2% en poids en teneur d'agent de couplage a provoqué une réduction des propriétés mécaniques étudiées.

Les valeurs de densité obtenues pour les composites ont été comparées avec les valeurs théoriques et ont montré un accord avec la règle des mélanges. Basés sur les résultats de ces travaux, il apparaît que les deux matériaux recyclés peuvent être utilisés pour fabriquer des composites avec des propriétés mécaniques élevées et une faible densité.

D. Bachtiar et al (2012) [12]: ont étudié les propriétés mécaniques des composites de polystyrène (PS) renforcés par des fibres de palmier. L'adhésion entre matrice / fibre été provoquée par une modification de la surface des fibres par un traitement alcalin en utilisant une solution de NaOH à 6%. Ils ont constaté qu'il y a une amélioration de la résistance à la flexion, module de flexion et la résistance au choc des matériaux composites avec des fibres traités par rapport aux composites avec des fibres non traités. Tandis que l'utilisation d'un agent compatibilisant polystyrène-block-poly(éthylène-ran-butylène)-block-poly(styrène-greffé-anhydride maleic) a montré une amélioration de la résistance au choc seulement.

A. S. Singha et al (2012) [13] : sont intéressés aux composites de polystyrène PS renforcées par des fibres d'agave. La modification de la surface des fibres a été effectuée par la copolymérisation par greffage de méthacrylate de méthyle (MMA) en présence de nitrate d'ammonium comme initiateur. Pour la préparation de ces composites différentes teneurs en fibres (10-30% en poids) ont été utilisés. Ils ont trouvé que la teneur en fibres à 20% donne des propriétés mécaniques optimales. L'effet des différentes dimensions de fibres (particules, fibres courtes et longues) sur les propriétés mécaniques des composites sont les meilleures lorsque le renforcement par des particules que par de courte ou de longue renfort fibreux (la plus élevé de résistance à la traction, résistance à la compression et à la flexion. Cependant la plus grande force de l'impact a été observée dans le cas des fibres longues). L'analyse morphologique

MEB des échantillons des composites fracturés après traction a montré une meilleure répartition des particules ainsi que des fibres courtes dans la matrice PS par rapport aux fibres longues. Les matériaux composites renforcés par des fibres greffées par méthacrylate de méthyle MMA présentent de meilleures propriétés mécaniques et d'une stabilité thermique plus élevée par rapport aux matériaux composites renforcés par des fibres brutes.

S. M. Sapuan et al (2012) [14] : Le but de cette étude était de déterminer les propriétés de traction des composites de polystyrène renforcés par des fibres courtes de palmier. L'augmentation de la charge des fibres dans la matrice de PS améliore le module de traction. Cependant, la résistance à la traction a diminué avec l'augmentation de la charge des fibres à cause de la mauvaise compatibilité entre l'interface de surface des fibres et la matrice. Elle peut être améliorée par l'introduction d'un traitement de surface sur les fibres.

D. Bachtiar et al (2013) [15] : ont étudié l'effet du traitement alcalin et l'ajout d'un agent de compatibilisation dans la stabilité thermique des composites à base de polystyrène PS renforcés par des fibres de palmier à sucre. Le traitement alcalin est effectué par trempage des fibres dans 4 et 6% de solution de NaOH, tandis que le traitement avec l'agent de compatibilisation a été employé en ajoutant 2 à 3% de polystyrène greffé d'anhydride maléique (PS-g-AM). D'après l'étude, la stabilité thermique des composites avec des fibres traités avec un traitement alcalin et un agent de compatibilisation est meilleure par rapport à celle des composites avec des fibres non traités. Cela montre que les traitements ont également contribué à l'évolution de la température maximale de la dégradation des composites. En d'autres termes, il existe de fortes interactions chimiques entre le polystyrène et les fibres traités.

A. N. Oumer et al (2014) [16] sont intéressés aux propriétés de traction des composites de polystyrène (HIPS) renforcés par des fibres de palmier (SPF) obtenus par des moyens d'approche statistique et comparées avec des résultats expérimentaux et des modèles micromécaniques disponibles dans la littérature. Une fonction de distribution de Weibull à deux paramètres a été utilisé pour modéliser la distribution des fibres dans le composite. Pour la validation expérimentale, les composites ont été préparés à différent taux de charges de fibres (10%, 20%, 30%, 40% et 50% en poids). Les résultats expérimentaux ont montré que la résistance à la traction du composite diminue

avec l'addition de fibres de palmier, tandis que le module d'élasticité augmente. Le modèle statistique donne des propriétés de traction des composite HIPS/SPF proches des valeurs expérimentales. Il est constaté que l'approche statistique avec les modèles micromécaniques standards peut être utilisée pour prévoir les propriétés mécaniques des composites HIPS renforcés par des fibres de palmier. Par conséquent, cette étude pourrait aider dans les décisions concernant la conception de la fibre naturelle renforcée des produits composites.

L'étude menée par **H. Djidjelli et al (2007) [17]** sur les propriétés mécaniques, thermiques et diélectriques des composites à matrice PVC chargée avec la fibre de grignon d'olive, modifiée chimiquement par benzoylation a montré une amélioration de l'allongement et de la contrainte à la rupture pour les composites traités ce qui est due probablement au caractère thermoplastique de la FGO après benzoylation, par conséquent une bonne adhérence interfaciale. Un gain de 12°C dans la température de début de décomposition est enregistré pour les composites traités (F25B) par rapport à ceux non traités (F25), une perte diélectrique moins importante est enregistrée pour les composites traités (F25B), dans l'intervalle (0 à 70°C). La diminution de la concentration des hydroxyles après traitement, a été mise en évidence par l'analyse IRTF, indiquant clairement que la réaction de mono substitution des ions de sodium par des groupements benzyliques a vraiment eu lieu.

M. Kaci et al (2007) [18] : Leurs résultats montrent que le traitement chimique effectué sur la farine d'écorce d'olive (FGO) par l'anhydride maléique pour estérifier les groupes hydroxyle libres, ainsi que l'utilisation d'un copolymère éthylène-acrylate de butyle-méthacrylate de glycidyle (EBAGMA) terpolymère comme un agent de compatibilité améliore la dispersion des particules de charge dans la matrice de polyéthylène basse densité (LDPE) et produise une absorption d'eau inférieure par rapport aux fibres non traités. Les composites renforcés par des fibres traités montrent également une légère amélioration dans l'allongement à la rupture et d'élasticité limite avec une grande diminution du module de traction, ce qui suggère une augmentation de la ductilité.

L'utilisation de terpolymère EBAGMA comme compatibilisant produit une meilleure amélioration des propriétés des composites LDPE/FGO par rapport à ceux traités avec de l'anhydride maléique.

S. Perinovic et al (2010) [19] : sont intéressés aux composites biodégradables de poly (L-lactique) (PLLA) renforcés par la farine de grignon d'olive (FGO).

L'ajout de FGO a influencé sur la forme cristallographique et la morphologie de la matrice de PLLA ainsi que sur le degré de cristallinité. Les fibres de grignon d'olive OSF agissent comme un agent de nucléation à des concentrations plus faibles, mais aussi un obstacle pour les chaînes de polymère.

Le renforcement de la matrice de PLLA par la FGO a un effet négligeable sur la transition vitreuse du PLLA, due à la faible adhérence interfaciale entre fibre-matrice. Les vides et les agglomérats de la charge sont plus visibles avec l'augmentation du taux de renforcement.

L'analyse thermogravimétrique TG des composites à plusieurs vitesses de chauffage montre que l'addition de FGO détériore la stabilité thermique de PLLA déplaçant le début de la dégradation thermique à des températures plus basses. L'addition d'OSF élargit également la région de la dégradation de PLLA et diminue la vitesse de dégradation. Pour des taux de charge plus de 20% en poids pas d'influence importante sur les propriétés de dégradation de PLLA.

A. Boukerrou et al (2011) [20] : ont étudié le comportement mécanique des composites à base de polypropylène (PP) renforcé par la farine de grognons d'olive (FGO). Les résultats montrent que les propriétés mécaniques (résistance à la traction, allongement à la rupture et la résistance aux chocs) diminuent à mesure que l'augmentation de taux de FGO non traitée, ce qui est attribué à la mauvaise dispersion de la farine dans la matrice, formant ainsi des agrégats qui conduisent à un matériau composite affaibli.

Les composites traités par un agent de compatibilisation (PP-g-MA) ont une meilleure résistance à la traction par rapport à ceux traités par le vinyltriacétoxysilane (VTAS). Ceci peut s'expliquer par la capacité de PP-g-MA pour former une forte adhérence interfaciale entre le PP et la FGO et par conséquent un meilleur transfert des contraintes entre les deux phases.

En outre, le test de comportement d'absorption d'eau des composites a montré que le taux d'absorption d'eau des composites traités est inférieur à celles des

composites non traités qui a été attribuée à la substitution des groupes hydroxyles par des groupes silanols.

L'incorporation de la FGO traitées et non traitées améliore la stabilité thermique des matériaux composites. Cependant, l'utilisation de l'agent de compatibilisation PPMA conduit à une meilleure stabilité thermique par rapport au traitement de la OSF par le VTAS et la FGO non traité.

M. Kaci et al (2011) [21] : sont intéressés à l'effet d'éthylène-butyl acrylate-glycidyl méthacrylate (EBAGMA) terpolymère sur la compatibilité d'éthylène Vinyl Acétate (EVA) / farine de grignon d'olive (FGO) en fonction du taux de renforcement. L'étude montre qu'il existe une relative amélioration de la compatibilité entre EVA et FGO quand EBAGMA est utilisé comme un agent de compatibilité. Cela est soutenu par les résultats FT-IR qui indiquent clairement certains changements structuraux dans les échantillons compatibilisés qui suggère l'apparition d'une réaction d'estérification entre les groupes hydroxyle de la farine de grignon d'olive (FGO) et du groupe époxy du méthacrylate de glycidyle de l'agent de compatibilité. En outre, l'analyse morphologique MEB montre une meilleure dispersion des particules FGO dans la matrice de polymère résultant dans des meilleures propriétés que les échantillons composites non compatibilisés. Une légère amélioration des propriétés de traction à la rupture est constatée dans les échantillons compatibilisés, cependant, une réduction significative dans le module de Young en raison probablement de la fonctionnalité d'acrylate de butyle de l'agent de compatibilité qui agit comme un modificateur d'impact. L'efficacité de EBAGMA en EVA/FGO est également confirmée par la propriété d'absorption d'eau, ce qui est nettement inférieur par rapport à ceux non-compatibilisés.

A. F. Koutsomitopoulou et al (2013) [22] : sont intéressées aux matériaux composites contenant de la farine de grignon d'olive dispersées dans la matrice de polyacide lactique PLA. Le but de leur étude est d'étudier l'effet de la farine d'oliviers à différents taux de renforcement sur les propriétés physiques et mécaniques de (PLA).

L'analyse thermique de la farine de grignon d'olive montre qu'aucun changement significatif sur la température de dégradation des composites. Cela signifie que le

traitement appliqué sur la farine des noyaux d'olivier n'affecte pas sur le comportement thermique.

Avec la quantité de charge, une augmentation de module de traction pour PLA / farine de grignon d'olive. Une faible diminution de la résistance à la traction avec la fraction volumique de remplissage a été observée.

La réduction de la résistance à la flexion peut être due à la mauvaise liaison interfaciale entre la poudre de noyau d'olive et le PLA. D'un point de vue général c'est le principal inconvénient rencontré lors de l'incorporation de matériaux lignocellulosiques naturelles dans des polymères.

I. Naghmouchi et al (2014) [23] : Le but de son travail est la possibilité d'utiliser la farine de grignon d'olive (FGO) comme charge pour le polychlorure de vinyle (PVC), avec un teneur de charge jusqu'à 50% en poids. Les matériaux composites PVC-FGO obtenues présentent une plus grande rigidité que le PVC pur, l'ajout de FGO réduit la résistance mécanique et les propriétés d'impact des composites. Par exemple, à 40% de charge, la résistance à la traction et la résistance au choc ont été réduites d'environ 30% et 80%, respectivement, par rapport à la matrice PVC pur. Les composites PVC-FGO pourront être utilisés dans plusieurs applications, telles que la construction, l'industrie automobile, ainsi que dans le jardinage.

A. Gharbi et al (2014) [24] : ont étudié l'effet de l'utilisation de la farine de grignons d'olive (FGO) comme charge dans un polyester insaturé. Ils ont constaté une amélioration régulière du module de flexion par l'incorporation de FGO, mais une diminution de la résistance au choc. L'amélioration de l'adhérence interfaciale a été proposée par la modification de la surface de la farine de grignons d'olive (FGO) avec γ -mercaptopropyltriméthoxysilane (MRPS). Cette hypothèse a été confirmée par l'analyse DMA, montrant un décalage positif de la valeur maximale en $\tan \delta$ avec une amélioration dans le module de stockage. La modification de la FGO à jouer un rôle dans la réduction de la sensibilité à l'eau des composites. Ces composites à base de polyester insaturé pourraient être utilisés dans plusieurs applications, comme la construction et les meubles d'intérieur ainsi que dans les produits de jardinage.

I. Naghmouchi et al (2015) [25, 26] ont proposés l'utilisation de la farine de grignon d'olive (OSF) de taille allant d'environ 50 à 400 μm , résidu des déchets solides de l'extraction de l'huile d'olive dans le renforcement de la matrice de polypropylène (PP).

L'incorporation de la charge de FGO dans la matrice de PP améliore le module de traction et le module de flexion avec des quantités de chargement allant jusqu'à 70% en poids. En outre, l'addition d'agent de couplage (PP-g-AM) a montré une amélioration de la résistance à la flexion des composites. Cela s'explique par le renforcement de la liaison interfaciale entre la charge et la matrice de PP. L'amélioration modeste dans les propriétés de résistance à la traction du composite, même en présence de la quantité optimale de PP-g-AM (5%) peut être expliqué par l'augmentation de la rigidité du composite avec la charge lignocellulosiques.

Le comportement d'absorption d'eau du composite à base FGO a montré une diminution significative de l'absorption d'eau lorsque le composite a été préparé en présence de PP-g-AM.

Les composites à base de PP renforcé par la farine de grignon d'olive (FGO) pourraient être utilisés dans plusieurs applications dans le bâtiment, l'industrie d'automobile et les produits de porte de sortie, tels que les planchers de pont, et des meubles, des bancs de parc...

A. M. Alaa (2015) [27] son étude est basée sur l'effet de la farine de grignon d'olive (FGO) et les noyaux des dattes (FND) sur les propriétés thermiques et d'absorption d'eau des composites en résine d'époxy avec des taux de renforcement de (0, 8, 13 et 18% en poids) et de taille des grains de (300, 450 et 600 μm).

Les propriétés thermiques et d'absorption d'eau des composites augmentent avec l'augmentation de taux de renforcement. Les composites renforcés avec la farine de grignon d'olive donnent des propriétés thermiques et d'absorption d'eau élevés que les composites renforcés avec la farine des noyaux des dattes.

Références

- [1] M. J. John, R. D. Anandjiwala, *Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites*, Polymer Composites, **2008**; 187-207.
- [2] D. Maldas, B. Kokta, C. Daneault, *Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber- polystyrene composites*, Journal of Applied Polymer Science, **1989**; 37: 751–775.
- [3] K. C. M. Nair, R. P. Kumar, S. Thomas, S. C. Schit, K. Ramamurthy, *Rheological behavior of short sisal fiber-reinforced polystyrene composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **2000**; 31: 1231–1240.
- [4] K. C. Manikandan Nair, S. Thomas, G. Groeninckx, *Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres*, Composites Science and Technology, **2001**; 61: 2519–2529.
- [5] K. C. Manikandan Nair, S. Thomas, *Effect of Ageing on the Mechanical Properties of Short Sisal Fibre Reinforced Polystyrene Composites*, Journal of Thermoplastic Composite Materials, **2003**; 16: 249-271.
- [6] F. Vilaseca, A. López, X. Llauro, M. A. PèLach, P. Mutjé, *Hemp Strands as Reinforcement of Polystyrene Composites*, Chemical Engineering Research and Design, **2004**; 82: 1425–1431.
- [7] S. Mishra, J. B. Naik, *Effect of Treatment of Maleic Anhydride on Mechanical Properties of Natural Fiber: Polystyrene Composites*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, **2005**; 44: 663–675.
- [8] Y. Xu, S. Kawata, K. Hosoi, T. Kawai, S. Kuroda, *Thermomechanical properties of the silanized-kenaf/polystyrene composites*, Express Polymer Letters, **2009**; 3: 657–664.
- [9] J. P. Siregar, S. M. Sapuan, M. Z. A. Rahman, H. M. D. K. Zaman, *The effect of alkali treatment on the mechanical properties of short pineapple leaf fibre (PALF) reinforced high impact polystyrene (HIPS) composites*, Journal of Food, Agriculture and Environment, **2010**; 8: 1103–1108.
- [10] A. Zizumbo, A. Licea-Claverie, E. Lugo-Medina, E. García-Hernández, D. Madrigal, R. Zizumbo, *Polystyrene composites prepared with polystyrene grafted-fibers of sugarcane bagasse as reinforcing material*, Journal of the Mexican Chemical Society, **2011**; 55: 33–41.

- [11] M. Poletto, M. Zeni, A. J. Zattera, *Effects of wood flour addition and coupling agent content on mechanical properties of recycled polystyrene/wood flour composites*, Journal of Thermoplastic Composite Materials, **2011**; 25: 821–833.
- [12] D. Bachtiar, S. M. Sapuan, A. Khalina, E. S. Zainudin, K. Z. M. Dahlan, *Flexural and impact properties of chemically treated sugar palm fiber reinforced high impact polystyrene composites*, Fibers and Polymers, **2012**; 13: 894–898.
- [13] A. S. Singha, R. K. Rana, *Natural fiber reinforced polystyrene composites: Effect of fiber loading, fiber dimensions and surface modification on mechanical properties*, Materials and Design, **2012**; 41: 289–297.
- [14] S. M. Sapuan, D. Bachtiar, *Mechanical Properties of Sugar Palm Fibre Reinforced High Impact Polystyrene Composites*, Procedia Chemistry, **2012**; 4: 101–106.
- [15] D. Bachtiar, S. M. Sapuan, E. S. Zainudin, A. Khalina, K. Z. H. M. Dahlan, *Thermal properties of alkali-treated sugar palm fibre reinforced high impact polystyrene composites*, Pertanika Journal of Science and Technology, **2013**; 21: 141–150.
- [16] A. N. Oumer, D. Bachtiar, *Modeling and Experimental Validation of Tensile Properties of Sugar Palm Fiber Reinforced High Impact Polystyrene Composites*, Fibers and Polymers **2014**; 15: 334–339.
- [17] H. Djidjelli, D. Benachour, A. Boukerrou, O. Zefouni, J. Martinez-Véga, J. Farenc, M. Kaci, *Thermal, dielectric and mechanical study of poly (vinyl chloride)/olive pomace composites*, Express Polymer Letters, **2007**; 1: 846–852.
- [18] M. Kaci, H. Djidjelli, A. Boukerrou, L. Zaidi, *Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites*, Express Polymer Letters, **2007**; 1: 467–473.
- [19] S. Perinović, B. Andrić, M. Erceg, *properties of poly(l-lactide)/olive stone flour composites*, Thermochemica Acta, **2010**; 5: 97–102.
- [20] A. Boukerrou, S. Krim, H. Djidjelli, C. Ihamouchen, J. J. Martinez, *Study and Characterization of Composites Materials Based on Polypropylene Loaded with Olive Husk Flour*, Journal of Applied Polymer Science, **2011**; 122: 1382–1394.
- [21] M. Kaci, N. Kaid, A. Boukerrou, *Influence of Ethylene-Butyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate Terpolymer on Compatibility of Ethylene Vinyl Acetate*

- Copolymer/Olive Husk Flour Composites*, Composite Interfaces, **2013**; 18 : 295–307.
- [22] A. F. Koutsomitopoulou, J. C. Bénézet, A. Bergeret, G. C. Papanicolaou, *Preparation and characterization of olive pit powder as a filler to PLA-matrix bio-composites*, Powder Technology, **2014**; 255 : 10–16.
- [23] I. Naghmouchi, P. Mutjé, S. Boufi, *Polyvinyl chloride composites filled with olive stone flour: Mechanical, thermal, and water absorption properties* Journal of Applied Polymer Science, **2014**; 131: 41083.
- [24] A. Gharbi, R. B. Hassen, S. Boufi, *Composite materials from unsaturated polyester resin and olive nuts residue: The effect of silane treatment*, Industrial Crops and Products, **2014**; 62 : 491–498.
- [25] I. Naghmouchi, P. Mutjé, S. Boufi, *Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry*, Industrial Crops and Products, **2015**; 72 : 183–191.
- [26] I. Naghmouchi, F. X. Espinach, P. Mutjé, S. Boufi, *Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties*, Materials & Design, **2015**; 65: 454–461.
- [27] A. M. Alaa, *Study the thermal properties and water absorption of composite materials reinforced with date and olive seeds*, The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering, **2015**; 15: 138–151.

CHPITRE III

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE III

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Matériaux utilisés

III.1.1. Le polystyrène

Le polymère utilisé est le polystyrène, sous forme de granulés cylindriques de couleur blanc. Il est fabriqué par la société « *PETROCHEMICALS* », Spain, E-U. Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Caractéristiques de polystyrène PS.

Propriétés			Valeurs
Masse molaire (g/mol)			104.15
Énergie cohésive (KJ/mol)			29.6 - 35.4
Enthalpie de fusion (KJ/mol)			8.37 - 10
Entropie de fusion (KJ/mol)			0.0153 - 0.0168
Température de transition (K)			373
Capacité thermique (100K) (KJ/Kmol)			0.04737
Conductivité thermique (Amorphe, T=473K) (J/smK)			0.13
Coefficient de diffusion D			
Solvant	T(K)	M.W (Kg/mol)	4.0
Cyclohexane	303	90	
Paramètre de solubilité (MPa)			15.6 - 21.1
Propriétés optique			Blanc

Les additifs utilisés dans la préparation des différentes formulations sont : le Di-Iso-Décyl-Phtalate (DIDP) comme plastifiant produit par ENIP SKIKDA, Algérie, avec une viscosité allant de 120 à 130 mPa.S et une densité de 0.965 - 0.975 g/cm³, un système de stabilisation thermique à base de Ca/Zn (BAEROPAN MC 9917 KA), et l'acide stéarique comme lubrifiant.

III.1.2. Farine du grignon d'olive

Dans notre étude, la charge utilisée est le grignon d'olive brut. Il a été récupéré au niveau d'une huilerie dans la région de Biskra située au sud de l'Algérie, ce grignon a subi plusieurs prés traitements :

- Lavage avec de l'eau froide afin d'éliminer les impuretés solubles dans l'eau froide, ainsi que la récupération d'une matière solide constituant du grignon d'olive (noyaux concassés).
- Lavage avec de l'eau chaude pour éliminer les impuretés insolubles dans l'eau froide.
- Séchage à l'air libre pendant 48 heures.
- Broyage à l'aide d'un moulin manuel et traditionnel, suivit par le tamisage.

III.1.3. L'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium utilisée a été produite par la société « *BIOCHEM Chermopharma* », ses caractéristiques sont représentées dans le tableau III.2 :

Tableau III.2: Caractéristiques de l'hydroxyde de sodium

la formule chimique	La masse moléculaire	La pureté
NaOH	40 g/mol	99%

III.1.4. (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (silane A174)

Le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (silane A174) utilisé a été produit par « *SIGMA-ALDRICH* », ses caractéristiques principales sont représentées dans le tableau III.3 et sa formule chimique est représentée par la figure III.3:

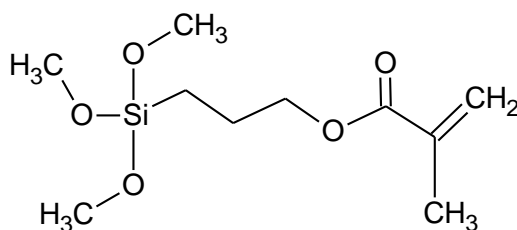


Figure III.1 : Structure chimique de (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (silaneA174)

Tableau III.3: Caractéristiques de (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate

la formule chimique	$C_{10}H_{20}O_5Si$
La masse moléculaire	248.35 g/mol
La pureté	98%
La densité	1.045g/ml
Température de fusion	92°C
Température d'ébullition	190°C

III. 2. Techniques expérimentales

III.2.1. La modification chimique de la farine de grignon d'olive

La farine de grignon d'olive a été modifiée selon les méthodes décrites ci-dessous (toutes les concentrations sont exprimées en % massique).

III.2.2.1. Modification chimique de la farine de grignon d'olive par la mercerisation (NaOH)

La farine de grignon d'olive est immergée dans une solution de la soude avec une concentration de 4% pendant une durée d'une heure à température ambiante. La farine est ensuite rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée contenant 10^{-2} mol/l d'acide acétique afin de neutraliser l'excès de la soude. Elle est enfin lavée avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre. La farine est ensuite placée dans une étuve à 80°C pendant 24h.

III.2.2.2. Modification chimique de la farine de grignon d'olive par un agent de couplage (3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate)

Des essais ont été réalisés pour cette étude avec différentes combinaisons de conditions expérimentales (variations de pH, solvant ou temps) sans qu'aucune modification ne soit observée. Nous avons donc choisi les conditions les plus simples détaillées ci-dessous.

Le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (silane A174) est d'abord solubilisé dans l'eau, puis de l'acide acétique est ajouté jusqu'à obtenir un pH entre 2,9 et 4 (pour éviter la polymérisation du silane en polysiloxane). Après 15 min d'hydrolyse du silane, la farine de grignon d'olive est ajoutée dans cette solution et y séjourne pendant 1h à température ambiante. Enfin, la farine est lavée par l'eau jusqu'à un pH de 7 pour supprimer l'excès de silane puis par l'éthanol et séchées à l'étuve à 80°C. La concentration de silane a étudiée est : 1%.

III.2.2. Elaboration des composites PS/ farine de grignon d'olive

III.2.2.1. Préparation des mélanges

Au cours de notre étude, les matériaux composites ont été fabriqués à partir de polystyrène renforcé par la farine de grignon d'olive (traité ou non traité). Les mélanges à différentes proportions massiques (10 à 30 %) ont été soigneusement préparés par pesée et placés dans une étuve à 80°C pendant une heure. Les proportions de la résine PS, ses additifs et la composition des différentes formulations sont rapportées dans les tableaux III.4 et III.5.

Tableau III.4 : Composition du PS et ses additifs.

Produit	Résine de PS	DIDP	Ca/Zn	Acide stéarique
Quantité (g)	100	30	7	0,5

Tableau III.5 : Composition des différentes formulations

Composants	Formulations (%)			
	PS	FNT	FTA	FTS
F0	100	0	0	0
F10NT	90	10	0	0
F20NT	80	20	0	0
F30NT	70	30	0	0
F10TA	90	0	10	0
F20TA	80	0	20	0
F30TA	70	0	30	0
F10TS	90	0	0	10
F20TS	80	0	0	20
F30TS	70	0	0	30

F0 = PS vierge ; F10NT = Formulation à 10% de la farine non traitée ; F10TA= Formulation à 10% de la farine traitée par la soude à 4% ; F10TS = Formulation à 10% de farine traitée par le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (Agent de couplage).

III.2.2.2. Extrusion monovis

Les mélanges précédents vont alimenter une extrudeuse de type Plasti-Corder PLE 330. Celle-ci comporte une vis sans fin qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique réglé en température par des systèmes de chauffe et de refroidissement (Figure III.2).

La principale fonction de l'extrudeuse est de convoier, de fondre et de mettre en pression, la matière introduite dans la trémie pour qu'elle puisse franchir la filière.

Les étapes de fabrication lors de l'extrusion sont décrites dans la figure III.3. L'état du mélange polymère dans la machine permet de distinguer trois zones :

- La zone d'alimentation, dans laquelle le mélange est entièrement solide et préchauffé.

- La zone d'homogénéisation, dans laquelle coexistent le polymère ramolli et le polymère déjà fondu.
- La zone de compression, dans laquelle la matière est totalement fondue et forcée vers la filière.



Figure III.2 : Extrudeuse de type Plasti-Corder PLE 330

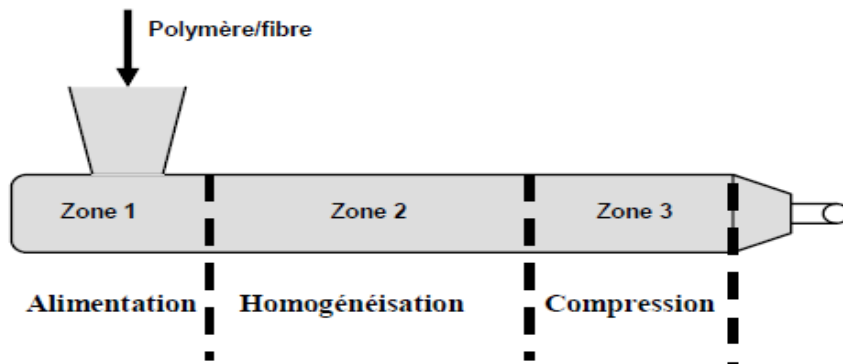


Figure III.3: Principe du procédé d'extrusion

Les températures maximales ont été maintenues entre 160 et 190°C selon la zone considérée (Tableau III.6) et la vitesse de rotation de la vis est fixée à 45 tours / minute.

Tableau III.6: Températures au sein de l'extrudeuse

Températures	Zone 1	Zone 2	Zone 3
T_{min} °C	150	170	180
T_{max} °C	160	175	190

III.2.2.3. Moulage des composites

Pour mouler nos échantillons, nous utilisons une presse hydraulique de marque Schwabenthan polystat 300S (Figure III.4). Elle est constituée de deux plaques dont les températures sont asservies par un régulateur.



Figure III.4: Presse hydraulique Schwabenthan polystat 300S

Le moulage des composites s'effectue alors de la façon suivante : les bandes obtenues par extrusion sont introduites dans le moule entre deux feuilles d'aluminium et compressées à l'aide de la presse, à une température de 170°C, sous une pression de 300 bar et pendant un temps de séjour de 10 min. Un préchauffage est réalisé jusqu'à une fusion préliminaire du mélange, afin d'éviter la présence des bulles d'air, un dégazage est effectué avant l'application de la pression finale. Des plaques d'épaisseur de 2 mm sont obtenues, elles sont par la suite découpées sous forme d'haltère et carrés pour servir dans les différents tests de caractérisation.

CHPITRE IV

TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

CHAPITRE IV

TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

Pour mettre en évidence la modification chimique de la farine de grignon d'olive et les performances des matériaux composites élaborés, différents tests ont été utilisés à savoir :

- Caractérisation physico-chimique de la farine de grignon d'olive.
- Analyse granulométrique.
- Analyse spectrale par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)
- Propriété morphologique : Microscope Electronique à Balayage (MEB).
- Propriétés thermiques : Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG), et l'analyse enthalpique différentielle (DSC).
- Propriétés mécaniques : test de traction, dureté shore.
- Propriétés physiques : test d'absorption d'eau

IV.1. Caractérisation physico-chimique de la farine de grignon d'olive

Afin de connaître la composition chimique du grignon d'olive, une succession d'extractions a permis d'isoler les différentes substances contenues dans le matériau (graisses et cires, cellulose, hémicelluloses et lignines).

Tous les tests ont été effectués selon les procédures décrites dans la littérature [1] qui reprennent les normes de l'American Society for Testing and Materials (ASTM). Chaque test est effectué 3 fois (toutes les concentrations sont exprimées en % massique).

IV.1.1. La densité

Pour la détermination de la densité, on a utilisé la méthode pycnométrique, selon la norme NF T 51-063, exprimée par la relation (1) :

$$\text{Densité}(d) = \frac{m_1 - m_0}{(m_3 - m_0) - (m_2 - m_1)} \times \rho \quad (1)$$

- ρ : densité de l'éthanol qui vaut 0.798 g/cm³.
- m_0 : masse du pycnomètre de 10 ml vide.
- m_1 : masse du pycnomètre contenant 1 gramme de la farine de grignon d'olive.
- m_2 : masse du pycnomètre contenant 1 gramme de la farine de grignon d'olive et rempli jusqu'au trait de jauge par l'éthanol.
- m_3 : masse du pycnomètre rempli seulement avec de l'éthanol jusqu'au trait de jauge.

IV.1.2. Taux de la matière sèche [1]

1g d'échantillon est pesé (W_i) dans un creuset en porcelaine préalablement taré ($W_{creuset}$). Il est placé dans une étuve à 105 ° C pendant 24h. Les creusets sont ensuite retirés de l'étuve, mis dans un dessiccateur et pesés (W_f). La teneur en matière sèche est donnée par la formule suivante :

$$\% \text{ Matière sèche (MS)} = \left(\frac{W_f - W_{creuset}}{W_i - W_{creuset}} \right) \times 100 \quad (2)$$

- W_i : Représente le poids de la prise d'essai.
- $W_{creuset}$: Représente le poids du creuset à vide.
- W_f : Représente le poids du creuset avec le résidu.

$$\% \text{ Th} = 100 - \text{MS}\% \quad (3)$$

- Th : Représente le taux d'humidité.

IV.1.3. Taux de cendres

2,00 g de fibres séchées sont chauffés jusqu'à 800°C pendant 6h dans un four, puis refroidies jusqu'à température ambiante. Le résidu est pesé pour déterminer la variation du poids des fibres.

$$\% \text{ Cendres } MM = \left(\frac{W_f - W_{creuset}}{W_i - W_{creuset}} \right) \times 100 \quad (4)$$

- W_i : Représente le poids du creuset avec l'échantillon.
- $W_{creuset}$: Représente le poids du creuset.
- W_f : Représente le poids du creuset avec le résidu après calcination.

La matière organique (MO) est déterminée par :

$$\% MO = 100 - MM \% \quad (5)$$

IV.1.4. Solubilité des fibres dans un mélange éthanol-toluène [1]

Ce traitement sert à retirer les graisses et les cires. 2,000g de fibres séchées sont traitées par 100 ml de mélange éthanol - toluène (en proportion volumique 1:2) dans un erlenmeyer sous agitation et à reflux à 80°C pendant 8 heures afin d'éliminer les graisses et les cires. Puis, le résidu est filtré et séché dans un dessiccateur à 100°C jusqu'à poids constant.

$$\% \text{ de solubilité des fibres dans le mélange éthanol-toluène } = \left(\frac{W_i - W_f}{W_i} \right) \times 100 \quad (6)$$

- W_i et W_f étant les masses des fibres avant et après traitement.

IV.1.5. Taux de lignine

1,00 g de fibres de grignon d'olive récupérées après traitement par le mélange éthanol-toluène sont agitées dans une solution de H_2SO_4 à 75% pendant 2h (tous les % utilisés pour les solutions dans cette étude sont des % massiques). Puis 560 ml d'eau sont ajoutés pour réduire la teneur en acide à 3% et la solution est chauffée à ébullition et à reflux pendant 4h. Le résidu est ensuite filtré et lavé avec 500 ml d'eau, séché à 100°C et pesé. La lignine étant insoluble dans l'acide sulfurique à 75%, ce résidu est constitué essentiellement de lignine.

$$\% \text{ Lignine } = \left(\frac{W_i - W_f}{W_i} \right) \times (100 - W_3) \quad (7)$$

- W_i et W_f étant les masses des fibres avant et après traitement. W_3 étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol-toluène (%).

IV.1.6. Taux d'holocellulose (comprend la cellulose et l'hémicellulose) [1]

2,00 g de fibres de grignon d'olive récupérées après traitement par le mélange éthanol-toluène sont mises dans une fiole contenant 150 ml d'eau distillée, 0,2 ml d'acide acétique glacial et 1 g de chlorite de sodium (NaClO_2). Cette fiole est chauffée dans un bain d'eau maintenu à $70^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ durant 5 heures sous agitation. Chaque heure, 0,2 ml d'acide acétique glacial et 1 g de NaClO_2 sont ajoutés. Au bout de cinq heures, la fiole est placée dans un bain d'eau glacée jusqu'à ce que la température de la solution ait atteint 10°C .

Le contenu de la fiole est ensuite filtré. Le résidu est lavé avec 500 ml d'eau distillée (le résidu change alors de couleur et vire du jaune au blanc). Le résidu est ensuite séché à 100°C jusqu'à poids constant.

$$\% \text{ Holocellulose} = \left(\frac{W_f}{W_i} \right) \times (100 - W_3) \quad (8)$$

- W_i et W_f étant les masses des fibres avant et après traitement. W_3 étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol-toluène (%).

IV.1.7. Taux de cellulose

3,00 g d'holocellulose séchée, obtenue à l'issue du test précédent, sont traitées par une solution de soude à 17,5% massique, pendant 30min. 50 ml d'eau distillée sont ensuite ajoutés et le mélange est agité pendant 5 min. Puis, le résidu est filtré et lavé par une solution de soude à 8,3% puis par 40 ml d'acide acétique à 10%, par 1000 ml d'eau et enfin séché à 100°C jusqu'à poids constant.

$$\% \text{ Cellulose} = \left(\frac{W_f}{W_i} \right) \times W_4 \quad (9)$$

- W_i et W_f étant les masses des fibres avant et après traitement. W_4 étant le pourcentage d'holocellulose obtenu à l'issue du test précédent.

IV.1.8. Taux de l'hémicellulose

$$\% \text{ Hémicellulose} = \% \text{ Holocellulose} - \% \text{ Cellulose} \quad (10)$$

IV.2. Analyse granulométrique

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des fibres. La technique de mesure est basée sur différents types d'interactions entre les particules et le rayonnement Laser.

L'appareil utilisé est un granulomètre à diffusion Laser Malvern-Mastersizer 2000-Hydro (Figure IV.1). Cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage 0,02 à 2000 μm . Les mesures sont effectuées en milieu aqueux (eau additionnée d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant)) après désagglomération des poudres par ultrasons pendant 15 minutes.



Figure IV.1: Granulomètre Laser Malvern-Mastersizer 2000- Hydro.

IV.3. Analyse spectrale par IRTF

La spectroscopie IRTF est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement IR excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit alors à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Les mesures de spectroscopie infrarouge des différents échantillons, ont été enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) de modèle *SHIMADZU FTIR-8400S* qui est installé au laboratoire de chimie de l'université de Biskra (Figure IV.2). Les échantillons à analyser sont préparés sous forme de pastilles. Il s'agit d'un mélange d'une petite quantité (~5% en masse) de fibres préalablement broyées (traité, ou non traité) à 95% en masse de bromure de potassium (KBr). La plage de balayage est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .



Figure IV.2 : spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S

IV.4. Analyses morphologiques par MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet de visualiser des structures par bombardement d'électrons. Les électrons incidents excitent la couche superficielle de l'échantillon et donneront naissance à des zones lumineuses alors que les creux apparaîtront plus sombres. Les micrographies ont été prises par un microscope électronique à balayage MEB-EDX Quanta FEG250 à filament de tungstène de la compagnie FEI au centre de recherche d'analyse physico-chimique CRAPC à Bou-Smail, Tipaza.



Figure IV.3: Microscope électronique à balayage MEB-EDX Quanta FEG250.

IV.5. Analyse thermique par ATG/DTG et DSC

Pour ces analyses, nous avons utilisé un calorimètre d'analyse thermique SDT Q600 de la compagnie TA Instruments qui effectue simultanément l'analyse thermogravimétrique ATG (TGA ThermoGravimetric Analysis) et l'analyse enthalpique différentielle DSC (Differential Scanning Calorimetry), ainsi que l'analyse thermique différentielle ATD. Cet appareil va désormais nous permettre de mesurer à la fois les flux de chaleur (DSC), la perte de masse (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) de l'échantillon dans une atmosphère inerte (azote) en fonction du temps et d'une température allant de 50 à 700°C, une vitesse de chauffage de 10 °C/min.



Figure IV.5: Calorimètre d'analyse thermique SDT Q600.

IV.7. Tests mécaniques

Les tests mécaniques effectués sont : les tests de traction, et de dureté shore D.

IV.7.1. Test de traction

C'est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé, qui consiste à soumettre une éprouvette en forme d'altère de type « H2 », dans les mâchoires d'un dynamomètre. La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des plaques est effectuée au niveau de laboratoire de « UNICAB » à Biskra à l'aide d'une machine de traction de type Zwick / Roell (Figure IV.6), selon la norme ISO 527. La vitesse de déformation est maintenue constante à 250 mm/min.

La machine est reliée à un micro-ordinateur qui effectue tous les calculs nécessaires et trace les courbes contrainte/déformation. La figure IV.7 représente la courbe théorique contrainte /déformation des matériaux polymères en général [2].



Figure IV.6 : La machine de traction utilisée.

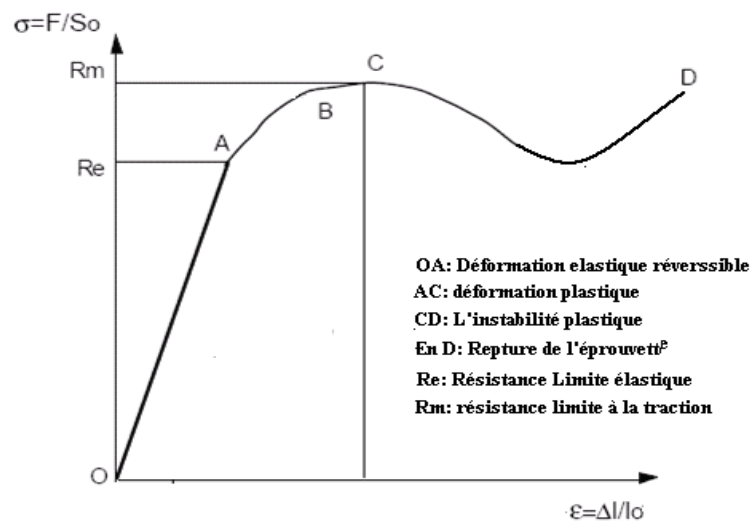


Figure IV.7: Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères [2]

La pente de la partie linéaire OA (Figure IV.7) représente le module d'Young (E) exprimé en MPa ou en GPa, appelé aussi ou module d'élasticité. On appelle loi de Hooke la relation :

$$\sigma_{\text{élastique}} = E \times \varepsilon_{\text{élastique}} \quad (13)$$

La contrainte à la quelle la rupture a eu lieu, exprimé en Pascal est donnée par la formule suivante :

$$\delta = \frac{F}{S} \quad (14)$$

- δ : Contrainte à la rupture.
- S : Section de l'éprouvette.
- F : La force d'étirement.

L'allongement à la rupture correspondant est exprimé en %, selon la formule suivante :

$$\varepsilon\% = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (15)$$

- ε : Allongement à la rupture.
- L : Longueur finale de l'éprouvette.
- L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette.

IV.7.2. Test de la dureté shore D

La mesure de la dureté shore D à été réalisée au niveau du laboratoire de « UNICAB » à Biskra. L'essai consiste à appliquer un effort tendant à enfonce l'aiguille d'un duromètre shore D suivant la norme NF ISO T 51-123, sur des plaques de 5×5 cm². La lecture se fait directement sur le duromètre après la pénétration de 15 seconds. La photo du duromètre utilisé est illustrée sur la figure IV.8.



Figure IV.8 : Le duromètre utilisé.

IV.8. Caractérisation physique

IV.8.1. Test d'absorption d'eau

Le problème d'affinité des fibres naturelles avec l'eau intervient négativement sur les propriétés des composites Polymères/ Fibres naturelles. Pour éliminer la quantité d'eau retenue, il ya lieu de sécher des éprouvettes carrés de 50 mm de coté, dans une étuve pendant 24 h à 50°C, on les laisse refroidir dans un dessiccateur et on les pèse (m_0) sur une balance analytique de précision 0,0001g. Ensuite on immerge les éprouvettes dans un récipient d'eau distillée à une température de 23°C, selon la norme NF 51-002. Chaque 24h, on fait un prélèvement, on enlève toute l'eau superficielle avec du papier absorbant. On pèse de nouveau les éprouvettes (m), l'opération continue pendant trente jours. La variation de masse en (%) est donnée par la formule suivante :

$$\Delta m(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (15)$$

Référence

- [1] C. Ihamouchen, H. Djidjelli, A. Boukerrou, S. Krim,1 M. Kaci, J. J. Martinez, *Effect of Surface Treatment on the Physicomechanical and Thermal Properties of High-Density Polyethylene/Olive Husk Flour Composites*, *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**; 123, 1310–1319.
- [2] H. Lapeyre, *Polyéthylène haute densité PE HD*, *Technique de l'ingénieur*, **1990** ; A3315.

CHPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Comme tous les matériaux utilisés dans le milieu industriel, les matériaux composites doivent être caractérisés et contrôlés afin de répondre aux exigences de qualité et de sécurité souhaitées. Leur utilisation intense dans des applications industrielles suscite un grand intérêt à connaître leurs propriétés mécaniques et physiques.

V.1. Caractérisation de la farine de grignon d'olive

L'objectif de cette étude consiste à caractériser la farine de grignon d'olive par la réduction des groupements hydroxyles, par des traitements chimiques (la soude NaOH, et le silane). L'identification des groupements fonctionnels issus des traitements chimiques a été mise en évidence par l'analyse spectroscopique IRTF, et l'effet de la modification sur les propriétés thermiques, et morphologiques a été également examiné par l'analyse thermique ATG/DTG et DSC, et la microscopie électronique à balayage (MEB).

V.1.1. Caractérisation physico-chimique

Afin de mieux comprendre les propriétés du composite renforcé par la farine de grignon d'olive (FGO), il est nécessaire de déterminer la composition chimique de la farine de grignon d'olive. Les différents résultats sont présentés dans le Tableau V.1.

La composition chimique de la FGO, confirme le caractère lignocellulosique de la charge comme étant composé de la lignine, de la cellulose de l'hémicellulose et extraits avec des teneurs de l'ordre de 27%, 31% à 25% et 15%, respectivement. La forte teneur en lignine représente la forte rigidité de noix oliviers et justifie l'intérêt de leur utilisation comme charge de renforcement. Des résultats similaires sont obtenus par plusieurs chercheurs, à titre d'exemple, les résultats obtenus par **Naghmouchi *et al***, et **Gharbi *et al*** [1, 2].

Tableau V.1. La composition chimique de la farine du grignon d'olive.

<i>Composant</i>	<i>Taux (%)</i>
Cellulose	31,39 ± 0,06
Hémicellulose	25,01 ± 0,06
Lignine	27,67 ± 0,20
Cendre	02,54 ± 0,20
Cires et graisses	13,47 ± 0,07
Taux d'humidité	05,07 ± 0,02
Densité (g/cm ³)	01,23 ± 0,002

La densité des particules de la FGO est de 1,23g/cm³, ce qui est tout à fait inférieure à celle des fibres lignocellulosiques de l'ordre de 1,5 - 1,6 [3]. Cette faible valeur peut être la conséquence de la faible teneur en cellulose de la matière par rapport à celui des fibres lignocellulosiques. Cette densité inférieure peut apporter des avantages en ce qui concerne le gain de poids dans les matériaux composites.

V.1.2. Analyse granulométrique

Les résultats d'analyse granulométrique sont présentés dans la figure V.1, sous la forme de courbe qui donne le pourcentage inférieur cumulé (en volume) en fonction du diamètre des particules, et sous forme du diamètre des particules, et sous forme de différents diamètres moyens dans le tableau V.2.

Les noix d'olive ont une forme ovale, c'est un matériau dur représentant environ 15-20% en poids de l'olive mûre formé des cellules à haute teneur en lignine [2]. Après le broyage, les cellules sont libérées en pierre avec certaines d'entre elles étant rompues, donnant lieu à des particules ayant une large distribution de taille allant d'environ 50 à 250 µm.

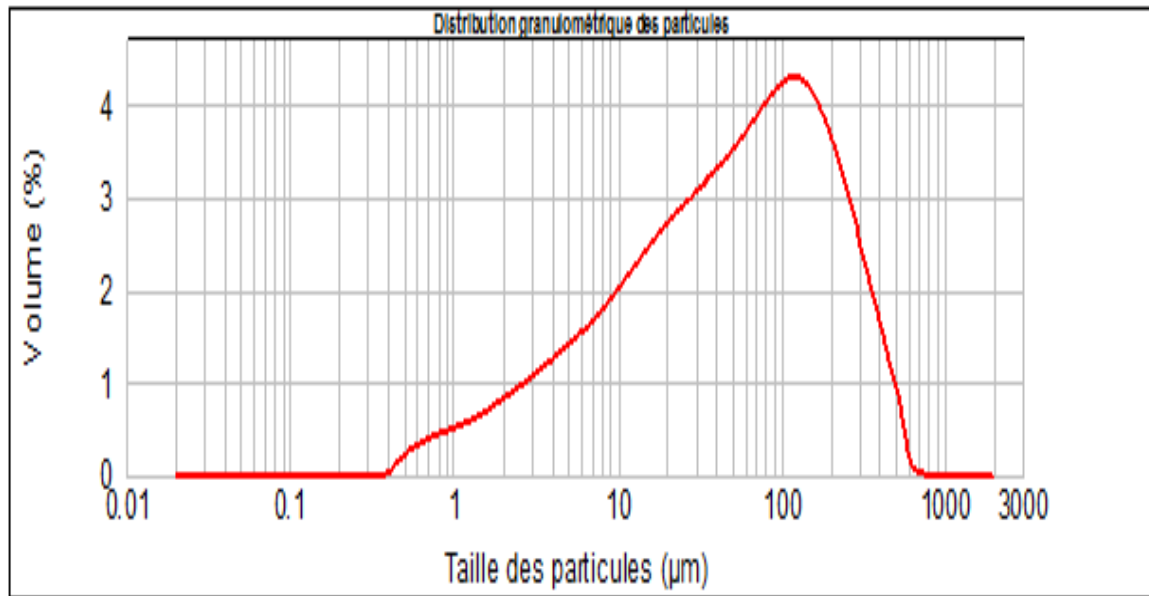


Figure V.1 : Analyse granulométrique de la farine de grignon d'olive non traitée.

Tableau V.2 : Résultats obtenus à partir de l'analyse granulométrique LASER

La charge	D(0-1) (μm)	D(0-5) (μm)	D(0-9) (μm)	D[3-2] (μm)	D[4-3] (μm)
Farine de grignon d'olive non traitée	4,220	53,343	252,827	10,192	95,914

- D (v, 0-1) est la taille de particules pour laquelle 10% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.
- D (v, 0-5) est la taille de particules pour laquelle 50% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.
- D (0-9) est la taille de particules pour laquelle 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.
- D [3-2] est le diamètre moyen mesuré en surface.
- D [4-3] est le diamètre moyen (volume).

V.1.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La figure V.2 montre le spectre IRTF de la farine de grignon d'olive avant traitement (FNT). Selon **Panayiotou *et al* [4]**, les attributions des fonctions chimiques pour chaque bande d'absorption qui apparaît sur les spectres IRTF de la fibre cellulosique sont énumérées dans le tableau V.3.

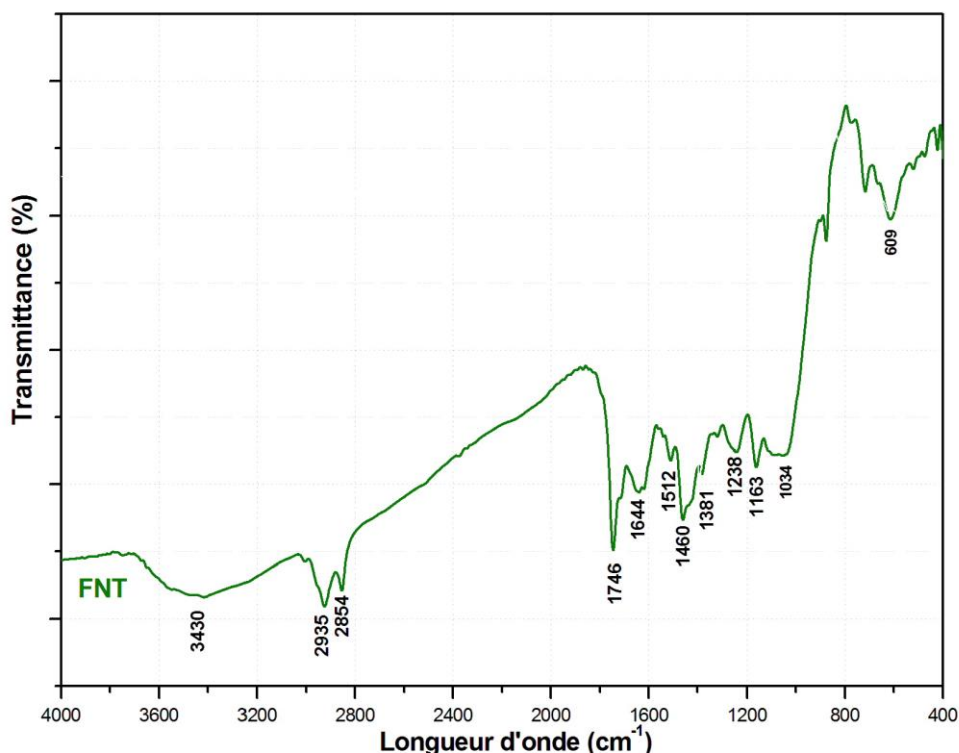


Figure V.2 : Spectre FTIR de la farine de grignon d'olive non traitée (FNT).

Tableau V.3 : Les bandes d'absorption enregistrées pour la fibre cellulosique.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Types de vibration
3200-3600	Vibration d'élongation des hydroxyles O-H
2935	Vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-H du groupe CH ₂
2854	Vibration d'élongation symétrique des liaisons C-H du groupe CH ₂
1746	Vibration des groupements carbonyles C=O
1644	Vibration d'élongation des hydroxyles O-H de l'eau

1460	Vibration de déformation asymétrique des liaisons C-H du cycle aromatique
1381	Vibration de déformation symétrique des liaisons C-H dans le plan des polysaccharides
1238	Vibration d'élongation des groupements C-O
1163	Vibration d'élongation antisymétrique des liaisons C-O-C de la cellulose et de l'hémicellulose.
1034	Vibration de déformation des liaisons C-O-C de la cellulose et de l'hémicellulose
609	Vibration de déformation des hydroxyles O-H des polysaccharides.

Chaque bande d'absorption qui apparaît sur le spectre correspond à une fonction ou groupement chimique. Ainsi, la bande qui s'étend de 3600 à 3200 cm^{-1} est assignée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (-OH), et l'aire de ce pic est plus grande. Les bandes d'intensité moyenne centrées vers 2935 et 2854 cm^{-1} traduit les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupe $-\text{CH}_2$ des segments de la cellulose et de la lignine [5, 6].

Le spectre révèle aussi des bandes d'absorption à 1746 et 1238 cm^{-1} associées aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O et C-O présentent dans les hémicelluloses et lignine extractives [7]. La bande d'absorption à 1644 cm^{-1} assignée à la déformation (H-O-H) de l'eau absorbée par la farine de grignon d'olive par suite à son caractère hydrophile très prononcé. On note également l'apparition des bandes d'absorption entre 1460 et 1381 cm^{-1} qui sont essentiellement dues aux vibrations de déformation des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$, contenus dans les structures de la lignine et l'hémicellulose. La bande d'absorption à 1512 cm^{-1} qui traduit la vibration de déformation de C=C de la lignine [8]. L'intensité des pics à 1034 cm^{-1} attribués aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyles O-H de la cellulose et de l'hémicellulose [9].

Enfin, un pic vers 609 cm^{-1} lié à la déformation du groupement (-OH). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Zhou *et al* [10] et Lu *et al* [11].

Pour la farine de grignon d'olive traitée par la soude (FTA) (Figure V.3), plusieurs remarques sur les bandes caractéristiques sont à noter. Le pic correspondant aux groupements carbonyles C=O (1746 cm^{-1}) n'est plus observé. Une explication est une hydrolyse partielle des hémicelluloses en milieu alcalin, caractérisée par la rupture des liaisons C-O-C entre deux monomères [12-15]. Le pic à 1238 cm^{-1} caractéristique du groupe C-O de la lignine disparaît également, l'intensité du pic à 1512 cm^{-1} caractéristique du groupe C=C diminue aussi [16, 17]. Le pic vers 609 cm^{-1} qui traduit la déformation du groupement (-OH) disparaît aussi.

Le traitement alcalin provoque un rangement de la fibre végétale donc une perte de masse plus marquée. Cette perte est d'autant plus importante que la concentration de la solution de traitement est plus élevée. Ainsi, le traitement alcalin influe directement sur les fibrilles et le degré de polymérisation de la cellulose. Il favorise aussi l'extraction de la lignine et de l'hémicellulose.

La réaction entre la cellulose et la soude est décrite par le schéma V.2. D'après **Mwaikambo et al. [17]** :



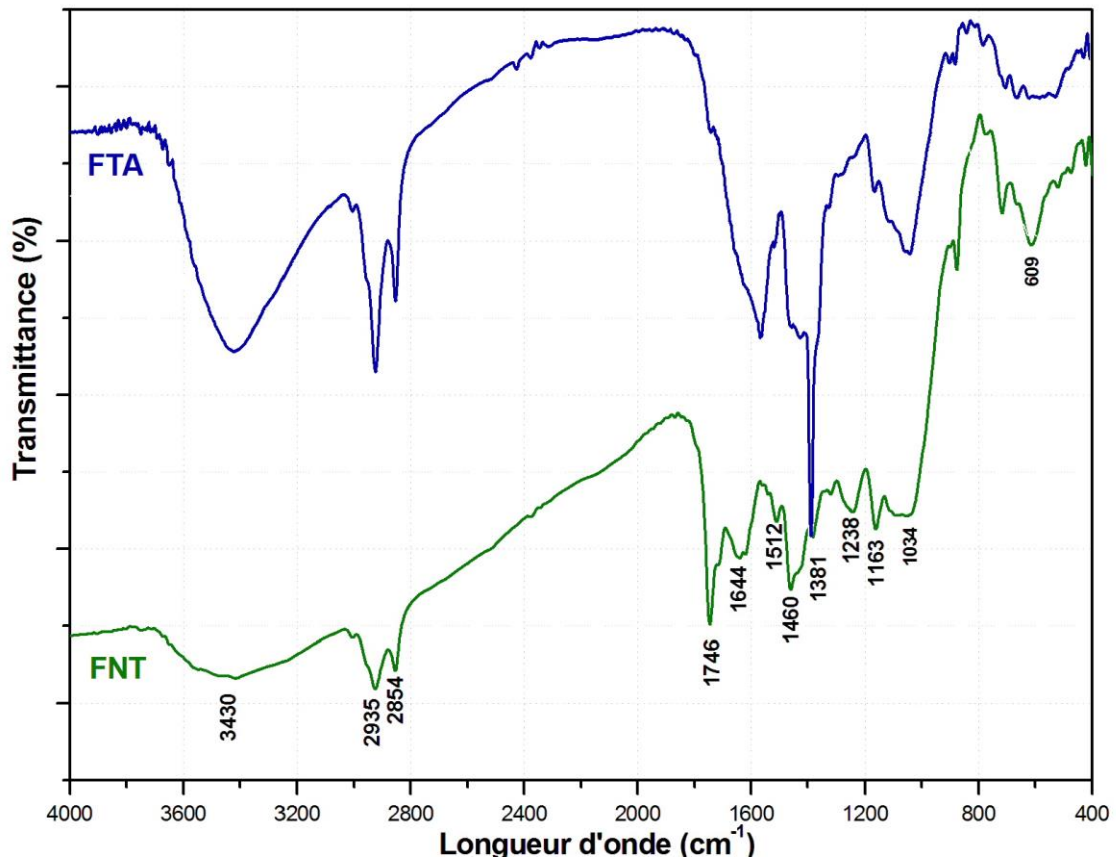


Figure V.3 : Spectres IRTF des fibres de grignon d'olive non traitée (FNT) et traitée par la soude NaOH (FTA).

Pour le spectre de la farine de grignon d'olive traitée avec le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (Figure V.4), on peut voir clairement l'apparition des mêmes pics enregistrés pour la FNT mais à l'exception l'apparition de nouveaux groupes dans la région entre 1050 et 1100 cm⁻¹ qui peut être assignée aux groupements Si-O-cell ou Si-O-Si, le premier confirme la substitution des groupements -OH des hémicelluloses par des groupements silanols (obtenu, lors de l'hydrolyse des silanes) par réaction de condensation, signature de la réaction de greffage du silane sur la farine et le deuxième, est une indication que la condensation intermoléculaire s'est produite entre les groupes silanols adjacents [18, 19]. Aussi la bande à 807 cm⁻¹ pourra représenter la liaison Si-O qui viendrait de la réaction entre le silane et la farine.

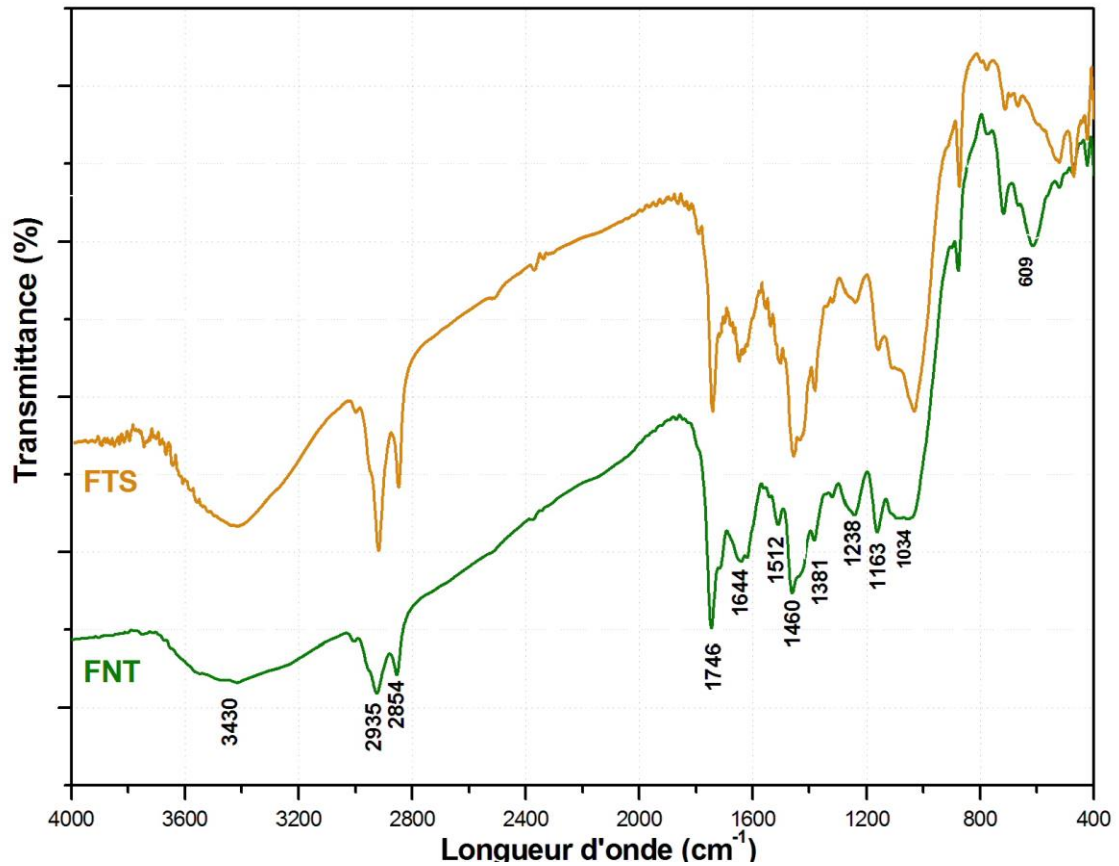
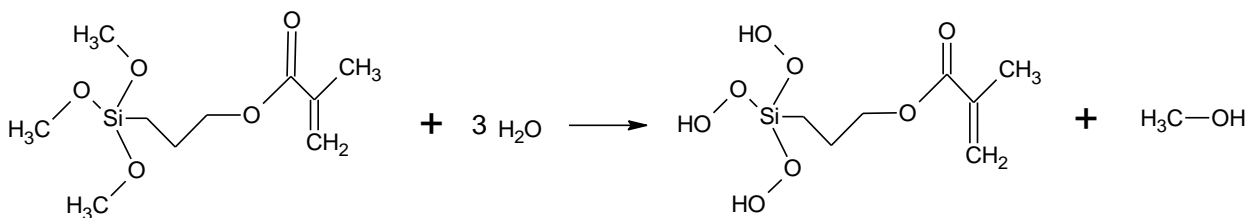


Figure V.4 : Spectres IRTF des fibres de grignon d'olive non traitée (FNT) et traitée par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (FTS).

Ces résultats sont en accord avec les résultats de **Boufi et al [20]** La réaction de salinisation de la farine de grignon d'olive avec le silane comme agent modifiant a bien été confirmée par l'analyse spectroscopique IRTF. Par ailleurs on peut proposer le mécanisme réactionnel suivant :

a- Réaction d'hydrolyse.



b- Réaction de condensation.

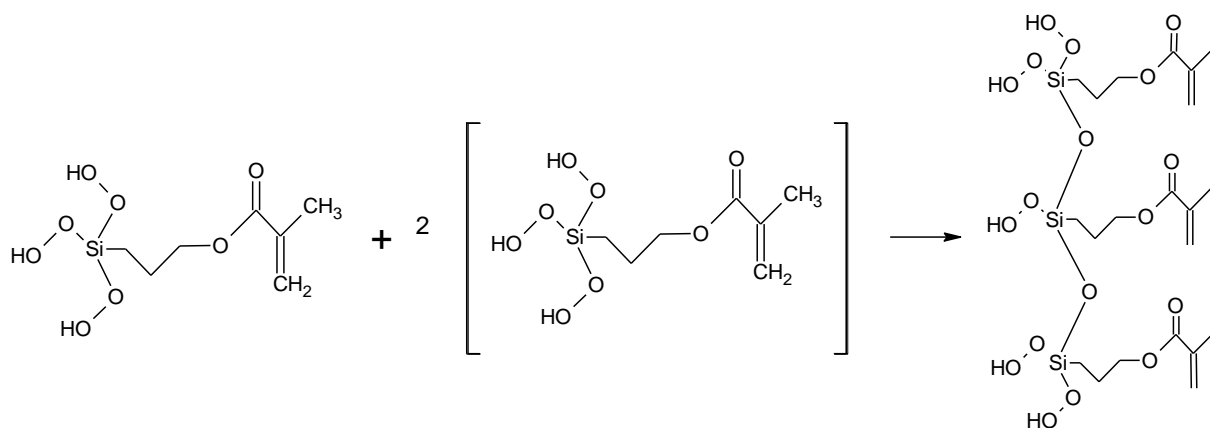


Schéma V.1 : Réaction d'hydrolyse et de condensation des silanes.

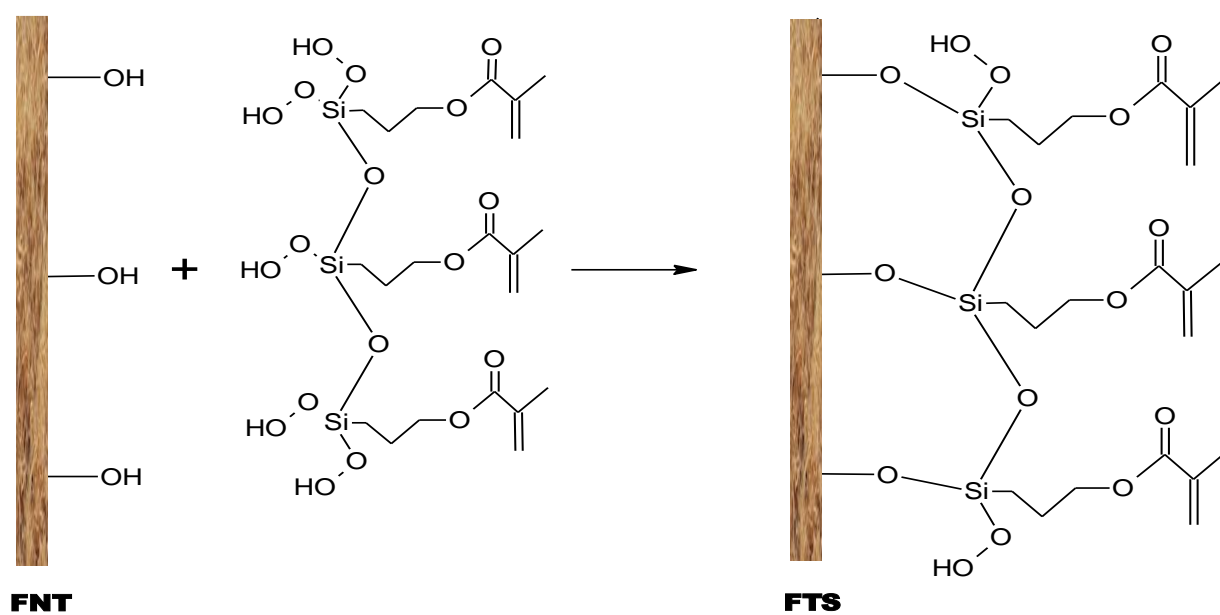
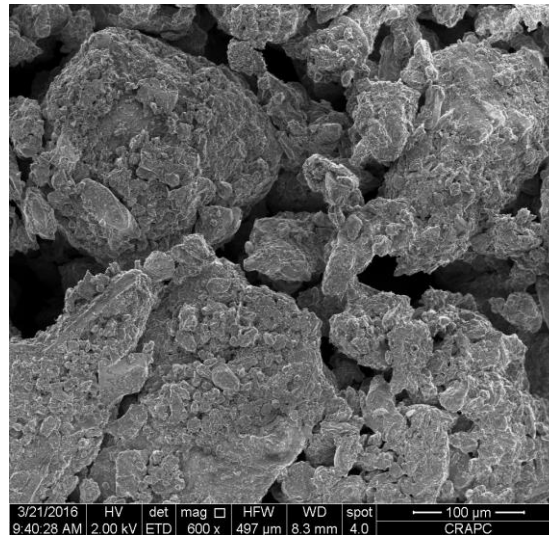


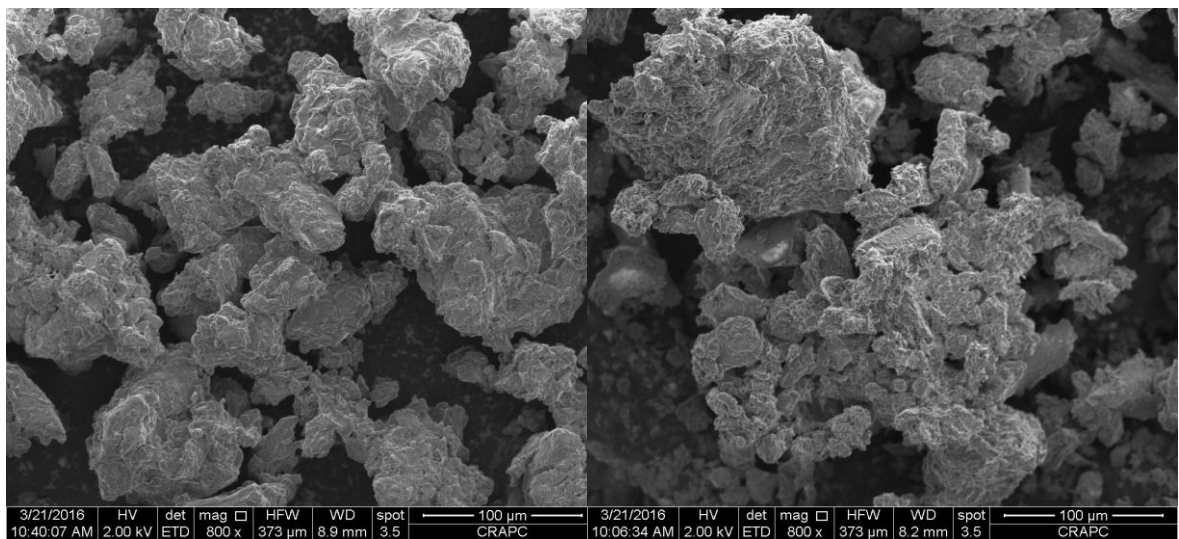
Schéma V.2 : Mécanisme réactionnel entre la farine du grignon d'olive et le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate.

V.1.4. Analyse par microscope électronique à balayage

L'étude morphologique a été menée pour étudier la morphologie caractéristique en termes de taille, l'aspect et la topographie de la farine de grignon d'olive (FGO) traitée et non traitée (Figure V.5).



(a)



(b)

(c)

Figure V.5 : Micrographies MEB de la farine de grignon d'olive non traitée (a), traitée par la soude NaOH (c), traitée par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (c).

L'observation de la farine de grignon d'olive non traitée (Figure V.8.a) a révélé des particules compactes individualisées avec une large distribution de taille allant d'environ de 50 à 250 µm. En effet, la forme des particules n'est pas uniforme et semble

englober principalement deux populations, dont la première présente une forme granulaire avec une faible granulométrie (inférieure ou égale $50\mu\text{m}$), tandis que la second comprend des particules elliptiques. Les microphotographies montrent que la surface de la farine brute est recouverte par les graisses, les cires ou encore des polysaccharides tels que les lignines, hémicelluloses ou pectines et donc beaucoup plus rugueuse [21, 22].

Après traitement par la soude, la surface de la farine de grignon traitée (FTA), (Figure V.5.b) apparaît rugueuse du fait de la dissolution partielle des parties amorphes [23, 24]. On peut observer que la plupart des particules fines ont été détachées de la surface de la farine après le traitement alcalin ce qui a une incidence sur la taille des particules.

La figure V.5.c montre la micrographie correspondant a à la farine de grignon d'olive traitée par le silane (FTS). On peut constater que le traitement chimique favorise un bon mouillage et la surface de la farine est complètement différente de la farine non traitée. En outre, on peut observer qu'il y avait une fine couche avec beaucoup de petites saillies, considérés comme le greffage de composés de silane pour réduire le caractère hydrophile [25, 26, 1].

V.1.5. Analyse thermique

V.1.5.1. Analyse thermogravimétrique ATG et DTG

L'étude de la stabilité thermique des fibres végétales a une incidence sur l'élaboration des composites bois- polymères. C'est dans cet esprit que nous avons choisi l'analyse thermogravimétrique afin d'évaluer la stabilité thermique de la charge végétale.

Les thermogrammes ATG des farines du grignon d'olive traitée et non traitée enregistrés sont représentés sur la figure V.6.

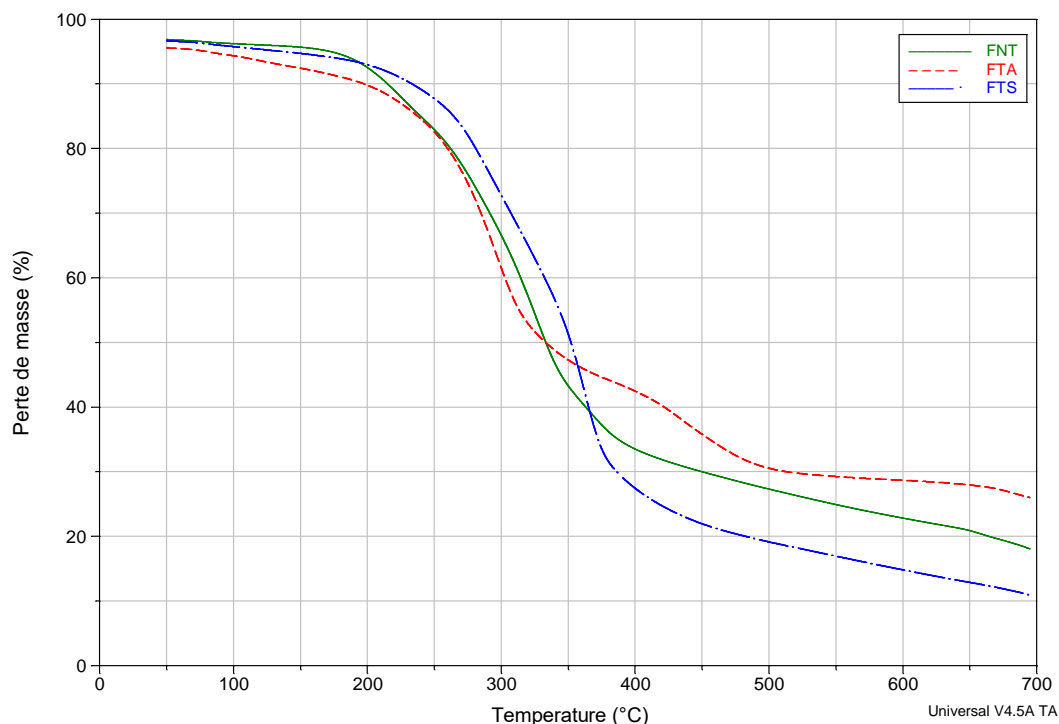


Figure V.6 : Thermogrammes ATG de la farine du grignon d'olive non traitée (FNT), traitée par la soude NaOH (FTA), traitée par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (FTS).

Au voisinage de 100°C, une faible perte de masse quasi instantanée est enregistrée, elle peut être attribuée à l'évaporation de l'eau absorbée à la surface des particules des farines de grignon d'olive brut et traitées, ces résultats sont confirmés par **Luz et al [27]**.

Pour la farine du grignon d'olive non traitée on constate une perte de masse très importante d'environ 68% enregistrée entre 160° et 500°C, elle correspond à la décomposition de l'hémicellulose, de la lignine et de la cellulose. Plus précisément la dégradation thermique de la cellulose se produit essentiellement dans une zone de température comprise entre 300° et 420°C [28-30]. Les hémicelluloses sont moins stables thermiquement que la cellulose, généralement elles se dégradent à des températures comprises entre 200° et 320 °C [31, 32]. **Albano et al [33]**, **Rosa et al [34]** ainsi que **Ezekiel et al [32]** indiquent également que des ruptures de liaisons glycosidiques de la cellulose se produisent également à partir de 200°C. En ce qui concerne les lignines, il subsiste un désaccord au niveau de leur température de décomposition qui pourrait s'expliquer par la complexité de leur structure chimique. Pour certains auteurs, les lignines se décomposeraient vers 200°C [30] et au-delà de

400°C [34-36], Yang *et al* [37] accordent en général en montrant que la lignine se dégrade sur une large gamme de température qui va de 160° à 900°C.

La farine du grignon d'olive traitée par la soude (FTA) commence à se décomposer à une température plus basse de l'ordre de 153°C que la farine non traitée. Des résultats similaires figurent dans la littérature [38], cette différence peut être attribuée à la lignine, en effet d'après Filho *et al* [39] la lignine présente une grande quantité de groupes hydroxyles phénoliques dans sa structure, ces groupements aident la fibre à se comporter comme une macromolécule rigide donc la stabilité thermique doit être plus élevée dans l'échantillon contenant une grande quantité de lignine comme dans le cas du FNT, car le traitement alcalin de la farine a provoqué la diminution de la lignine comme il a été constaté par l'analyse infrarouge.

La farine du grignon d'olive traitée au silane (FTS), a le même comportement que la farine traitée à la soude, dans le cas de la première étape, mais avec une décomposition qui démarre plus tard à 198,80°C, mais se déroule avec une vitesse plus lente, cela est peut-être lié à l'augmentation des liaisons hydrogènes dans la farine traitée par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate qui nécessite des énergies de ruptures importantes. Ces résultats sont en parfaite accord avec ceux obtenus par Edith Mader *et al* [40]. Il semble donc que le traitement par un agent de couplage silane augmente la stabilité de la farine du grignon d'olive [41] car la température de décomposition est supérieure à celle des fibres non traitées.

Les Thermogrammes DTG des farines du grignon d'olive traitées et non traitée enregistrés sont représentés sur la figure V.7.

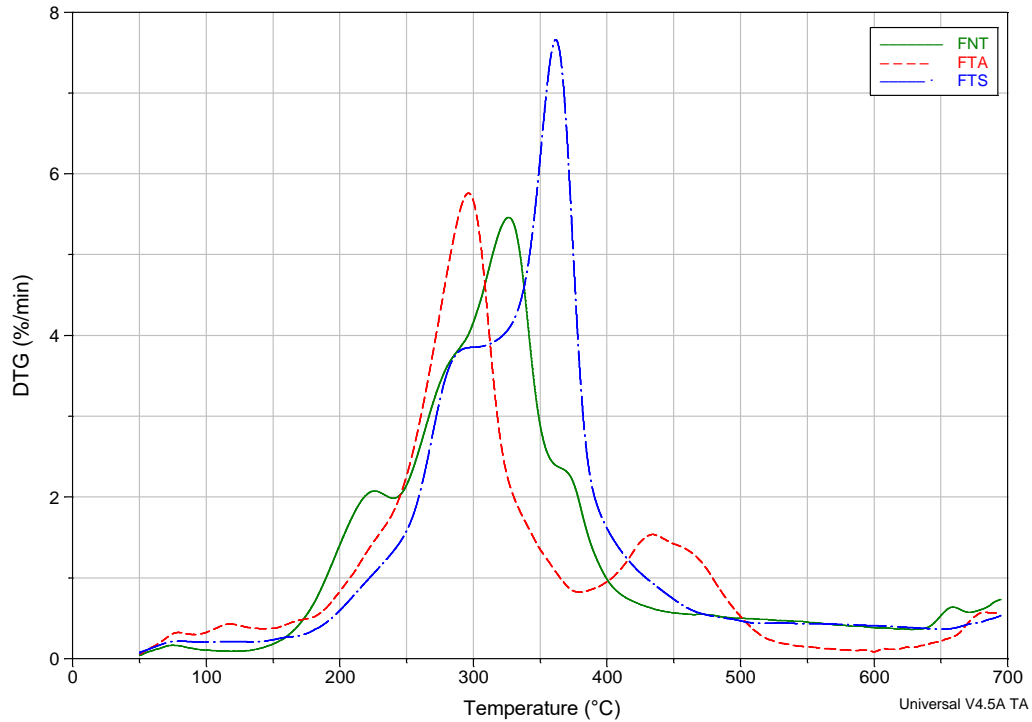


Figure V.7 : Courbes $\left(\frac{\Delta m}{\Delta T}\right) = f(T)$ de la farine du grignon d'olive non traitée (FNT), traitée par la soude NaOH (FTA), traitée par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (FTS).

Plusieurs propriétés thermiques importantes sont tirées de ces données, telles que la température de début de décomposition, la vitesse maximale de décomposition ainsi que la température maximale correspondante. Ces propriétés sont résumées dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Comportement thermique de la farine du grignon d'olive traitée et non traitée.

La charge	FNT	FTA	FTS
Température de début de décomposition	162,51°C	153,19°C	198,80°C
Température et Vitesse maximale de décomposition du 1 ^{ère} Pic	$T_{max} = 225,93^{\circ}C$ $V_{max} = 2,084\%/min$	Disparition du 1 ^{er} pic.	$T_{max} = 291,18^{\circ}C$ $V_{max} = 3,849\%/min$
Température et Vitesse maximale de décomposition du 2 ^{ème} Pic	$T_{max} = 326,51^{\circ}C$ $V_{max} = 5,478\%/min$	$T_{max} = 296,73^{\circ}C$ $V_{max} = 5,786\%/min$	$T_{max} = 361,58^{\circ}C$ $V_{max} = 8,003\%/min$

Température et Vitesse maximale de décomposition du 3 ^{ème} Pic	$T_{max}= 374,15^{\circ}C$ $V_{max}= 2,214\%/min$	$T_{max}= 433,71^{\circ}C$ $V_{max}= 1,540\%/min$	Disparition du 3 ^{ème} pic.
Résidu à 700°C	18,10%	26,01%	10,93%

D'après la figure V.7, on remarque l'apparition d'un premier pic qui est localisé au voisinage de 100°C, il correspond à l'évaporation de l'eau, le deuxième est à 225,93°C pour la FNT qui correspond à une vitesse de dégradation de 2,084%/min, pour la FTS le pic est à 291,18° C qui correspondent à une vitesse de 3,849%/min. Ces pics correspondent à la décomposition de l'hémicellulose. Alors pour la FTA on note l'absence de ce pic du fait du traitement alcalin qui élimine l'hémicellulose.

Le troisième pic plus intense est enregistré à 326,51°C - 296,73°C et 361,58°C pour la FNT, FTA, et FTS respectivement, il correspond à la décomposition de la cellulose. On remarque également un quatrième pic quasi-instantané à 374,15°C qui correspond à la décomposition de la lignine pour la FNT qui correspond à une vitesse de dégradation de 2,214%/min, pour la FTA ce pic est à 433,71°C qui correspondent à une vitesse moins lente de l'ordre de 1,540%/min ce qui confirme la diminution du taux de la lignine. Au delà de 500°C, on enregistre un palier stable. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par **Nayak et al [42]**.

V.1.5.2. Analyse enthalpique différentielle DSC

L'analyse DSC permet d'identifier l'activité chimique qui se produit dans la fibre en fonction de la chaleur appliquée [43]. La figure V.8 montre la réponse thermique de la farine du grignon d'olive traitée et non traitée en fonction de la température. Les fibres non traitées et traitées présentaient un pic endothermique large aux alentours de 70-120°C et un pic exothermique entre 200-480°C. Le premier pic endothermique correspondait à l'évaporation de l'humidité absorbée par la farine. Dans cette région, certaines variations d'énergie thermique ont été observées avec l'effet des différents traitements. Ceci est dû aux changements d'humidité absorbée par les farines avant et après les traitements [44].

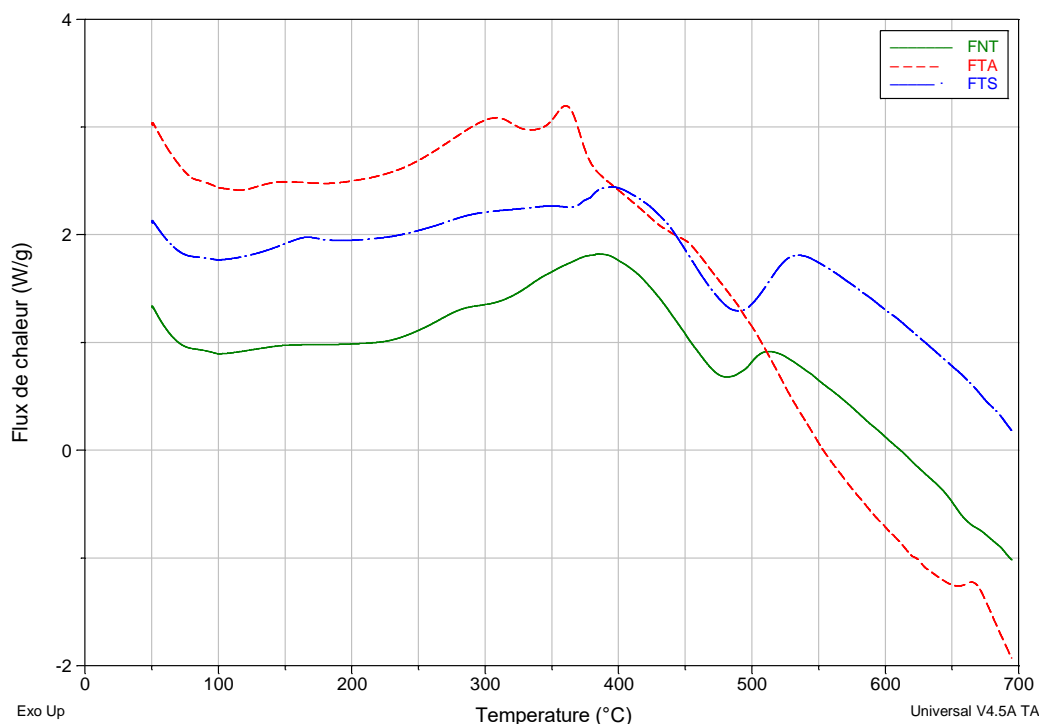


Figure V. 8 : Thermogrammes DSC de la farine du grignon d'olive non traitée (FNT), traitée par la soude NaOH (FTA), traitée par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (FTS).

La région comprise entre 120° et 200°C ne présente aucun changement exothermique ou endothermique reflétant que les fibres étaient thermiquement stables. Le pic exothermique correspond à la décomposition de la lignine, des hémicelluloses et de la cellulose de la farine. Pour la farine non traitée (FNT), le pic exothermique est observé dans l'intervalle 200° - 475°C. Alors que la farine traitée par la soude (FTA) présente un pic exothermique entre 180° et 450°C. Ceci est probablement dû à l'élimination partielle de la lignine, des hémicelluloses et de la cellulose à partir de la fibre [45, 46]. En conséquence, la stabilité thermique de FTA est diminuée par rapport à la farine non traitée.

La courbe d'analyse DSC pour la farine du grignon d'olive traitée par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (FTS) présente un pic exothermique similaire entre 235° - 486°C dû au fait que le traitement par le silane augmente les liaisons hydrogènes dans la farine ce qui nécessite une température de décomposition plus élevée [47]. A partir de cette analyse, on peut déduire que la farine du grignon d'olive traitée par un

agent de couplage silane est plus thermiquement stable par rapport à la farine non traitée puisque la farine non traitée a une température de décomposition inférieure.

V.2. Caractérisation des composites élaborés

V.2.1. Caractérisation Morphologique (MEB)

V.2.1.1. Effet du taux de la charge

L'effet de la charge non traitée sur l'interface des composites PS/FNT a été étudié en examinant les surfaces fracturées des formulations F0, F_{10NT} et F_{30NT} avec le microscope électronique à balayage (MEB) et les images observées sont illustrées sur la Figure V.9.

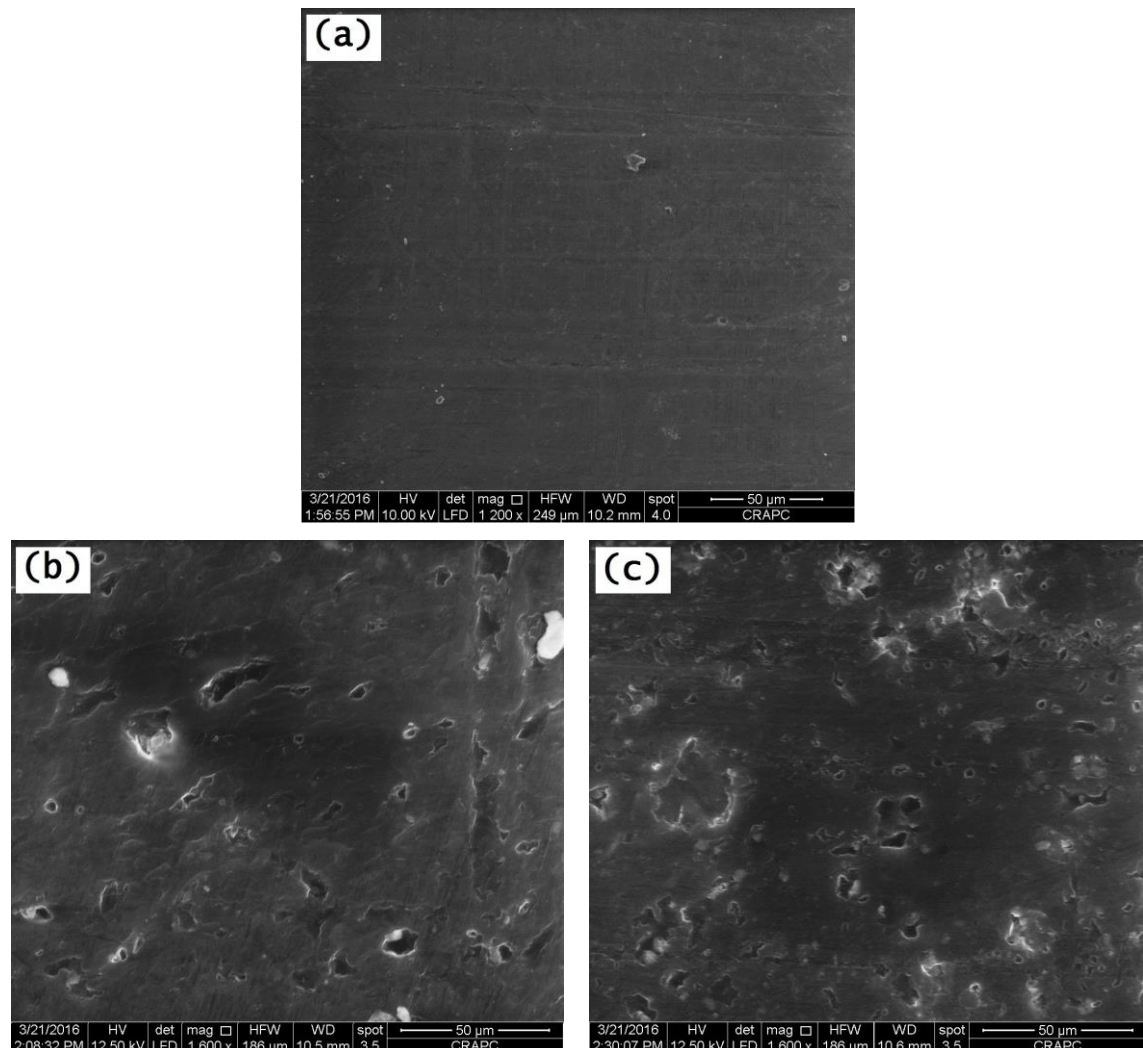


Figure V.9 : Micrographes MEB du polystyrène et ces composites non traités ; (a) PS vierge, (b) F_{10NT}, (c) F_{30NT}.

La matrice du polystyrène vierge (Figure V.9.a) montre une surface très lisse et très homogène, par contre pour les composites non traités (Figure V.9.b et V.9.c), on observe une surface rugueuse, irrégulière et hétérogène ainsi que la présence des microvides et de cavités sur la surface due au déchaussement de la charge de la matrice PS lors de la fracture, Ces microvides s'accroissent au fur et à mesure que le taux de la charge augmente dus au déchaussement de la farine de la matrice, mettant en évidence l'incompatibilité des deux phases en raison de la mauvaise adhésion interfaciale et de la différence dans les énergies (ou polarités) de la surface libre de la charge à caractère hydrophile et du polymère à caractère hydrophobe [48, 49]

V.2 .1.2. Effet du traitement

La figure V.10 représente les micrographes MEB des composites renforcés avec 30% de la farine du grignon d'olive non traitée F_{30NT} , traitée avec la soude F_{30TA} et traitée avec le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate F_{30TS} en deux niveaux d'agrandissement. On remarque que la présence d'un traitement de la farine du grignon d'olive a changé la morphologie des matériaux. Il réduit le détachement de la farine et moins d'agrégats en farine du grignon d'olive ont été formés. Les espaces vides soient plus petits, soient ont disparu la plupart du temps dans les composites traités comme le montrent les Figures V.10.c, V.10.d, V.10.e, et V.10.f. La surface est devenue homogène surtout pour les composites traités par le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (F_{30TS}) (Figures V.10.e, V.10.f). En comparant les Figures V.10.c, V.13.d, V.13.e, et V.13.f, il est évident que la farine du grignon d'olive est plus compatible avec le PS en présence d'un agent de couplage de nature silane. **Zizumbo et al [47]** expliquent ce résultat par le fait que l'agent de couplage améliore la liaison interfaciale entre la fibre et la matrice. Cette amélioration conduit à la bonne mouillabilité entre la fibre et la matrice polymère, qui se traduit par une meilleure dispersion des particules de la farine et par la diminution de l'énergie et de la polarité de la charge avec l'utilisation des agents de couplage tels que les silanes, qui améliorent la compatibilité entre la farine et la matrice.

D'après, ces observations par MEB, il est prévisible d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques pour les composites dans lesquels l'agent de couplage est introduit

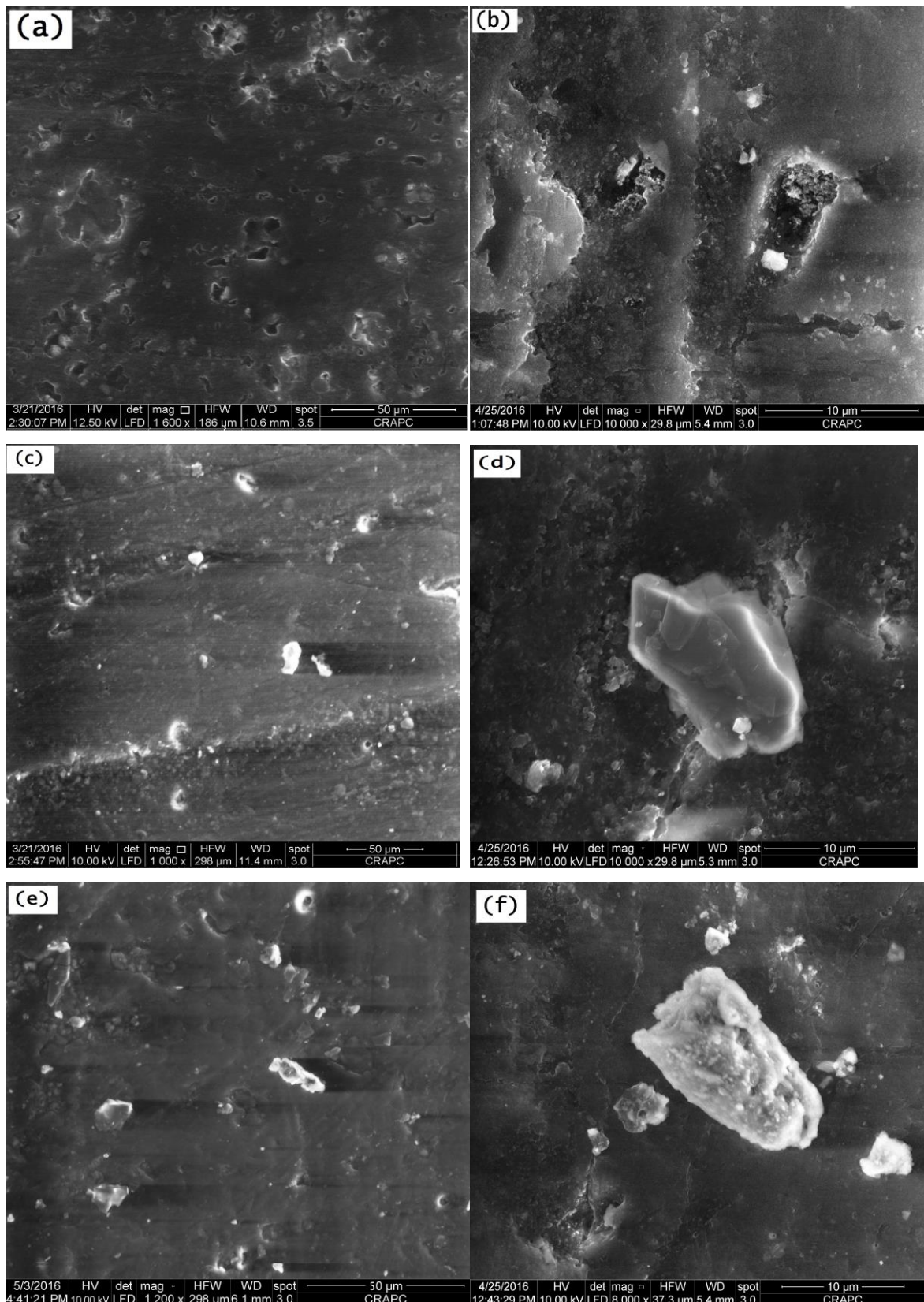


Figure V.10 : Micrographes MEB des composites PS renforcés avec 30% de la farine du grignon d'olive : (a, b) non traitées (F30NT); (c, d) traitées par la soude NaOH (F30TA); (e, f) traitées par le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (F30TS).

V.2.2. Caractérisations thermiques

V.2.2.1. Analyse thermogravimétrique ATG/DTG

La stabilité thermique des composites est un paramètre important pour leur transformation et leur usage. Leur préparation nécessite un mélange de ces constituants à de hautes températures. Cependant, à ces conditions la dégradation peut engendrer des effets indésirables qui se répercutent sur certaines propriétés.

V.2.2.1.a. Comportement thermique de la matrice polystyrène

Le comportement thermique du polystyrène est illustré sur la figure V.11.

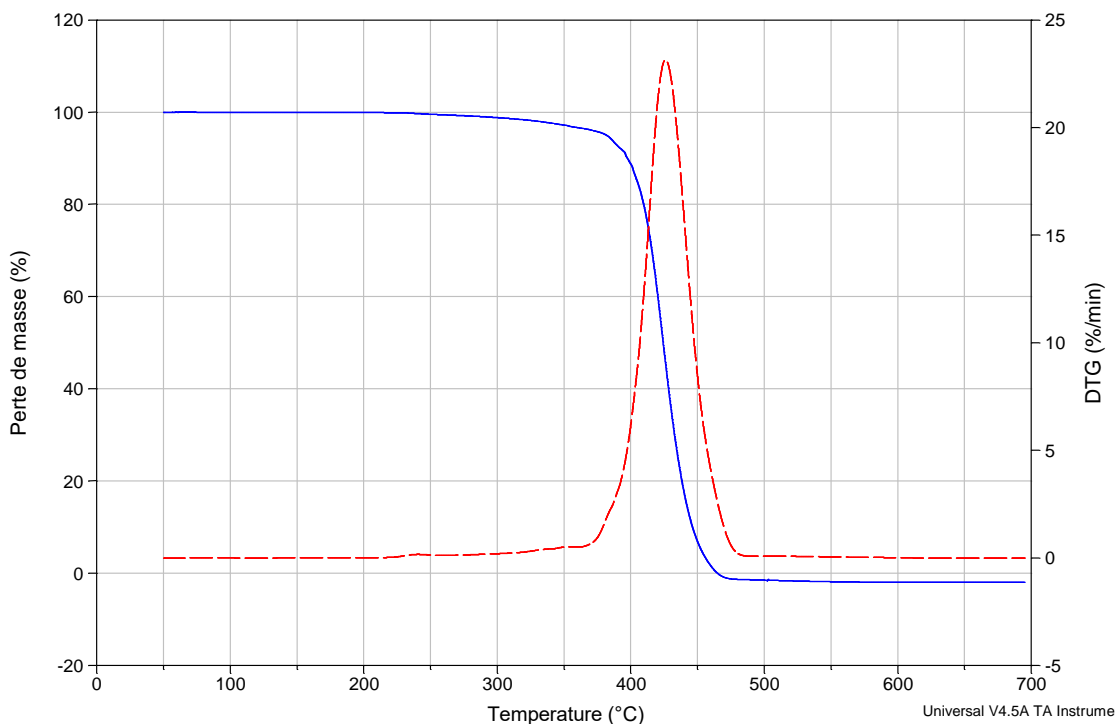


Figure V.11: Thermogrammes ATG et DTG de la matrice polystyrène.

L'allure générale des thermogrammes ATG-DTG obtenus est caractérisée par trois paliers distincts. En effet, on enregistre un premier palier de stabilité, qui s'étale entre 50°C et 380°C où l'échantillon est stable thermiquement. À partir de la température de début de décomposition l'échantillon subit une perte de masse très importante qui est évaluée à 94%, elle est attribuée à sa dépolymérisation [50]. Au delà de 480°C, un troisième palier de stabilité est enregistré. Le thermogramme DTG

enregistre à 425,76°C une vitesse maximale de décomposition de l'échantillon qui est égale à 23,16%/min.

V.2.2.2.b. Comportement thermique des composites PS/FGO

✚ Effet du taux de la charge

Les thermogrammes ATG des composites non traités enregistrés sont représentés sur la figure V.12.

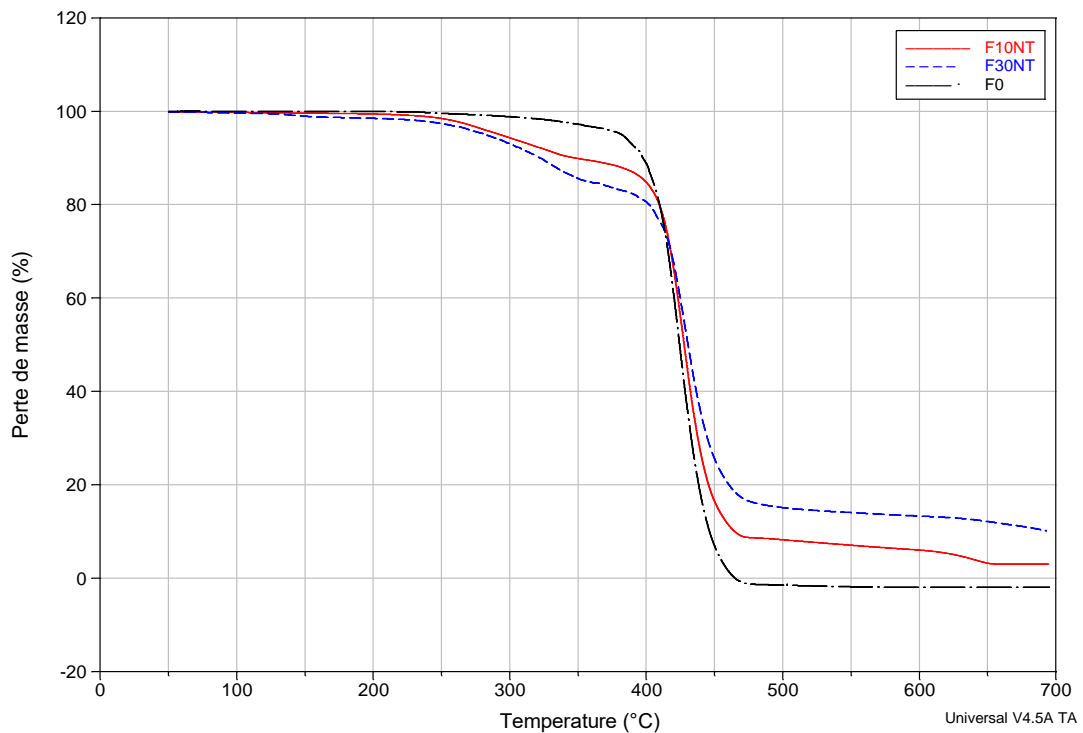


Figure V.12 : Thermogrammes ATG du PS et des composites PS/FGO à farine non traitée.

D'après les thermogrammes nous observons clairement que les profils de dégradation thermique des composites non traités sont similaires. En effet, nous n'enregistrons qu'un seul stade de dégradation pour le polystyrène, contrairement aux composites dont la dégradation se fait en deux décompositions dus à la charge. L'incorporation de la farine non traitée dans la matrice polymérique conduit à une diminution de la température de début de décomposition. Elle est de 380°C pour le PS vierge, de 358,93°C, 329,16°C pour les composites à un taux de charge 10 et 30% respectivement. Cette diminution peut être attribuée à la présence des trois constituants

principaux (cellulose, hémicellulose et lignine) de la farine, un tel résultat est confirmé par **Djefel et al [51]**, Par conséquent le comportement thermique du composite représente la somme des comportements individuels de ces deux constituants (fibre et matrice). Au voisinage de 484°C, on enregistre un palier de stabilité, attribué à la formation d'un résidu. Ces résultats sont en accord avec les quantités de substances minérales incorporées dans les fibres lignocellulosiques. À titre d'exemple, on enregistre 3,052 – 10,16% de résidu pour les formulations F_{10NT}, et F_{30NT} respectivement.

La figure V.13 représente les thermogrammes DTG des composites non traités, on remarque l'apparition des différents pics.

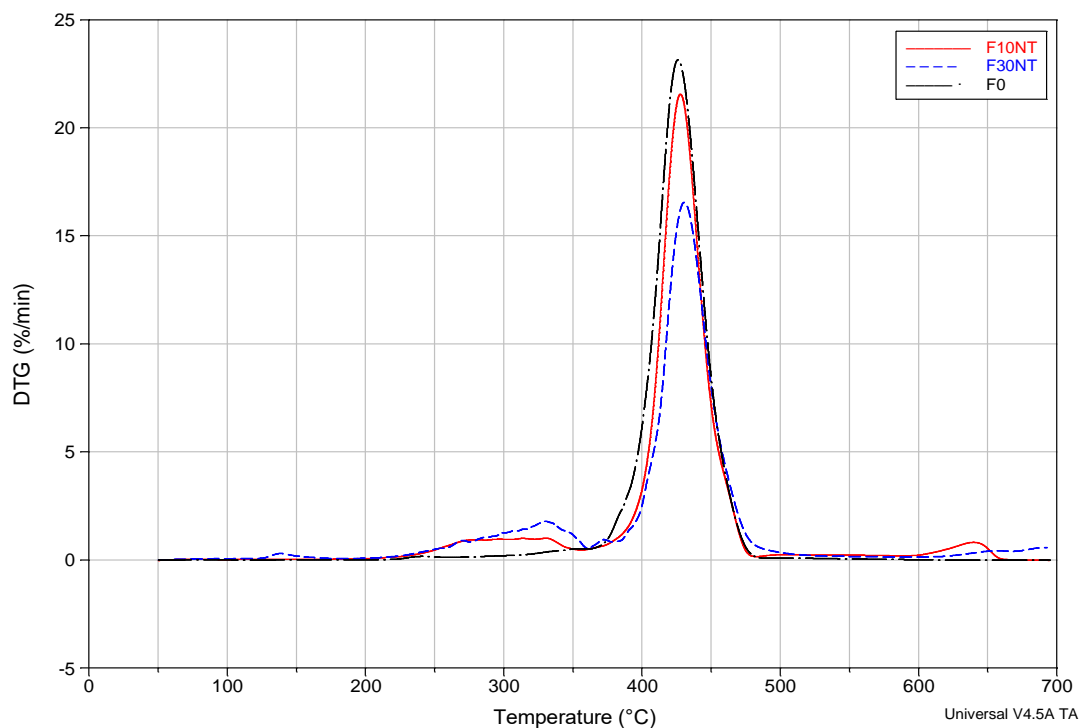


Figure V.13 : Thermogrammes DTG du PS et des composites PS/FGO à farine non traitée.

Un premier pic apparaît au voisinage de 90-120°C qui correspond à l'évaporation de l'eau physiquement adsorbée à la surface des particules de la farine de grignon d'olive pour les composites non traités. L'aire des pics est d'autant plus important que le taux de farine soit important, ce phénomène peut être attribué à la nature hydrophile de la farine non traitée qui a la capacité d'absorber plus de molécules

d'eau. En revanche dans le même intervalle de température, le polystyrène n'enregistre aucun pic, signature du caractère hydrophobe de la matrice PS.

Un deuxième pic qui correspond à la dégradation thermique de l'hémicellulose, la cellulose et de la lignine est localisé entre 200° et 380°C. Plus précisément la décomposition thermique de la cellulose se produit essentiellement à partir d'une température de 310°C et se fait par dépolymérisation [52]. En effet, lorsqu'elle est soumise à de très hautes températures, elle absorbe suffisamment d'énergie pour entraîner la rupture de la liaison glycosidique. La dépolymérisation peut être également accompagnée de la déshydratation des sucres donnant naissance à des composés insaturés et une variété de composés volatiles. Les hémicelluloses sont moins stables thermiquement que la cellulose, elles se dégradent généralement à des températures comprises entre 200° et 260°C. Bien qu'elles représentent une plus faible fraction dans la fibre que la cellulose, elles peuvent toutefois affecter significativement le comportement thermique du composite à cause de leur association structurale avec les autres constituants [53]. Aux environs de 360°C, la décomposition de la lignine apparaît, ce processus peut s'expliquer par le clivage des liaisons carbone-carbone entre les unités structurales de la lignine et par des réactions de déshydratation [54]. Au dessus de 300°C, les chaînes aliphatiques du cycle aromatique commencent à se rompre pour produire des dérivés phénoliques. Des résultats semblables ont été rapportés par Djefel et al [51].

Un seul pic large apparaît entre 380° - 475°C, il correspond à la décomposition de la matrice polystyrène (phénomène de dépolymérisation). On remarque que l'introduction de la farine de grignon d'olive non traitée, conduit à une diminution de la température de début de dégradation, et à la réduction de la vitesse maximale de décomposition. Elle est estimée à 23,16%/min pour le PS et à 21,56 – 16,55%/min pour les formulations F_{10NT}, et F_{30NT} respectivement, correspondant à des températures de dégradation maximales de 427,54°C et 430,26°C qui sont nettement supérieures à la température maximale du PS qui est de 425,75 °C. En dehors de ce point, on peut voir clairement que la charge lignocellulosiques retarde d'une manière significative la dégradation du polystyrène. Autrement dit, elle joue le rôle d'inhibiteur de la dégradation thermique.

Au delà de 500°C, on enregistre un palier de stabilité, qui correspond à la formation du résidu.

Effet du traitement

Les figures V.14 et V.15 représentent les thermogrammes ATG, des différents composites non traités et traités avec le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacryl et ceux traité par la soude à 10, et 30% respectivement.

A travers ces thermogrammes, nous pouvons constater clairement que la farine de grignon d'olive traitée par la soude a causé la détérioration de la stabilité thermique des composites. En effet, les températures de début de décomposition pour les composites diminuent, elle est de 340,41°C et 315,26°C, pour les formulations F_{10TA}, et F_{30TA} respectivement comparée à celle des composites à la farine non traitée FNT qui est de 358,93°C et 329,16°C pour les formulations F_{10NT}, et F_{30NT} respectivement. Ce résultat probablement due à la polarité de la farine qui a diminué dans le cas de la mercerisation dans une solution alcaline, une partie de la lignine (élément plus au moins hydrophobe et donc plus au moins polaire est éliminée). **El Mechtali et al [55]** ont procédé au traitement alcalin des particules de coquilles d'amande ils ont constaté une diminution de la température de début de décomposition qu'ils attribuent à la diminution du taux de lignine.

En revanche pour les composites traités par un agent de couplage enregistrent un gain dans la température de début de décomposition comparés aux composites non traités. A titre d'exemple, la température de début de décomposition a été estimée à 368,86°C et 356,95°C pour les formulations F_{10TS}, et F_{30TS} respectivement. Donc on conclure que les composites préparés avec un agent de couplage le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacryl sont plus stables que les composites traités avec la soude, lesquels sont moins stables que les composites non traités.

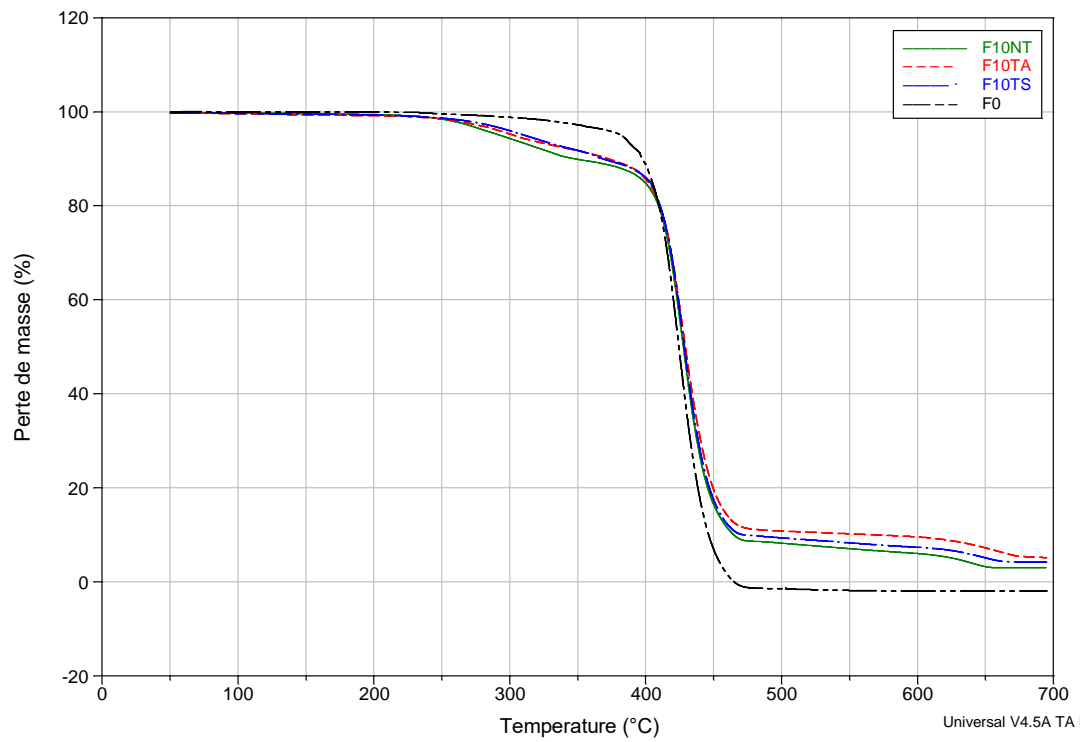


Figure V.14 : Thermogrammes ATG de polystyrène et de ces composites non traités et traités de formulation F10.

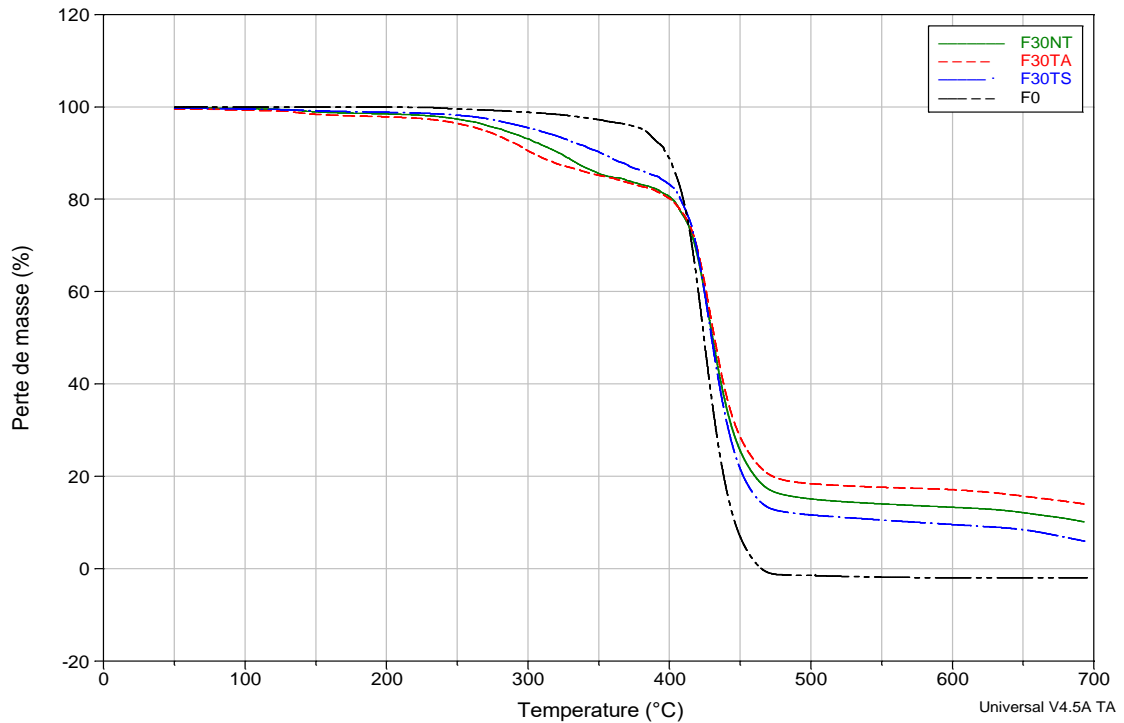


Figure V.15 : Thermogrammes ATG de polystyrène et de ces composites non traités et traités de formulation F30.

Les figures V.16 et V.17 représentent les différentiels de la masse ($\Delta m/\Delta T$) (Courbes DTG), des différents composites non traités et traités avec le vinyl-triacétoxy-silane et ceux élaborés avec la soude à 10 et 30 %. Même constatation que précédemment, au voisinage de 100°C, on a une variation de masse faible qui caractérise l'évaporation de l'eau. Entre 200° et 360°C la dégradation de l'hémicellulose, la cellulose, et la lignine se produit.

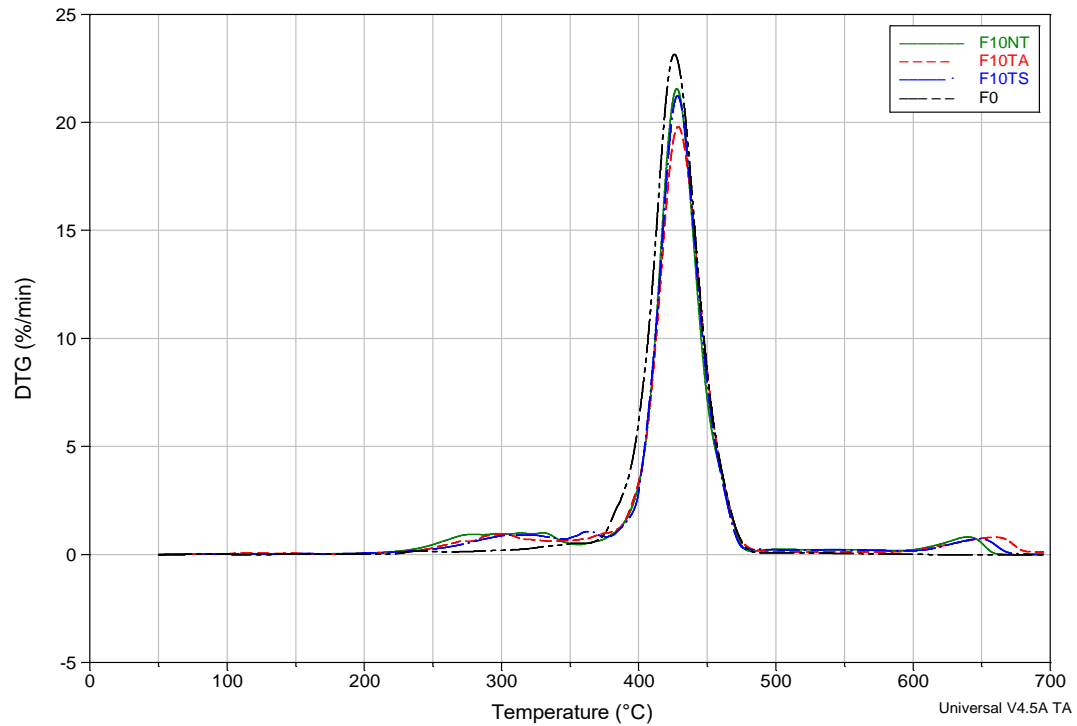


Figure V.16 : Courbes $(\Delta m/\Delta T) = f(T)$ de polystyrène et de ces composites non traités et traités de formulation F10.

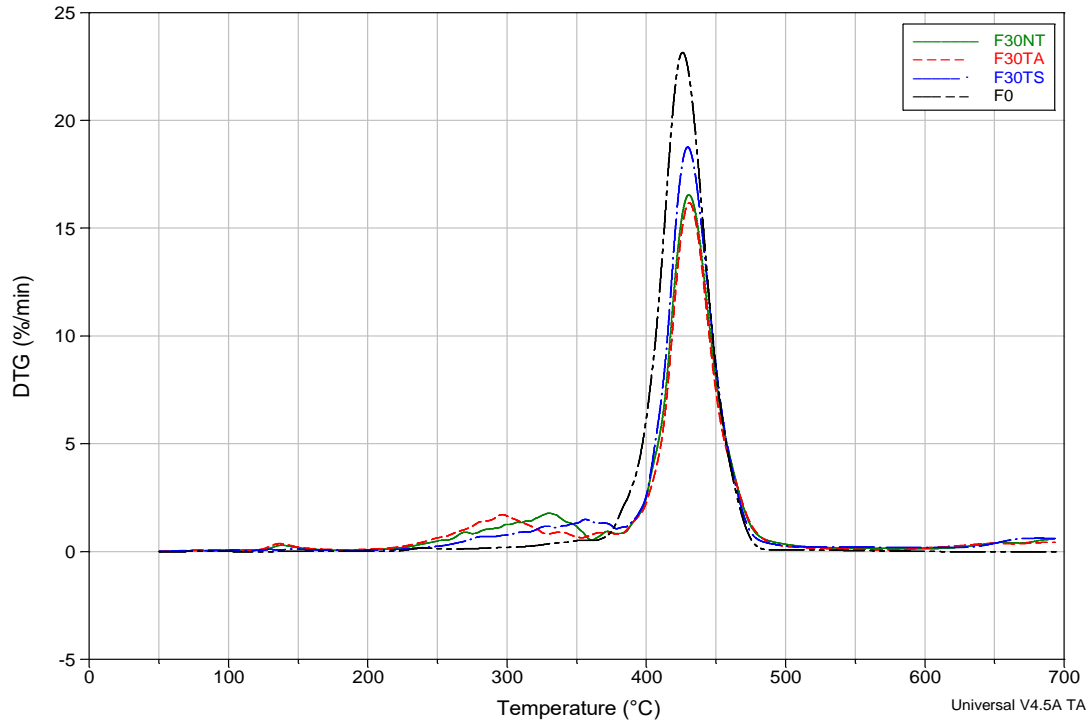


Figure V.17 : Courbes $(\Delta m / \Delta T) = f(T)$ de polystyrène et de ces composites non traités et traités de formulation F30.

L'exploitation de ces courbes (Figures V.16 et V.17) des différents composites non traités et traités nous permet de déterminer les températures de début de compositions, les différents paliers de dégradation et la teneur en résidu. Le détail de ces résultats est rapporté sur le tableau V.5.

Tableau V.5 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents composites.

Composites	Température de début de décomposition (°C)	Température maximale de décomposition (°C)	Vitesse maximale de décomposition (%/min)	Taux de résidu (%)
F₀	380	425,76	23,16	-
F_{10NT}	358,93	427,54	21,56	3,052
F_{10TA}	340,41	428,45	19,80	5,162
F_{10TS}	368,86	427,96	21,22	4,214
F_{30NT}	329,16	430,26	16,55	10,16
F_{30TA}	315,26	430,55	16,18	14,02
F_{30TS}	356,95	429,61	18,77	5,980

D'après les résultats du tableau V.5, on peut tirer les conclusions suivantes :

- ✚ Le polystyrène vierge est plus stable thermiquement que les composites non traités, il commence à se décomposer à une température de 380°C et atteint une vitesse maximale de dégradation de 23,16%/min à 425,76°C.
- ✚ L'introduction de la farine de grignon d'olive non traitée, conduit à une diminution de la température de début de dégradation et à la réduction de la vitesse maximale de décomposition. Au fur et à mesure que l'on ajoute les taux de grignon d'olive non traitée dans la matrice du PS, le taux de résidu augmente. A titre d'exemple pour les formulations F_{10NT}, et F_{30NT}, on enregistre un taux de résidu de 3,052 et 10,16% respectivement.
- ✚ L'effet du traitement alcalin pour les formulations F_{10TA} et F_{30TA} n'apporte guère d'amélioration dans la stabilité thermique des composites. En revanche pour les composites traités par un agent de couplage silane, ils enregistrent un gain dans la température de début de décomposition comparé aux composites non traités. L'utilisation de l'agent de couplage apporte une amélioration dans la stabilité thermique.

V.2.2.2 Analyse enthalpique différentielle DSC

Il est utile de connaître l'influence du renforcement de la matrice polystyrène par la farine de grignon d'olive traitée et non traitée sur les transitions thermiques du matériau (température de transition vitreuse et température de dégradation). Les figures V.18, et V.19 présentes les thermogrammes enthalpiques différentiels (DSC) de la matrice PS et ces composites renforcés par 10% et 30% de la farine traitée et non traitée.

Les thermogrammes ont une allure comparable ; un pic endothermique de faible intensité centré à environ de 100-120°C correspond à l'évaporation d'eau résiduelle contenue dans les farines de grignon d'olive. Aux alentours de 90-100°C, on distingue un changement de pente de la courbe correspondante à la température de transition vitreuse du matériau (T_g). Enfin, aux alentours 300-480°C, on constate en premier lieu une dégradation thermique des fibres, en second lieu, une dépolymérisation du polymère qui débute vers 380°C (effet endothermique).

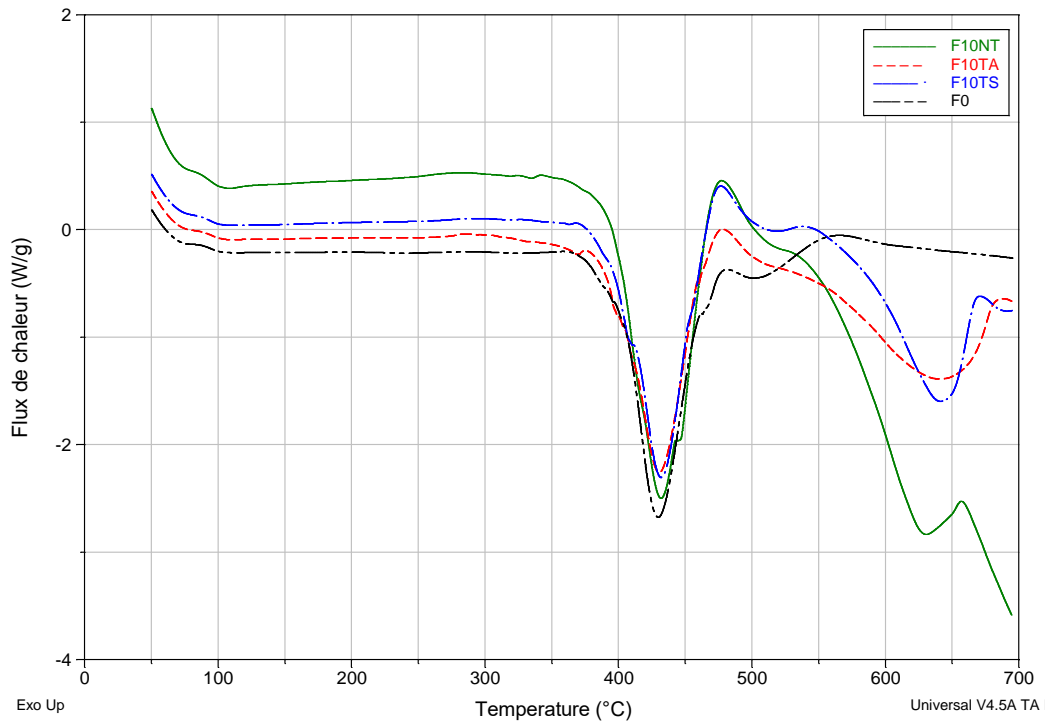


Figure V.18 : Thermogrammes DSC de polystyrène et de ces composites non traités et traités de formulation F10.

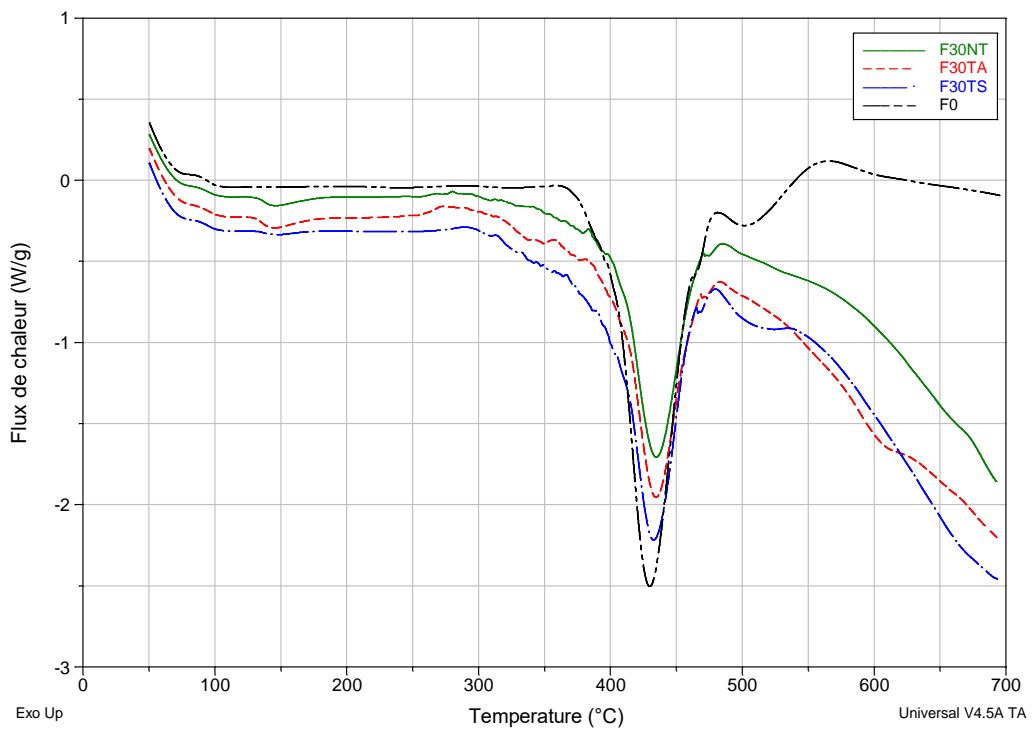


Figure V.19 : Thermogrammes DSC de polystyrène et de ces composites non traités et traités de formulation F30.

Le tableau V.6 rassemble les valeurs des températures de transition vitreuse des composites élaborés.

Tableau V.6 : Valeurs de la température de transition vitreuse des composites.

Composites	Température de transition vitreuse (°C)
F ₀	93,45
F _{10NT}	93,52
F _{10TA}	93,97
F _{10TS}	94,60
F _{30NT}	94,26
F _{30TA}	95,03
F _{30TS}	94,62

L'incorporation de la farine de grignon d'olive non traitée entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse T_g des composites, causée par la rigidité du renfort. Ce comportement peut être attribué à la restriction de la mobilité des chaînes macromoléculaires à proximité des fibres, mais peut aussi être partiellement attribuable à la teneur en polymère dans le composite par rapport à la matrice seule [56].

Par ailleurs, la température T_g des composites traités par la soude est décalée vers des températures plus élevées par rapport aux composites non traités. Le décalage de T_g prouve également que le mouvement moléculaire est restreint, et ceci confirme l'interaction forte entre le renfort et la matrice due à une meilleure adhésion interfaciale. Cela peut être expliqué comme suit : le traitement par la soude change la topographie de la surface des fibres, supprime la cire, la pectine, une partie de la lignine, et l'hémicellulose. En effet, l'élimination de ces composants améliore le taux de cristallinité [57-59], les auteurs ont aussi observé ce comportement avec des polymères chargés avec des fibres cellulosiques.

La température de transition vitreuse des composites en présence de la farine de grignon d'olive traitée par le silane présente une augmentation par rapport à celles du

PS et de ces composites non traités. Ceci indique que la mobilité des segments a diminué en raison de l'adhésion interfaciale entre la farine et la matrice PS, elle est améliorée. Ceci montre également que le mouvement moléculaire est limité, ce qui confirme la forte interaction entre la charge et la matrice grâce à une meilleure adhésion renfort/matrice [60-62]. L'influence de l'interface sur la température de transition vitreuse, est évidente. Cette augmentation observée indique une rigidification des zones interfaciales en raison de meilleures interactions entre les deux constituants.

V.2.3. Caractérisation Mécanique

Les propriétés mécaniques des composites à matrice thermoplastique comme le PS dépendent de plusieurs facteurs, telles que la dispersion des fibres, la quantité d'air emmagasinée dans le composite durant le mélangeage. D'après Georgopoulos et al [63], il faut signaler que l'interface fibre-matrice joue un rôle critique pour que chaque élément constituant le composite contribue à la propriété finale du matériau. La résistance des composites à fibre courte dépend de l'adhésion interfaciale, tandis que le module dépend de l'orientation des fibres. Enfin, un autre facteur influence les propriétés de rupture (résistance et allongement) est le facteur de forme.

V.2.3.1. Essai de traction

V.2.3.1.a. Evolution de la résistance à la traction

L'évolution de la résistance à la rupture des composites non traités et traités en fonction du taux de la farine du grignon d'olive est illustrée sur la figure V.20. On remarque une diminution de la contrainte à la rupture des composites chargés avec les fibres du grignon d'olive non traités comparé au PS non chargé. Cette baisse est évaluée à 14,1- 10,62 et 4,82MPa pour les formulations F_{10NT}, F_{20NT} et F_{30NT} respectivement. Cette diminution augmente au fur et à mesure que le taux de la farine augmente. Ces résultats sont prévisibles et sont en accord avec beaucoup de travaux, Sonia et al [48], Demir et al [64], Khalid et al [65], Kaci et al [18]. Qui ont attribué cette baisse à la diminution de la force de liaison entre la fibre et la matrice qui obstrue la propagation d'effort, cela peut s'expliquer par la tendance des particules de la farine du grignon d'olive à se regrouper en formant des agglomérats qui induisent des hétérogénéités et un

transfert de contrainte non uniforme au sein de la matrice, par conséquent il se produit une fragilisation du matériau composite.

Après le traitement chimique, nous observons une légère amélioration des contraintes à la rupture pour les composites traités avec le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate et le traitement par mercerisation par rapport aux composites non traités. Cette augmentation est probablement due à la meilleure dispersion de la charge et particulièrement au renforcement des liaisons interfaciales entre le polystyrene PS et la farine du grignon d'olive FGO. Nous constatons également que les composites traités par le silane (PS/FTS) montrent de meilleures résistances à la traction comparés à ceux traités par la soude (PS/FTA). A titre d'exemple la contrainte à la rupture de l'échantillon F10 est évaluée à 17,3 MPa et à 15,8 MPa, pour les composites préparés avec le silane et traités chimiquement par la soude respectivement. Ceci peut être expliqué par la capacité du silane à former de fortes liaisons interfaciales entre le PS et la FGO et par conséquent un meilleur transfert de contrainte entre les deux phases comparées au traitement par mercerisation. Ces résultats sont confirmés par **Thi Phuong et al [66]** et **Valadez et al [67]**.

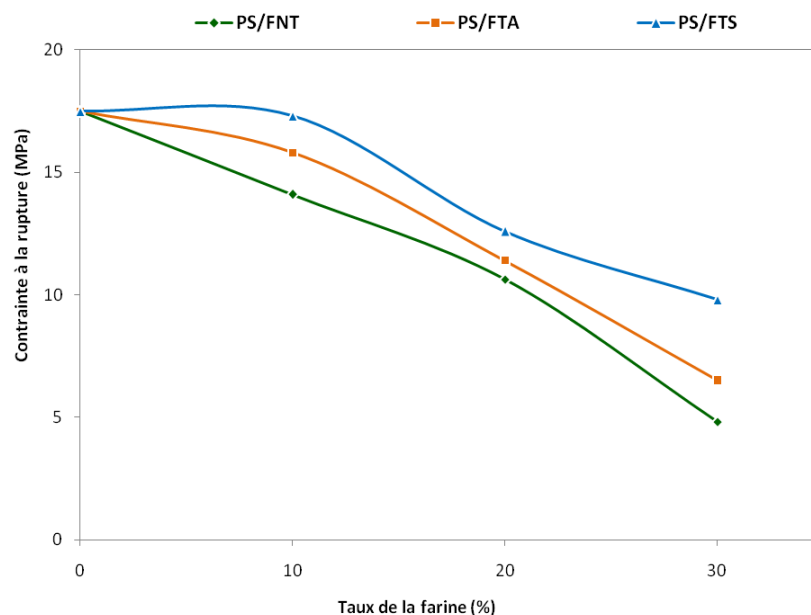


Figure V.20 : Evolution de la contrainte à la rupture des composites PS/FGO en fonction du taux de la farine du grignon d'olive traitée et non traitée.

V.2.3.1.b. Evolution du module de Young

Les histogrammes des différents échantillons PS/FGO non traités et traités avec l'agent de couplage (3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate) et la soude (NaOH) sont représentés sur la figure V.21. Nous remarquons que l'introduction de la farine du grignon d'olive non traitée dans la matrice polystyrène augmente la rigidité du matériau. Autrement dit le module de Young augmente de 142MPa pour le PS vierge pour atteindre les valeurs de 176 - 204 et 249MPa pour les composites contenant 10 - 20 et 30% de la FGO. Des résultats similaires ont été rapportés par **Djidjeli et al [68]** et **Sapuana et al [69]**, les auteurs ont attribué ce comportement à la phase rigide de la farine du grignon d'olive dispersée qui confère une grande rigidité à la matrice polymère.

Le traitement chimique de la farine avec le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate augmente considérablement le module de Young, comparé aux composites non traités. Cette augmentation est due principalement à une meilleure adhésion interfaciale fibre/matrice due à la bonne dispersion de la fibre traitée dans la matrice PS. Le traitement a engendré la formation de liaisons chimiques entre la partie hydrophobe du silane et la surface de la matrice et la partie hydrophile avec la surface de la fibre **[25, 70]**.

Cependant les composites élaborés avec la farine du grignon d'olive traitée par la soude (NaOH) enregistrent une diminution de module de Young par rapport au composite élaboré avec la farine non traitée. Ces résultats pourraient être liés à la forme et les dimensions des fibres obtenues après modification chimique de la fibre. La diminution de la rigidité peut être expliquée seulement par le changement du mécanisme de déformation car le changement d'interaction ne justifie pas la diminution du module. Le même résultat est trouvé par plusieurs chercheurs, **Venkateshwaran [71]**, **Lam et al [72]** et **Edgar et al [73]**

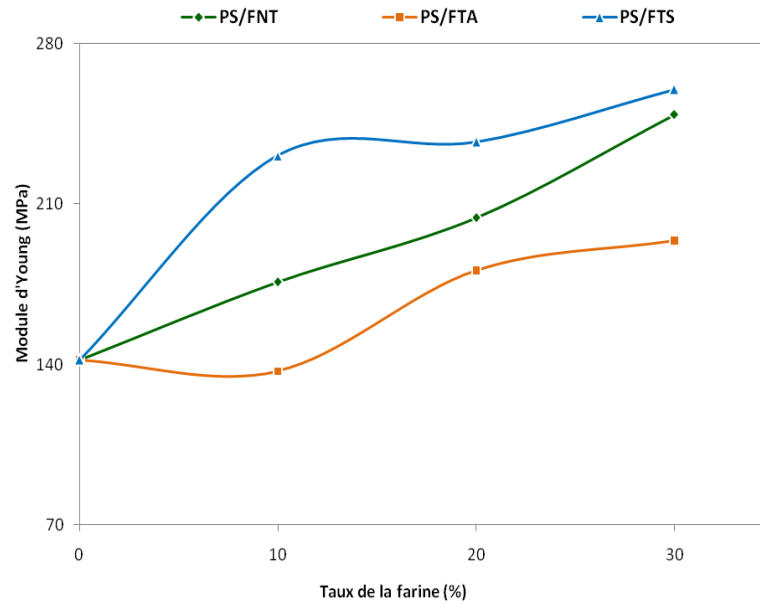


Figure V.21 : Evolution de module de Young des composites PS/FGO en fonction du taux de farine traitée et non traitée.

V.2.3.1.c. Evolution de l'allongement à la rupture

La figure V.22 représente l'évolution de l'allongement à la rupture des composites PS/FGO en fonction du taux de charge. On remarque une diminution significative de l'allongement à la rupture au fur et à mesure que l'on augmente le taux de charge. Il passe de 10,49% pour la matrice PS à 3,96 - 3,49, et 3,24% pour les composites à 10 - 20 et 30% de charge. Cette diminution **Pasquini et al [74]** l'ont expliqué d'une part, par la nature hydrophile de la farine non traitée qui absorbe plus d'humidité et provoque un gonflement dans la matrice du PS ce qui induit la fragilisation du matériau et d'autre part en raison du volume de plus en plus important qu'occupent les particules de la charge, créant des défauts dans le système et réduit les interactions inter-chaînes, associées à une variation ductile-fragile du comportement du matériau.

En comparant les allongements à la rupture des différents composites, on peut voir clairement que le traitement chimique avec l'agent de couplage silane a apporté une légère amélioration, estimée à 5 - 3,6 et 3,3% pour les formulations F_{10TS}, F_{20TS} et F_{30TS} respectivement mais pas en termes de déformation globale par rapport au PS vierge. Cette augmentation est principalement attribuée à une meilleure dispersion de la fibre traitée qui confère une certaine flexibilité au matériau. Les résultats obtenus se

corroborent parfaitement avec ceux obtenus par : **Luz et al [75]**, **Bengtsson et al [76]** et **Yu et al [77]**. Par ailleurs, on remarque que l'ajout de la farine traitée par la soude n'apporte guère d'amélioration dans la déformation, un tel résultat est confirmé par **F.Tihminliog et al [78]**.

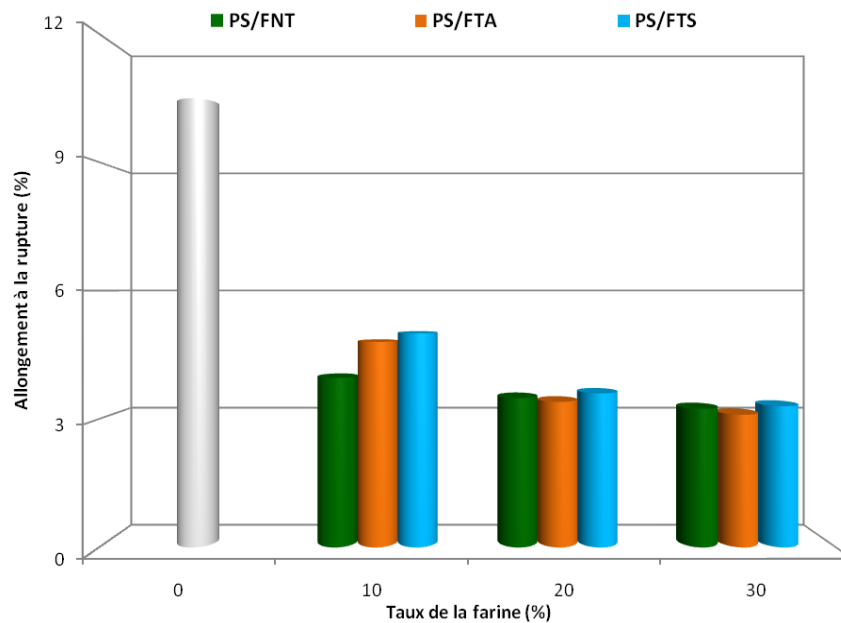


Figure V.22 : Evolution de l'allongement à la rupture des composites PS/FGO en fonction du taux de la farine traitée et non traitée.

V.2.3.2. Test de la dureté Shore D

La dureté d'un échantillon particulier se rapporte à sa résistance à la pénétrabilité quand une charge est appliquée. La figure V.23 montre l'effet du taux de charge et des traitements chimiques sur la dureté des composites.

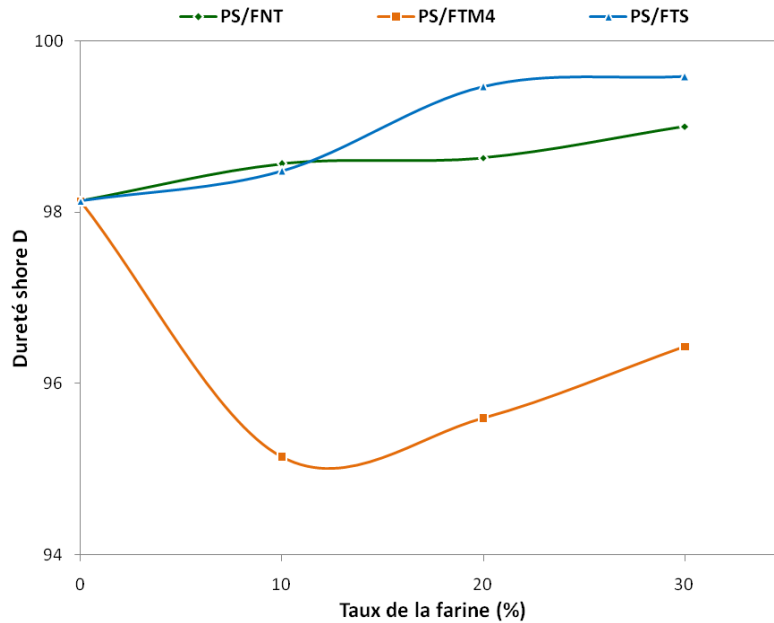


Figure V.23 : Evolution de la dureté Shore D des composites PS/FGO en fonction du taux de la farine traitée et non traitée.

Les courbes montrent clairement l'augmentation significative de la dureté avec l'incorporation de la farine du grignon d'olive non traité. Cette augmentation est d'autant plus importante que le taux de la farine est élevé. Ces résultats sont prévisibles dans la mesure où la farine du grignon d'olive a du caractère dur qui accroît la dureté des composites PS/FNT. D'après la littérature [79, 80], ce résultat indique la diminution de la flexibilité et l'augmentation de la rigidité. Selon Georgopoulos et al [63], les valeurs de dureté sont une mesure de la résistance à l'usure et à l'abrasion, puisque les matériaux durs résistent mieux aux frottements.

L'incorporation de la farine du grignon d'olive traitée par la soude (FTA) dans le polystyrène (PS) est accompagnée d'une diminution de la dureté des composites PS/FTA comparé au composites PS/FNT. Sabu Thomas et al [81] attribuent cela à la plastification de la farine après le traitement, ce qui rend le composite moins dur, en lui conférant des propriétés de souplesse et le caractère non cassant.

D'autre part, les composites traités par un agent de couplage silane (PS/FTS) ont enregistré une augmentation de la dureté Shore en fonction du taux de charge. Cette augmentation est interprétée par la bonne dispersion de la fibre dans la matrice avec la diminution des vides et une plus forte adhésion interfaciale fibre-matrice [82, 83].

V.2.4. Test de l'absorption d'eau

V.2.4.1. Effet du taux de la charge

Le problème majeur de l'utilisation des fibres cellulosiques comme charge dans l'élaboration des matériaux composites est lié à leur point faible vis-à-vis de l'humidité, le matériau se gonfle et provoque une diminution des propriétés mécaniques. L'évolution d'absorption de l'eau des composites PS/FNT a été surveillé en pleine immersion dans l'eau distillée pour une période de 30 jours (720 h) comme le montre la Figure V.24.

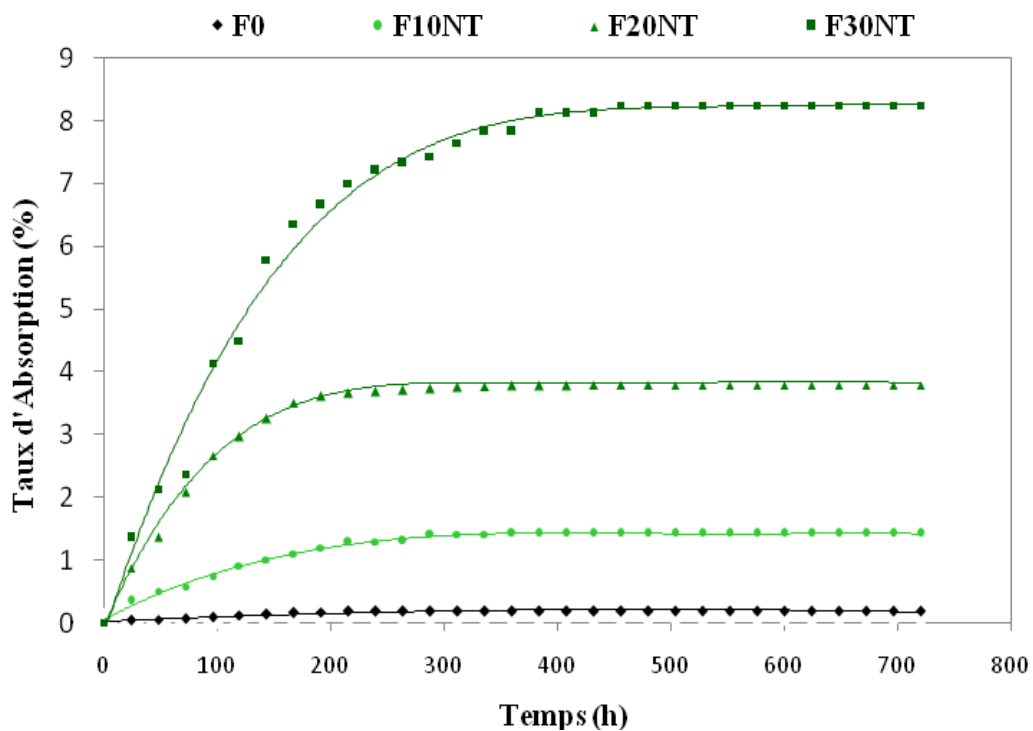


Figure V.24 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PS/FNT en fonction du temps.

On peut voir clairement une augmentation du taux d'absorption d'eau avec le temps d'immersion et le taux de la farine de grignon d'olive non traitée dans la matrice du polystyrène, ce qui est tout à fait attendu, du fait que la farine du grignon d'olive est fortement riche en groupements hydroxyles, ces derniers forment avec les molécules d'eau des liaisons hydrogènes, donc plus le taux de la farine est élevé, plus la concentration en OH s'accroît et par conséquent le taux d'absorption devient plus important. On remarque aussi que la vitesse d'absorption d'eau des échantillons PS/FNT est rapide, puis elle diminue au fur est à mesure que le temps augmente jusqu'à la

saturation où le taux d'absorption d'eau devient constant. Pour les formulations 10 - 20 et 30 %, on estime les taux de gonflements maximaux à 1,4227 - 3,8228 et 8,2457% respectivement. Pour le PS vierge, on enregistre une très faible absorption d'eau due à la nature apolaire de ce polymère qui lui confère le caractère hydrophobe d'environ 0,0414% en 24h, et ne dépasse pas 0,1904% en 30 jours, ces valeurs sont confirmées par **S. Boufi et al [20]** et **Alain Dufresne et al [74]**.

V.2.4.2. Effet du traitement

Les figures V.25, V.26, et V.27, représentent la variation du taux d'absorption d'eau des composites chargés à différents taux de fibres (10, 20, 30 %) respectivement en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée. On voit clairement que les taux d'absorption d'eau des composites chargés avec les fibres du grignon d'olive traitées à différent taux (10, 20 et 30%) sont nettement inférieurs à ceux des composites chargés avec des fibres du grignon d'olive non traitées. Ce résultat peut être attribuer à la diminution de la concentration des groupements OH de la farine. Lors de la modification les groupements hydroxyles réagissent avec le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate par réaction de condensation et avec la soude NaOH par réaction de mercerisation confirmée par les analyses IRTF.

Ce traitement a donc amélioré la compatibilité entre le renfort et la matrice, ce qui a engendré une bonne adhésion interfaciale, se traduisant par une diminution des microvides interfaciales, et par voie de conséquence, une diminution du taux d'absorption d'eau.

Cependant le caractère hydrophile est davantage prononcé pour les composites traités avec la soude comparé aux composites traités avec l'agent de couplage, ceci est attribué au fait que le silane recouvre mieux la surface de la farine, en lui fournissant une meilleure protection à la pénétration de l'eau à l'intérieur du composite. Nos résultats sont conformes avec ceux trouvés par **Azwa et al [84]**. Aussi les résultats trouvés par **Sreekumar et al [85]** sont en accord avec nos résultats.

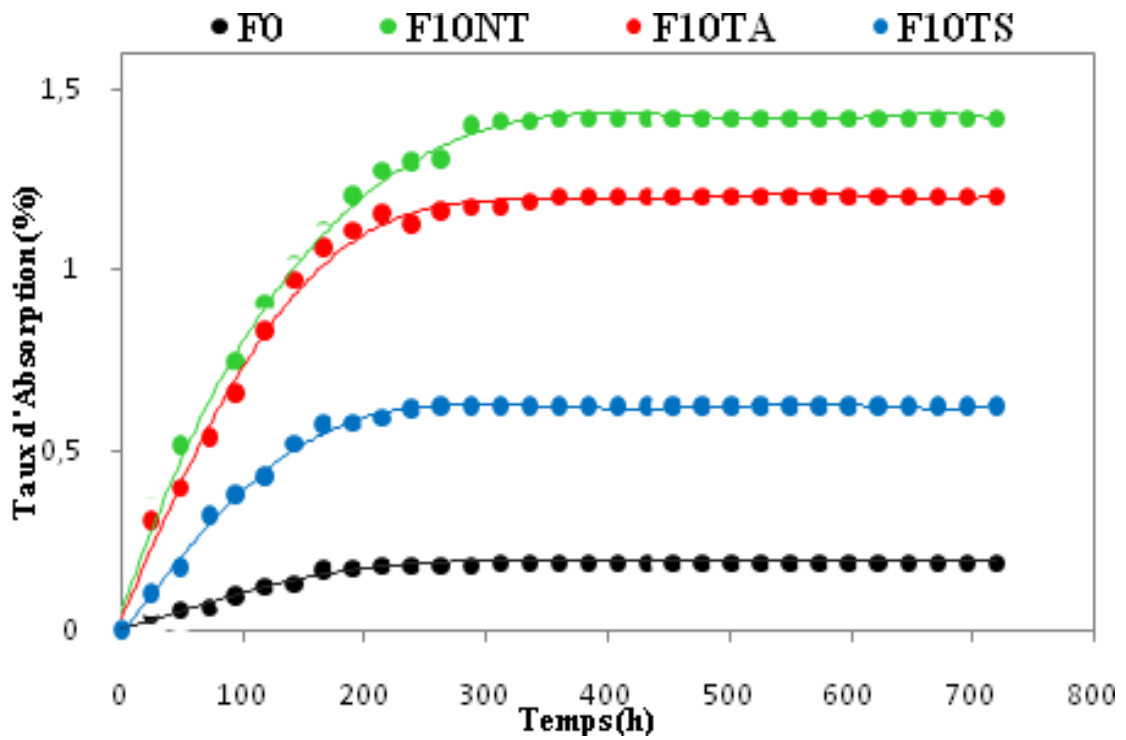


Figure V.25 : Evolution du taux d'absorption d'eau de polystyrène et de ces composites traités et non traités avec 10% de charge en fonction du temps.

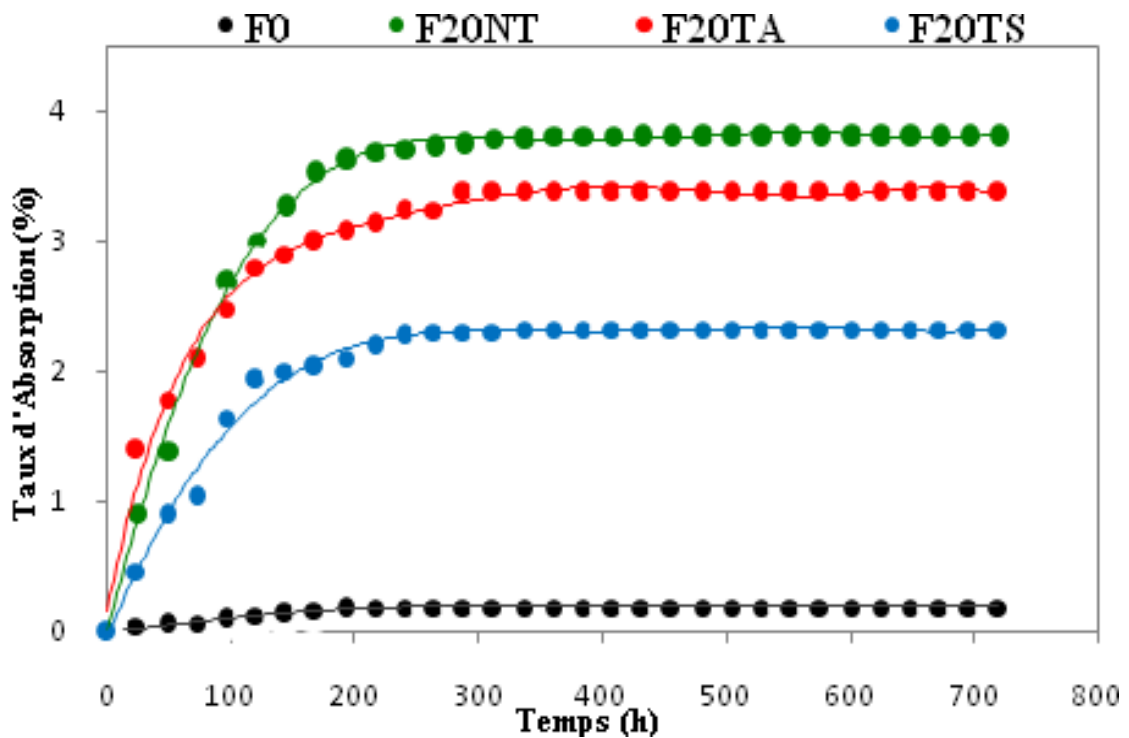


Figure V.26 : Evolution du taux d'absorption d'eau de polystyrène et de ces composites traités et non traités avec 20% de charge en fonction du temps.

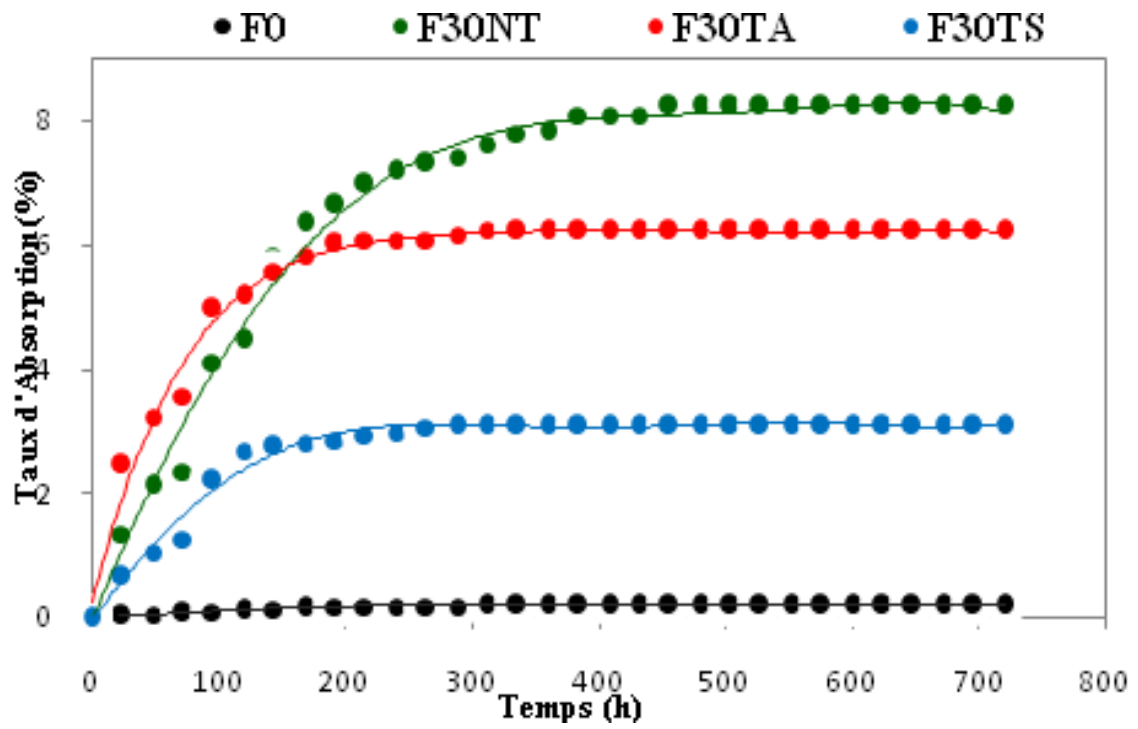


Figure V.27 : Evolution du taux d'absorption d'eau de polystyrène et de ces composites traités et non traités avec 30% de charge en fonction du temps.

Référence

- [1] I. Naghmouchi, F.X. Espinach, P. Mutjé, S. Boufi, *Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties*, *Materials & Design*, **2015**; 65: 454–461.
- [2] A. Gharbi, R.B. Hassen, S. Boufi, *Composite materials from unsaturated polyester resin and olive nuts residue: The effect of silane treatment*, *Industrial Crops and Products* **2014**; 62: 491–498.
- [3] I. Naghmouchi, P. Mutjé, S. Boufi, *Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry*, *Industrial Crops and Products*, **2015**; 72: 183–191.
- [4] V. Tserki, P. Matzinos, S. Kokkou, C. Panayiotou, *Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour*, *Composites. Part A*, **2005**; 36: 965-974.
- [5] A.C.H. Barreto, D.S. Rosa, P.B.A. Fachine, S.E. Mazzetto, *Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2011**; 42: 492–500.
- [6] M. Kazayawoko, J.J. Balatinez, L.M. Matuana, *Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites*, *Journal of Materials Science*, **1999**; 34: 6189-6199.
- [7] H. Djidjelli, A. Boukerrou, R. Founas, A. Rabouhi, M. Kaci, J. Farenc, J.J. Martinez-Vega, D. Benachour, *Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/virgin and treated sisal fiber composites*, *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**; 103: 3630-3636.
- [8] G. Madhuban, S. K. Bhaduri, K. P. Sao, *Acetylation of Jute and Infrared Spectra of Acetylated Jute*, *Indian Journal of Textile Research*, **1985**; 10: 68–70.
- [9] K. Bledzki Gassan, *Composites reinforced with cellulose based fibres, Review*, *J Progress in Polymer Science*, **1999**; 24: 221-274.
- [10] F. Zhou, G. Cheng, B. Jiang, *Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers*, *Applied Surface Science*, **2014** ; 292 : 806- 812.

- [11] N. Lu, S. Oza, *Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications*, Composites Part B: Engineering, **2013**; 44: 484- 490.
- [12] A. Jähn, M.W. Schröder, M. Fütting, K. Schenzel, W. Diepenbrock, *Spectrochimica Acta. Part A, Characterization of alkali treated flax fibres by means of FT Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy*, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2002**; 58: 2271- 2279.
- [13] A. Alawar, A.M. Hamed, K. Al-Kaabi, *Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement*, Composites: Part B, **2009**; 40:601–606.
- [14] S.L Fávoro, T.A. Ganzerli, A.G.V de Carvalho Neto, O.R.R.F da Silva, E. Radovanovic, *Chemical, morphological and mechanical analysis of sisal fiber-reinforced recycled high-density polyethylene composites*, Express Polymer Letters, **2010**; 4: 465– 473.
- [15] P. J. Herrera-franco, A. Valadez-gonzalez, *A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites*, Composites Part B: Engineering, **2005**; 36 : 597- 608.
- [16] Y.A. El-Shekeil, S.M Sapuan, A. Khalina, E.S Zainudin, O.M Al-Shuja'a, *Influence of chemical treatment on the tensile properties of kenaf fiber reinforced thermoplastic polyurethane composite*, Express Polymer Letters, **2012** ; 6 : 1032– 1040.
- [17] L. Y. Mwaikambo, M. P. Ansell, *Die Ange wandte Makromolekulare Chemie*, **1999**; 108-116.
- [18] M. Kaci, H. Djidjelli, A. Boukerrou, L. Zaidi, *Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites*, Express Polymer Letters, **2007**; 1: 467–473.
- [19] M. Bengtsson, K. Oksman, *The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites*, Composites, Part A, **2006**; 37: 752–765.
- [20] S. Boufi, M. Abdelmouleh, M.N. Belgacem, A. Dufresne, *Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading*, Composites Science and Technology, **2007**; 67: 1627– 1639.

- [21] R. Banat, M. Fares, *Olive Oil Waste Filled High Density Polyethylene Bio-Composite: Mechanical, Morphological and Water Absorption Properties*, International Journal of Composite Materials, **2015**; 5: 133-141.
- [22] A.F. Koutsomitopoulou, J.C. Bénézet, A. Bergeret, G.C. Papanicolaou, Preparation and characterization of olive pit powder as a filler to PLA-matrix biocomposites, Powder Technology, **2014**; 255: 10–16.
- [23] Y. Hammoui, S. Molina-Boisseau, A. Duval, N. Djerrada, N. Adjeroud, H. Remini, F. Dahmoune, K. Madani, *Preparation of plasticized wheat gluten/olive pomace powder biocomposite: Effect of powder content and chemical modifications*, Materials and Design, **2015**; 87: 742–749.
- [24] T.J. Madera-Santana, H. Soto Valdez, M.O.W. Richardson, *Influence of surface treatments on the physicochemical properties of short sisal fibers: Ethylene vinyl acetate composites*, Polymer Engineering and Science, **2013**; 53: 59-68.
- [25] X. Colom, F. Carrasco, P. Pagès, J. Canavate, *Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites*, Composites Science and Technology, **2003**; 63: 161–169.
- [26] A. Boukerrou, K. Salem, H. Djidjelli, C. Ihamouchen, M.J. Juan, *Study and characterization of composites materials based on polypropylene loaded with olive husk flour*, Journal of Applied Polymer Science, **2011**; 122: 1382–1394.
- [27] S.M. Luz, J. Del Tio, G.J.M. Rocha, A.R. Gonçalves, A.P. Del'Arco, *Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties*, Composites: Part A, **2008**; 39: 1362–1369.
- [28] M.A. Martins, I. Joekes, *Tire rubber–sisal composites: Effect of mercerization and acetylation on reinforcement*, Journal of Applied Polymer Science, **2003**; 89: 2507-2515.
- [29] D.T.T. Loan, *Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices*, Thèse de doctorat, l'université de Dresden, **2006**.
- [30] M.D. Hossen Beg, *The Improvement of Interfacial Bonding, Weathering and Recycling of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites*, Thèse de doctorat, University of Waikato, Hamilton, New Zealand, **2007**.

- [31] F. Tomczak, T.H.D. Sydenstricker, K.G. Satyanarayana, *Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers*, *Composites: Part A*, **2007**; 38: 1710-1721.
- [32] E. Ngesa, Bwire, C. Nyahumwa, K. Sigbritt, *Effect of temperature and durations of heating on coir fibers*, *Industrial Crops and Products*, **2011**; 33: 638- 643.
- [33] C. Albano, J. Gonzalez, M. Ichazo, D. Kaiser, *Thermal stability of blends of polyolefins and sisal fiber*, *Polymer Degradation and Stability*, **1999**; 66: 179-190.
- [34] M.R. Igor, J.M. Kenny, D. Puglia, C. Santulli, F. Sarasini, *Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres as potential reinforcement in polymer composites*, *Composites Science and Technology*, **2010**; 70: 116–122.
- [35] D.N. Saheb, J.P. JOG, *Natural Fiber Polymer Composites: A Review*, *Advances in Polymer Technology*, **1999**; 18: 351–363.
- [36] K.G. Satyanarayana, G.C. Arizaga, F. Wypych, *Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview*, *Progress in Polymer Science*, **2009**; 34: 982–1021.
- [37] H.S. Yang, M.P. Wolcott, H.S. Kim, H.J. Kim, *Thermal properties of lignocellulosic filler-thermoplastic polymer bio-composites*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2005**; 82: 157–160.
- [38] E. Jayamani, H. Sinin, M.R. Rahman, M.K. Bin Bakri, *Investigation of Fiber Surface Treatment on Mechanical, Acoustical and Thermal Properties of Betelnut Fiber Polyester Composites*, *Procedia Engineering* **2014**; 97: 545 – 554.
- [39] F.G. Rodrigues, M.D. Santos, C.S. Meireles, R.M. Nascimento de Assunção, D.A. Cerqueira, H.S. Barud, J.L. Ribeiro Sidney, Y. Messadeq, *Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper*, *Carbohydrate Polymers*, **2008**; 73: 74–82.
- [40] E. Mader, D.T.T. Loan, H. Brodowsky, *Jute fibre/polypropylene composites II. Thermal, hydrothermal and dynamic mechanical behaviour*, *Composites Science and Technology*, **2007**; 67: 2707–2714.
- [41] Na Lu, Shubhashini Oza, *Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications*, *Composites: Part B*, **2013**; 44: 484–490.

- [42] S.K. Nayak, S.K. Verma, S. Mohanty, *Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites*, *Composites Science and Technology*, **2006**; 66: 538-547.
- [43] E. Sinha, S.K. Rout, *Influence of fibre surface treatment on structural, thermal and mechanical properties of jute fibre and its composite*, *Bulletin of Materials Science*, **2009**; 32: 65-76.
- [44] D. Ray, B.K. Sarkar, R.K. Basak, A.K. Rana, *Study of thermal behaviour of alkali treated jute fibres*, *Applied polymer science*, **2002**; 45: 2594.
- [45] S.H. Aziz, M.P. Ansell, *The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part I – polyester resin matrix*, *Composite Science and Technology*, **2004**; 64: 1219-1230.
- [46] A. Dehghani, S.M. Ardekani, M.A. Al-Maadeed, H. Azman, M. Uzir Wahit, *Mechanical and thermal properties of date palm leaf fiber reinforced recycled poly (ethylene terephthalate) composites*, *Materials and Design*, **2013**; 52: 841–848.
- [47] A. Zizumbo, A. Licea-Claverie, E. Lugo-Medina, E. García-Hernández, D. Madrigal, R. Zitzumbo, *Polystyrene Composites Prepared with Polystyrene Grafted-fibers of Sugarcane Bagasse as Reinforcing Material*, *Journal of the Mexican Chemical Society*, **2011**; 55: 33–41.
- [48] S.M.B. Nachtigall, G.S. Cerveira, S.M.L. Rosa, *New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites*, *Polymer Testing*, **2007**; 26: 619–628.
- [49] P. Antich, A. Va'zquez, I. Mondragon, C. Bernal, *Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers*, *Composites: Part A*, **2006**; 37: 139–150.
- [50] J. Bibiao, F. Jianbo, Y. Yang, R. Qiang, W. Wenyun, H. Jianjun, *Modification of the halogen end groups of polystyrene prepared by ATRP*, *European Polymer Journal*, **2006**; 42: 179–187.
- [51] D. Djefel, S. Makhoulf, S. Khedache, G. Lefebvre, L. Royon, *Etude Expérimentale de Nouveaux Composites MCPs*, *International Journal of Scientific Research & Engineering Technology*, **2015**; 3: 1-4,
- [52] S.N. Monteiro, V. Calado, R.J.S. Rodriguez, F.M. Margem, *Thermogravimetric Stability of Polymer Composites Reinforced with Less Common Lignocellulosic*

- Fibers; an Overview*, Journal of Materials Research and Technology, **2012**; 1: 117-126.
- [53] F.P. La Mantia, M. Morreale, *Green composites: A brief review*, Composites: Part A, **2011**; 42: 579–588.
- [54] T.P Sathishkumar, P. Navaneethakrishnan, S. Shankar, R. Rajasekar, N. Rajini, *Characterization of natural fiber and composites – A review*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, **2013**; 32 : 1457–1476.
- [55] F.Z. El Mechtali, H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. Ouadi Bensalah, M. Jawaid, R. Bouhfid, A. Qaiss, *Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Reinforced with Almond Shells Particles: Impact of Chemical Treatments*, Journal of Bionic Engineering, **2015**; 12: 483–494
- [56] A.L.F.S. Almeida, V. Calado, D.W. Barreto, J.R.M. Almeida, *Effect of surface treatments on the dynamic mechanical behavior of piassava fiber/polyester matrix composites*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2011**; 103: 179-184.
- [57] S.M. Suresh Kumar, D. Duraibabu, K. Subramanian, *Studies on mechanical, thermal and dynamic mechanical properties of untreated (raw) and treated coconut sheath fiber reinforced epoxy composites*, Materials and Design, **2014**; 59: 63–69.
- [58] S. K. Nayak, S. Mohanty, S.K. Samal, *Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites*, Materials Science and Engineering A, **2009**; 523: 32–38.
- [59] J.L. Thomson, *Investigation of composite interphase using dynamic mechanical analysis: artefacts and reality*, Polymer Composites, **1990**; 11: 105–113.
- [60] Y. Xie, A.S. Callum Hill, Z. Xiao, H. Militz, M. Carsten, *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*, Composites: Part A, **2010**; 41: 806–819.
- [61] N. Saba, M. Jawaid , Othman Y. Alothman, M.T. Paridah, *A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites*, Construction and Building Materials, **2016**; 106: 149–159.
- [62] Y. Xu, S. Kawata, K. Hosoi, T. Kawai, S. Kuroda, *Thermomechanical properties of the silanized-kenaf/polystyrene composites*, Express Polymer Letters, **2009**; 3: 657–664. A. K .Beldzki, A. Letman, A. Viksne, L. Rence, *A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre—PP composites*, Composite A, **2005**; 36: 789-797.

- [63] S.Th. Georgopoulos, P.A. Tarantili, E. Avgerinos, A.G. andreopoulos, E.G. koukios, *Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues*, *Polymer Degradation and Stability*, **2005**; 90: 303-312.
- [64] H. Demir, U. Atikler, D. Balköse, F. Tihminlioğlu, *The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2006**; 37: 447–456.
- [65] M. Khalid, C.T. Ratnam, T.G. Chuah, Salmiaton Ali, Thomas S.Y. Choong, *Comparative study of polypropylene composites reinforced with oil palm empty fruit bunch fiber and oil palm derived cellulose*, *Materials & Design*, **2008**; 29: 173–178.
- [66] T.P. Thao Tran, J.C. Bénézet, A. Bergeret, *Rice and Einkorn wheat husks reinforced poly(lactic acid) (PLA)biocomposites: Effects of alkaline and silane surfacetreatments of husks*, *Industrial Crops and Products*, **2014**; 58: 111–124.
- [67] A. Valadez-Gonzalez, J.M. Cervantes-Uc, R. Olayo, P.J. Herrera-Franco, *Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent*, *Composites: Part B*, **1999**; 30: 321–331.
- [68] H. Djidjelli, D. Benachour, A. Boukerrou, O. Zefouni, J Martinez-Véga, J. Farenc, M. Kaci, *Thermal, dielectric and mechanical study of poly(vinyl chloride)/olive pomace composites*, *Express Polymer Letters*, **2007**; 1: 846-852.
- [69] S.M. Sapuana, D. Bachtiar, *Mechanical Properties of Sugar Palm Fibre Reinforced High Impact Polystyrene Composites*, *Procedia Chemistry*, **2012**; 4: 101-106.
- [70] C. Nah, C.K. Hong, I. Hwang, N. Kim , D.H. Parkc, B.S. Hwang, *Mechanical properties of silanized jute–polypropylene composites*, *Journal of Industrial and Engineering Chmistry*, **2008**; 14: 71-76.
- [71] N. Venkateshwaran, A. Elaya Perumal, D. Arunsundaranayagam, *Fiber surface treatment and its effect on mechanical and visco-elastic behavior of banana/epoxy composite*, *Materials and Design*, **2013**; 47: 151–159.
- [72] T.F. Lam, J.M. Yatim, *Mechanical properties of kenaf fiber reinforced concrete with different fiber content and fiber length*, *Journal of Asian Concrete Federation*, **2015**; 1: 11-21.

- [73] G.H. Edgar, A.L. Claverie, A. Zizumbo, A.A. Castillo, P.J. Herrera franco, *Improvement of the Interfacial Compatibility Between Sugar Cane Bagasse Fibers and Polystyrene for Composites*, *Polymer Composites*, **2004**; 25: 134-145.
- [74] D. Pasquini, E.M. Teixeira, A.A. Silva Curvelo, M.N. Belgacem, A. Dufresne, *Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites*, *Composites Science and Technology*, **2008**; 68: 193–201.
- [75] S.M. Luz, J. Del Tio, G.J. M. Rocha, A.R. Gonçalves, A.P. Del'Arco, *Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties*, *Composites: Part A*, **2008**; 39: 1362-1369.
- [76] M. Bengtsson, K. Oksman, *The use of silane technology in cross linking polyethylene/wood flour composites*, *Composites, Part A*, **2006**; 37: 752-765.
- [77] T. Yu, J. Ren, L. Shumao, H. Yuan, L. Yan, *Effect of fiber surface treatments on the properties of poly (lactic acid)/ramie composites*, *Composites: Part A*, **2010**; 41: 499-505.
- [78] D. Metin, F. Tihminlioglu, D. Balköse, S. Ülkü, *The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene/natural zeolite composites*, *Composites, Part A*, **2004**; 35: 23–32.
- [79] C. Ihamouchen, H. Djidjelli, A. Boukerrou, S. Krim, M. Kaci, J. J. Martinez, *Effect of Surface Treatment on the Physicomechanical and Thermal Properties of High-Density Polyethylene/Olive Husk Flour Composites*, *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**; 123: 1310–1319.
- [80] A. Boukerrou, D. Hammiche, H. Djidjelli, H. Aouat, *Physical and Mechanical Properties of Polymer Composite Materials Based on Olive Husk Flour*, *J. Renew Mater*, **2014**; 2: 249-257.
- [81] M. Jacob John, F. Bejoy, K.T. Varughese, S. Thomas, *Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2008**; 39: 352-363.
- [82] J.O Agunsoye, S.A. Bello, S.O. Azeez, A.A. Yekinni, R.G. Adeyemo, *Recycled Polypropylene Reinforced Coconut Shell Composite: Surface Treatment Morphological, Mechanical and Thermal Studies*, *International Journal of Composite Materials*, **2014**; 4: 168-178.

- [83] D. Bachtiar, M.S. Sapuan Salit, E. Zainudin, K. Abdan, K.H.M. Dahlan, *Effects of alkaline treatment and compatibilizing agent on tensile properties of sugar palm fiber reinforced high impact polystyrene composites*, *BioResources*, **2011**; 6: 4815-4823.
- [84] Z.N. Azwa, B.F. Yousif, A.C. Manalo et W. Karunasena, *A review on the degradability of polymeric composites base on natural fibres*, *Materials and Design*, **2013**; 47: 424– 442.
- [85] P.A. Sreekumar, S.P. Thomas, J. Saiter, J. Kuruvilla, G. Unnikrishnan, S. Thomas, *Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2009**; 40: 1777– 1784.

***CONCLUSION
GENERALE***

CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude consacrée à la valorisation des déchets lignocellulosiques. Un intérêt particulier a été porté au grignon d'olive, comme charge dans la fabrication des matériaux composites à matrice polystyrène avec des taux de charges de 10, 20 et 30%.

Nous nous sommes intéressés particulièrement au problème d'adhésion à l'interface fibre /matrice. Par ailleurs, deux modes de traitement ont été choisis. Le premier traitement consiste à la modification de la farine du grignon d'olive par la mercerisation et le deuxième est une modification de la surface de la FGO par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin de recueillir le maximum d'information sur les farines du grignon d'olive traitées et non traitées sur les différents composites élaborés.

La composition chimique nous a informé sur les teneurs des différents constituants (la cellulose est le composant majoritaire). La faible densité et la haute résistance de la farine du grignon d'olive s'avèrent des facteurs attractifs pour la fabrication de matériaux légers et résistants.

Les résultats de la spectroscopie IRTF de la farine du grignon d'olive traitée et non traitée, révèlent que la réaction de mercerisation a été confirmée par la diminution de la bande d'absorption des groupements $-OH$ située à 3430 cm^{-1} . La disparition des bandes d'absorption à 1746 cm^{-1} et 1238 cm^{-1} correspondantes à la liaison $C=O$ et $C-O$ du groupement acétyle des hémicelluloses et à la liaison $C-O-C$ de la lignine respectivement. Pour la farine du grignon d'olive traitée par un agent de couplage silane (3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate), les résultats de l'analyse IRTF ont permis de confirmer la réaction de salinisation, confirmée par l'apparition d'une bande d'absorption dans la région entre 1050 et 1100 cm^{-1} , caractéristique des vibrations des groupements $Si-O-cell$ et $Si-O-Si$.

Les résultats du MEB montrent que la farine du grignon d'olive non traitée montre des particules compactes individualisées avec une large distribution de taille et non pas uniforme, la surface est recouverte par les graisses, les cires ou encore des polysaccharides tels que les lignines, hémicelluloses ou pectines.

Après le traitement par la soude la surface de la farine du grignon traitée apparaît rugueuse du fait de la dissolution partielle des parties amorphes. Les particules sont détachées de la surface de la farine ce qui influe sur la taille des particules. Alors pour le traitement par un agent de couplage silane, elle montre un bon mouillage et la surface de la farine est complètement différente de la farine non traitée où il y avait une fine couche avec beaucoup de petites saillies, considérés comme le greffage de composés de silane.

Les thermogrammes ATG, DTG, et DSC montrent que la farine du grignon d'olive non traitée est plus stable thermiquement que la farine traitée par mercerisation. Ce résultat est dû à un taux élevé de lignine dans la farine brute. De plus, les caractérisations par analyse thermique ont montré que le traitement de surface par un agent de couplage silane augmente la stabilité thermique de la farine à haute température. Ces modifications de surface jouent un rôle majeur dans la liaison entre la matrice et la charge lors de l'élaboration de matériaux composites.

L'analyse au MEB, s'avère pertinente pour vérifier la dispersion de la farine dans les composites et les micrographies MEB des différents échantillons analysés indiquent clairement que les composites PS/FTS présentent une meilleure adhésion interfaciale par rapport aux composites PS/FNT et PS/FTA.

L'analyse thermique a permis de montrer que l'incorporation de la farine du grignon d'olive non traitée dans la matrice PS, fait diminuer la température de début de décomposition. L'effet du traitement par la soude n'apporte guère d'amélioration dans la stabilité thermique des composites. En revanche, on enregistre un gain dans la température de début de décomposition pour les composites traitées par le silane comparé aux composites non traitées. Comparant les deux types de traitement, les composites préparés avec l'agent de couplage silane sont plus stables thermiquement que les composites traités avec la soude.

Le comportement mécanique des composites PS/FNT montre qu'avec l'augmentation du taux de la farine du grignon d'olive non traitée, la contrainte et l'allongement à la rupture diminuent, alors que le module d'élasticité et la dureté Shore croient progressivement. Après modification chimique, la contrainte à la rupture a subi une augmentation. En revanche la déformation à la rupture augmente avec l'utilisation de la farine traitée par le silane, tandis qu'elle diminue avec l'utilisation de la farine traitée par la soude. Le même effet est observé pour le module de Young.

Le taux d'absorption d'eau dépend du temps d'immersion, du taux de la farine du grignon d'olive mais aussi du type de traitement qui confère un caractère plus ou moins hydrophobe aux matériaux, qui se traduit par une diminution du taux d'absorption d'eau.

Certains aspects non étudiés tels que les propriétés mécaniques dynamiques de ces matériaux composites mériteraient d'être définis afin d'ouvrir d'avantage le domaine d'applications de ces nouveaux agromatériaux. Ce sont quelques unes des voies que compte développer le laboratoire de chimie appliquée LCA dans la poursuite de ce travail.

ANNEXE

Analyse mécanique

A) Essai de traction

F0	E (Mpa)	σ (Mpa)	ϵ (%)
<i>Test 1</i>	137	22,7	17,6
<i>Test 2</i>	137	16	10,9
<i>Test 3</i>	150	16,5	10,7
<i>Test 4</i>	147	15,23	13,24
<i>Test 5</i>	139	17	13,5
Moyenne	142	17,486	10,488

F10_{NT}	E (Mpa)	σ (Mpa)	ϵ (%)
<i>Test 1</i>	153	14,06	2,3
<i>Test 2</i>	168	13,98	4,8
<i>Test 3</i>	195	14,9	3,8
<i>Test 4</i>	194	13,11	4,5
<i>Test 5</i>	170	14,4	4,4
Moyenne	176	14,09	3,96

F20_{NT}	E (Mpa)	σ (Mpa)	ϵ (%)
<i>Test 1</i>	235	10	3,6
<i>Test 2</i>	193	11,1	3,4
<i>Test 3</i>	183	10,6	3,2
<i>Test 4</i>	210	10,7	3,5
<i>Test 5</i>	199	10,8	3,7
Moyenne	204	10,64	3,48

F30_{NT}	E (Mpa)	σ (Mpa)	ϵ (%)
<i>Test 1</i>	290	4,5	3,3
<i>Test 2</i>	257	6,5	3,4
<i>Test 3</i>	252	4,2	3,2
<i>Test 4</i>	230	4,2	3,1
<i>Test 5</i>	217	4,7	3,2
Moyenne	249,2	4,82	3,24

F10_{TA}	E (Mpa)	σ (Mpa)	ϵ (%)
<i>Test 1</i>	113	15,4	5,2
<i>Test 2</i>	157	16,1	4,4
<i>Test 3</i>	121	15	4,3
<i>Test 4</i>	156	16,5	4,9
<i>Test 5</i>	138	16	5,2
Moyenne	137	15,8	4,8

F20_{TA}	E (Mpa)	σ (Mpa)	ϵ (%)
<i>Test 1</i>	171	12,3	3,5
<i>Test 2</i>	167	12,5	3,7
<i>Test 3</i>	210	12,2	3,3
<i>Test 4</i>	178	9,23	3,4
<i>Test 5</i>	179	10,8	3
Moyenne	181	11,406	3,38

F30_{TA}	E (Mpa)	σ (Mpa)	ϵ (%)
<i>Test 1</i>	169	6,5	3,3
<i>Test 2</i>	200	6,1	3,3
<i>Test 3</i>	199	7,2	3,4
<i>Test 4</i>	182	6,6	3,3
<i>Test 5</i>	219	6	2,6
Moyenne	193,8	6,48	3,18

F10_{TS}	E (Mpa)	σ (Mpa)	ϵ (%)
<i>Test 1</i>	220	17,4	5
<i>Test 2</i>	202	18	4,6
<i>Test 3</i>	236	17,2	5,5
<i>Test 4</i>	264	16,7	4,5
<i>Test 5</i>	233	17,2	5,4
Moyenne	231	17,3	5

Annexe 1

F20_{TS}	E (Mpa)	σ (Mpa)	ε (%)
<i>Test 1</i>	245	13	4
<i>Test 2</i>	270	12	3,6
<i>Test 3</i>	218	12,1	3,8
<i>Test 4</i>	224	13,4	3,5
<i>Test 5</i>	229	12,5	3,2
Moyenne	237,2	12,6	3,62

F30_{TS}	E (Mpa)	σ (Mpa)	ε (%)
<i>Test 1</i>	297	9,09	3,2
<i>Test 2</i>	236	10,3	3
<i>Test 3</i>	272	10,2	3,3
<i>Test 4</i>	234	9,96	3,6
<i>Test 5</i>	261	9,49	3,4
Moyenne	260	9,808	3,3

B) Dureté shore D

	<i>Test 1</i>	<i>Test 2</i>	<i>Test 3</i>	<i>Test 4</i>	<i>Test 5</i>	<i>Test 6</i>	<i>Moyenne</i>
F0	97,4	98,5	98,5	97,4	98,5	98,5	98,13
F10_{NT}	98,3	98,9	98,5	98,3	98,9	98,5	98,56
F20_{NT}	98,4	98,7	98,8	98,4	98,7	98,8	98,63
F30_{NT}	99,3	98,9	98,8	99,3	98,9	98,8	99,00
F10_{TA}	98,6	98,5	98,6	98	98,5	98,7	98,48
F20_{TA}	99,7	99,7	99,6	99,5	99,5	98,8	99,46
F30_{TA}	99,4	99,5	99,8	99,5	99,4	99,9	99,58
F10_{TS}	95,2	95	95,1	95,3	95,2	95,1	95,15
F20_{TS}	95,8	95,8	95,7	95,5	95,5	95,3	95,60
F30_{TS}	96,1	96,8	95,9	96,2	97,2	96,4	96,43

Test d'absorption d'eau

	<i>Temps (h)</i>	<i>m₀ (g)</i>	<i>m (g)</i>	<i>Δm (%)</i>
F0	0	1,2079	1,2079	0
	24	1,2079	1,2084	0,04139
	48	1,2079	1,2086	0,05795
	72	1,2079	1,2087	0,06623
	96	1,2079	1,2090	0,09107
	120	1,2079	1,2094	0,12418
	144	1,2079	1,2095	0,13246
	168	1,2079	1,2099	0,16558
	192	1,2079	1,2100	0,17386
	216	1,2079	1,2101	0,18213
	240	1,2079	1,2101	0,18213
	264	1,2079	1,2101	0,18213
	288	1,2079	1,2101	0,18213
	312	1,2079	1,2102	0,19041
	336	1,2079	1,2102	0,19041
	360	1,2079	1,2102	0,19041
	384	1,2079	1,2102	0,19041
	408	1,2079	1,2102	0,19041
	432	1,2079	1,2102	0,19041
	456	1,2079	1,2102	0,19041
	480	1,2079	1,2102	0,19041
	504	1,2079	1,2102	0,19041
	528	1,2079	1,2102	0,19041
	552	1,2079	1,2102	0,19041
576	1,2079	1,2102	0,19041	
600	1,2079	1,2102	0,19041	
624	1,2079	1,2102	0,19041	
648	1,2079	1,2102	0,19041	
672	1,2079	1,2102	0,19041	
696	1,2079	1,2102	0,19041	
720	1,2079	1,2102	0,19041	

	<i>Temps (h)</i>	<i>m₀ (g)</i>	<i>m (g)</i>	<i>Δm (%)</i>
F10_{NT}	0	1,1738	1,1738	0
	24	1,1738	1,1779	0,34929
	48	1,1738	1,1798	0,51116
	72	1,1738	1,1805	0,5708
	96	1,1738	1,1825	0,74118
	120	1,1738	1,1845	0,91157
	144	1,1738	1,1856	1,00528

Annexe 2

168	1,1738	1,1867	1,09899
192	1,1738	1,1879	1,20123
216	1,1738	1,1888	1,2779
240	1,1738	1,189	1,29494
264	1,1738	1,1891	1,30346
288	1,1738	1,1902	1,39717
312	1,1738	1,1904	1,41421
336	1,1738	1,1904	1,41421
360	1,1738	1,1905	1,42273
384	1,1738	1,1905	1,42273
408	1,1738	1,1905	1,42273
432	1,1738	1,1905	1,42273
456	1,1738	1,1905	1,42273
480	1,1738	1,1905	1,42273
504	1,1738	1,1905	1,42273
528	1,1738	1,1905	1,42273
552	1,1738	1,1905	1,42273
576	1,1738	1,1905	1,42273
600	1,1738	1,1905	1,42273
624	1,1738	1,1905	1,42273
648	1,1738	1,1905	1,42273
672	1,1738	1,1905	1,42273
696	1,1738	1,1905	1,42273
720	1,1738	1,1905	1,42273

	<i>Temps (h)</i>	<i>m₀ (g)</i>	<i>m (g)</i>	<i>Δm (%)</i>
F20_{NT}	0	1,5329	1,5329	0
	24	1,5329	1,5469	0,913302
	48	1,5329	1,5543	1,396047
	72	1,5329	1,5654	2,120164
	96	1,5329	1,5744	2,707287
	120	1,5329	1,5789	3,000848
	144	1,5329	1,5833	3,287886
	168	1,5329	1,5872	3,542305
	192	1,5329	1,5888	3,646683
	216	1,5329	1,5895	3,692348
	240	1,5329	1,5899	3,718442
	264	1,5329	1,5903	3,744536
	288	1,5329	1,5907	3,770631
	312	1,5329	1,5911	3,796725
	336	1,5329	1,5912	3,803249
	360	1,5329	1,5914	3,816296
	384	1,5329	1,5914	3,816296
408	1,5329	1,5914	3,816296	
432	1,5329	1,5915	3,822819	
456	1,5329	1,5915	3,822819	
480	1,5329	1,5915	3,822819	

Annexe 2

504	1,5329	1,5915	3,822819
528	1,5329	1,5915	3,822819
552	1,5329	1,5915	3,822819
576	1,5329	1,5915	3,822819
600	1,5329	1,5915	3,822819
624	1,5329	1,5915	3,822819
648	1,5329	1,5915	3,822819
672	1,5329	1,5915	3,822819
696	1,5329	1,5915	3,822819
720	1,5329	1,5915	3,822819

	<i>Temps (h)</i>	<i>m₀ (g)</i>	<i>m (g)</i>	<i>Δm (%)</i>
F30_{NT}	0	1,6069	1,6069	0
	24	1,6069	1,6287	1,356649
	48	1,6069	1,6412	2,134545
	72	1,6069	1,6450	2,371025
	96	1,6069	1,6733	4,132180
	120	1,6069	1,6790	4,486900
	144	1,6069	1,6998	5,781318
	168	1,6069	1,7091	6,360072
	192	1,6069	1,7138	6,652561
	216	1,6069	1,7194	7,001058
	240	1,6069	1,7227	7,206422
	264	1,6069	1,7246	7,324662
	288	1,6069	1,7263	7,430456
	312	1,6069	1,7298	7,648267
	336	1,6069	1,7326	7,822515
	360	1,6069	1,7327	7,828739
	384	1,6069	1,7372	8,108781
	408	1,6069	1,7372	8,108781
	432	1,6069	1,7372	8,108781
	456	1,6069	1,7394	8,245690
	480	1,6069	1,7394	8,245690
	504	1,6069	1,7394	8,245690
	528	1,6069	1,7394	8,245690
	552	1,6069	1,7394	8,24569
576	1,6069	1,7394	8,24569	
600	1,6069	1,7394	8,24569	
624	1,6069	1,7394	8,24569	
648	1,6069	1,7394	8,24569	
672	1,6069	1,7394	8,24569	
696	1,6069	1,7394	8,24569	
720	1,6069	1,7394	8,24569	

Annexe 2

	<i>Temps (h)</i>	<i>m₀ (g)</i>	<i>m (g)</i>	<i>Δm (%)</i>
F10_{TA}	0	1,4866	1,4866	0
	24	1,4866	1,4911	0,3027
	48	1,4866	1,4925	0,39688
	72	1,4866	1,4945	0,53141
	96	1,4866	1,4963	0,6525
	120	1,4866	1,4989	0,82739
	144	1,4866	1,5011	0,97538
	168	1,4866	1,5023	1,05610
	192	1,4866	1,5031	1,10992
	216	1,4866	1,5037	1,15028
	240	1,4866	1,5033	1,12337
	264	1,4866	1,5038	1,15700
	288	1,4866	1,5041	1,17718
	312	1,4866	1,5041	1,17718
	336	1,4866	1,5043	1,19064
	360	1,4866	1,5045	1,20409
	384	1,4866	1,5045	1,20409
	408	1,4866	1,5045	1,20409
	432	1,4866	1,5045	1,20409
	456	1,4866	1,5045	1,20409
	480	1,4866	1,5045	1,20409
	504	1,4866	1,5045	1,20409
	528	1,4866	1,5045	1,20409
	552	1,4866	1,5045	1,20409
	576	1,4866	1,5045	1,20409
	600	1,4866	1,5045	1,20409
	624	1,4866	1,5045	1,20409
	648	1,4866	1,5045	1,20409
672	1,4866	1,5045	1,20409	
696	1,4866	1,5045	1,20409	
720	1,4866	1,5045	1,20409	

	<i>Temps (h)</i>	<i>m₀ (g)</i>	<i>m (g)</i>	<i>Δm (%)</i>
F20_{TA}	0	1,4101	1,4101	0
	24	1,4101	1,4298	1,397064
	48	1,4101	1,4353	1,787107
	72	1,4101	1,4397	2,099142
	96	1,4101	1,4451	2,482093
	120	1,4101	1,4497	2,808311
	144	1,4101	1,4511	2,907595
	168	1,4101	1,4524	2,999787
	192	1,4101	1,4535	3,077796
	216	1,4101	1,4543	3,134529
	240	1,4101	1,4557	3,233813
	264	1,4101	1,4559	3,247997
	288	1,4101	1,4577	3,375647

Annexe 2

312	1,4101	1,4577	3,375647
336	1,4101	1,4577	3,375647
360	1,4101	1,4577	3,375647
384	1,4101	1,4577	3,375647
408	1,4101	1,4577	3,375647
432	1,4101	1,4577	3,375647
456	1,4101	1,4577	3,375647
480	1,4101	1,4577	3,375647
504	1,4101	1,4577	3,375647
528	1,4101	1,4577	3,375647
552	1,4101	1,4577	3,375647
576	1,4101	1,4577	3,375647
600	1,4101	1,4577	3,375647
624	1,4101	1,4577	3,375647
648	1,4101	1,4577	3,375647
672	1,4101	1,4577	3,375647
696	1,4101	1,4577	3,375647
720	1,4101	1,4577	3,375647

	<i>Temps (h)</i>	<i>m₀ (g)</i>	<i>m (g)</i>	<i>Δm (%)</i>
F30_{TA}	0	1,575	1,575	0
	24	1,575	1,6138	2,463492
	48	1,575	1,6262	3,250794
	72	1,575	1,6314	3,580952
	96	1,575	1,6536	4,990476
	120	1,575	1,6568	5,193651
	144	1,575	1,6629	5,580952
	168	1,575	1,6671	5,847619
	192	1,575	1,6700	6,031746
	216	1,575	1,6711	6,101587
	240	1,575	1,6710	6,095238
	264	1,575	1,6711	6,101587
	288	1,575	1,6724	6,184127
	312	1,575	1,6735	6,253968
	336	1,575	1,6733	6,24127
	360	1,575	1,6733	6,24127
	384	1,575	1,6733	6,24127
	408	1,575	1,6733	6,24127
	432	1,575	1,6733	6,24127
	456	1,575	1,6733	6,24127
	480	1,575	1,6733	6,24127
	504	1,575	1,6733	6,24127
	528	1,575	1,6733	6,24127
	552	1,575	1,6733	6,24127
	576	1,575	1,6733	6,24127
	600	1,575	1,6733	6,24127
	624	1,575	1,6733	6,24127

Annexe 2

648	1,575	1,6733	6,24127
672	1,575	1,6733	6,24127
696	1,575	1,6733	6,24127
720	1,575	1,6733	6,24127

	<i>Temps (h)</i>	<i>m₀ (g)</i>	<i>m (g)</i>	<i>Δm (%)</i>
F10_{TS}	0	1,2299	1,2299	0
	24	1,2299	1,2311	0,09757
	48	1,2299	1,2320	0,17075
	72	1,2299	1,2338	0,3171
	96	1,2299	1,2345	0,37401
	120	1,2299	1,2351	0,4228
	144	1,2299	1,2363	0,52037
	168	1,2299	1,2369	0,56915
	192	1,2299	1,2370	0,57728
	216	1,2299	1,2372	0,59354
	240	1,2299	1,2374	0,60981
	264	1,2299	1,2375	0,61794
	288	1,2299	1,2375	0,61794
	312	1,2299	1,2375	0,61794
	336	1,2299	1,2375	0,61794
	360	1,2299	1,2375	0,61794
	384	1,2299	1,2375	0,61794
	408	1,2299	1,2375	0,61794
	432	1,2299	1,2375	0,61794
	456	1,2299	1,2375	0,61794
	480	1,2299	1,2375	0,61794
	504	1,2299	1,2375	0,61794
	528	1,2299	1,2375	0,61794
	552	1,2299	1,2375	0,61794
576	1,2299	1,2375	0,61794	
600	1,2299	1,2375	0,61794	
624	1,2299	1,2375	0,61794	
648	1,2299	1,2375	0,61794	
672	1,2299	1,2375	0,61794	
696	1,2299	1,2375	0,61794	
720	1,2299	1,2375	0,61794	

	<i>Temps (h)</i>	<i>m₀ (g)</i>	<i>m (g)</i>	<i>Δm (%)</i>
F20_{TS}	0	1,2722	1,2722	0
	24	1,2722	1,2781	0,463764
	48	1,2722	1,2836	0,896086
	72	1,2722	1,2854	1,037573
	96	1,2722	1,2931	1,642823
	120	1,2722	1,2968	1,933658

Annexe 2

144	1,2722	1,2977	2,004402
168	1,2722	1,2981	2,035843
192	1,2722	1,2990	2,106587
216	1,2722	1,3001	2,193051
240	1,2722	1,3012	2,279516
264	1,2722	1,3015	2,303097
288	1,2722	1,3015	2,303097
312	1,2722	1,3015	2,303097
336	1,2722	1,3018	2,326678
360	1,2722	1,3018	2,326678
384	1,2722	1,3018	2,326678
408	1,2722	1,3018	2,326678
432	1,2722	1,3018	2,326678
456	1,2722	1,3018	2,326678
480	1,2722	1,3018	2,326678
504	1,2722	1,3018	2,326678
528	1,2722	1,3018	2,326678
552	1,2722	1,3018	2,326678
576	1,2722	1,3018	2,326678
600	1,2722	1,3018	2,326678
624	1,2722	1,3018	2,326678
648	1,2722	1,3018	2,326678
672	1,2722	1,3018	2,326678
696	1,2722	1,3018	2,326678
720	1,2722	1,3018	2,326678

	<i>Temps (h)</i>	<i>m₀ (g)</i>	<i>m (g)</i>	<i>Δm (%)</i>
F30_{TS}	0	1,341	1,3410	0
	24	1,341	1,3500	0,671141
	48	1,341	1,3552	1,058911
	72	1,341	1,3581	1,275168
	96	1,341	1,3708	2,222222
	120	1,341	1,3772	2,699478
	144	1,341	1,3780	2,759135
	168	1,341	1,3789	2,826249
	192	1,341	1,3794	2,863535
	216	1,341	1,3804	2,938106
	240	1,341	1,3812	2,997763
	264	1,341	1,3822	3,072334
	288	1,341	1,3824	3,087248
	312	1,341	1,3825	3,094705
	336	1,341	1,3825	3,094705
	360	1,341	1,3825	3,094705
	384	1,341	1,3825	3,094705
408	1,341	1,3825	3,094705	
432	1,341	1,3825	3,094705	
456	1,341	1,3825	3,094705	

Annexe 2

480	1,341	1,3825	3,094705
504	1,341	1,3825	3,094705
528	1,341	1,3825	3,094705
552	1,341	1,3825	3,094705
576	1,341	1,3825	3,094705
600	1,341	1,3825	3,094705
624	1,341	1,3825	3,094705
648	1,341	1,3825	3,094705
672	1,341	1,3825	3,094705
696	1,341	1,3825	3,094705
720	1,341	1,3825	3,094705

Résumé

Ce manuscrit comporte de la valorisation des déchets lignocellulosiques. Un intérêt particulier a été porté à la farine de grignon d'olive comme charge dans l'élaboration de matériaux composites à matrice polystyrène avec des taux de charge variant de 10 à 30%. Nous nous sommes intéressés particulièrement au problème d'adhésion à l'interface fibre /matrice. Par ailleurs, deux types de traitements ont été choisis, dont le premier consiste à la modification de la farine de grignon d'olive par mercerisation (NaOH). Le deuxième c'est la modification avec un agent de couplage de type silane (3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate). La mise en évidence de la modification a été examinée par l'analyse IRTF, l'impact des traitements sur les propriétés physico-mécaniques, morphologique et thermique des composites a été de même étudié.

Mots clé : matériaux composites, polystyrène, farine de grignon d'olive, propriétés mécanique, propriétés thermique, absorption d'eau.

Abstract

This manuscript includes the valuation of lignocellulosic waste. A particular interest has been paid to the olive stone flour as filler in the development of materials composites of polystyrene matrix with a loading rate from 10 to 30%. We focused particularly to the problem of interfacial adhesion between fiber / matrix. Furthermore, two types of treatments were selected, which the first consists in the modification of the flour by mercerization (NaOH). The second is the modification with a silane coupling agent (3- (trimethoxysilyl) propyl methacrylate). The detection of the modification was examined by the FTIR analysis; the impact of the treatments on the physico-mechanical, morphological and thermal properties of the composites was also studied.

Key words: composite materials, polystyrene, olive stone flour, mechanical properties, thermique properties, water absorption.

المخلص

تهدف هذه الدراسة إلى تسليط الضوء على استغلال النفايات السيلولوزية، اهتمام خاص لطحين ثفل الزيتون كمادة داعمة في صناعة المواد المركبة ذات مصفوفة البوليستيرين بمعدل تحميل من 10 الى 30%. ركزنا بشكل خاص لمشكلة التوافق السطح بين الألياف / مصفوفة . لذلك تم اختيار نوعين من المعالجات، تتضمن الأولى استعمال المعالجة القلوية (NaOH) لطحين ثفل الزيتون، أما الثانية تتمثل في استعمال عامل التصاق من نوع سيلان (3- (trimethoxysilyl) propyl methacrylate). التغييرات التي حدثت بعد المعالجة تم تحليلها بواسطة تقنيات مختلفة مثل: الأشعة تحت حمراء FTIR، و تأثير المعالجة على الخصائص الفيزيوميكانيكية، المورفولوجية، و الحرارية للمركبات تمت دراستها أيضا.

الكلمات الدالة: المواد المركبة، البوليستيرين، ثفل الزيتون، الخصائص الميكانيكية، الخصائص الحرارية، امتصاص الماء.

