

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



Réf :

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat 3^{ème} cycle

En : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Sujet

Élaboration et étude physique, mécanique, et dynamique mécanique de composites polymériques à base de fibres naturelles.

Thèse présentée par :

CHELALI Hamza

Soutenue publiquement le

25 Juin 2024

Devant le jury composé de :

M. OUAHRANI Mohammed Ridha	Professeur	Président	Université d'El Oued
M. MEGHEZZI Ahmed	Professeur	Directeur de thèse	Université de Biskra
M. MELKEMI Nadjib	Professeur	Examineur	Université de Biskra
M. LAOUINI Salah Eddine	Professeur	Examineur	Université d'El Oued

Remerciements

Ce travail a été fait au sein du laboratoire de chimie appliquée (LCA) de l'université de Biskra et dirigé par le Pr. **MEGHEZZI Ahmed**, que je tiens à remercier pour son support et accompagnement durant tout mon parcours.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude et remerciement aux membres de jury qui ont accepté d'évaluer ce travail, je remercie le Pr. **OUAHRANI Mohammed Ridha** pour avoir accepté de présider le jury ainsi que le Pr. **LAOUNI Salah Eddine** et le Pr. **MELKEMI Nadjib** qui ont accepté de faire partie du jury en qualité d'examineurs.

J'exprime mes vifs remerciements à M^{me} **LOUCIF Amina** ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire de control de qualité de l'entreprise ENICAB qui ont entièrement mis à ma disposition les équipements de laboratoire afin de réaliser les travaux de caractérisation.

Aussi, je tiens à exprimer ma gratitude envers M^{lle} **BERKOUK Abir** qui été très serviable durant mon parcours académique et qui m'a permis de gagner beaucoup de temps.

Je remercie très chaleureusement tous les membres du laboratoire de chimie appliquée de l'université de Biskra pour leur soutien et sympathie durant tout mon parcours, notamment le Pr. **MEKLID Abdelhak** et Mr. **BENMAKHLOUF Aymen** pour leur soutien et échange d'idées et discussions qui ont certainement contribué à l'amélioration de ce travail.

Merci à ma famille pour son support tout au long de ce travail. En particulier, je remercie ma mère, mon père et ma femme de m'avoir épaulé, écouté et motivé durant ces dernières années. Je remercie vivement mon beau père et belle-mère pour leurs aide et efforts fournis pendant 2 années de ma résidence à Biskra.

Résumé

Le présent travail rentre dans le cadre de la valorisation des déchets naturels en les incorporant dans des matériaux fréquemment utilisés et ayant comme objectif l'élaboration de composites à matrice polymère et à renfort naturel unique et hybride avec et sans traitement de modification chimique. Dans tout ce qui suit, le taux de charge a été fixé à 10% de la masse des composites, ainsi des études par DRX et FTIR ont été effectuées sur toutes les fibres utilisées dans le but de mesurer la cristallinité et de comparer l'efficacité des différents traitements chimiques. Deux matrices thermodurcissables ont été étudiées qui sont la résine polyester insaturé (RPI) et un polyépoxyde (EPO) de type Bisphénol A Diglycidyl éther (DGEBA) en fabriquant des composites hybrides et d'autres à renfort unique avec différentes proportions contenant la fibre des folioles de palmier dattier mercerisée (DPLF_{mer}), le grignon d'olive (NO) et la poudre des écorces d'oranges (EO), avec un intérêt particulier donné à l'étude de l'interférence des extraits de fibres sur le processus de réticulation de la RPI qui a permis d'identifier les EO comme inhibiteur naturel de réticulation. Le chlorure de polyvinyle plastifié (PVC) a été également étudié comme matrice thermoplastique en réalisant des composites hybrides et à renfort unique en utilisant le marc de café (MC) et la DPLF modifiée par différents types de traitements chimiques, ainsi que des fibres naturelles non traitées qui sont les NO, EO, cosses de petits pois (PP) et la poudre des écorces de bananes (BNA). Des essais de traction, de dureté et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été faits sur l'ensemble des composites fabriqués avec des tests DMA sur les composites RPI et EPO, ces tests ont démontrés l'efficacité de l'hybridation dans certaines formulations, et l'identification des meilleures traitements chimiques de modification de surfaces de la DPLF qui concorde avec la matrice PVC.

Mots clés : polyester insaturé, époxy, PVC, composites hybrides, DMA, fibre de palmier dattier, écorce d'orange, noix d'olive, cosses de petits pois, le renforcement des polymères.

ملخص

تدخل هذه الدراسة في إطار ترمين المخلفات الطبيعية بدمجها في تركيبة مواد واسعة الإستعمال، تهدف الدراسة لصناعة مواد مركبة بمصفوفة بوليميرية وحشو فريد أو مهجن ونسبة مثبتة على 10٪. بهدف حساب نسبة التبلور وتقييم فعالية المعالجة الكيميائية تم إستعمال تقنيتي XRD و FTIR. تم إستعمال البولي إستر الصمغي RPI و صمغ الإيبوكسيد EPO لتحضير مركبات بحشو فريد و مهجن وبإستعمال ألياف ورق النخل DPLF، ثفل الزيتون NO، وقشرة البرتقال EO، غياية خاصة وُجهت لدراسة تداخل مكونات مواد الحشو مع تفاعلات التشابك أثناء بلمرة صمغ RPI، والتي مكنت من تحديد خلاصة EO كمثبط فعال و طبيعي. تم إستعمال متعدد كلوريد الفينيل PVC لتحضير مواد مركبة مع حشو فريد أو مهجن، تم إستعمال مسحوق القهوة المستعملة MC و DPLF بمختلف المعالجات الكيميائية، واستعمل كذلك NO، EO، ثفل قشرة الجلبانة PP و مسحوق قشرة الموز BNA بدون معالجة كيميائية. تم إجراء اختبارات الشد وقياس الصلابة ودراسة بتقنية المجهر الالكتروني SEM على جميع المركبات المصنعة إضافة إلى اختبارات التحليل الميكانيكي الديناميكي (DMA) على مركبات RPI و EPO، والتي أظهرت فعالية التهجين في بعض التركيبات، وكذلك تحديد أفضل المعالجات الكيميائية التي تناسب DPLF عند دمجها في مصفوفة PVC.

الكلمات المفتاحية : البولي إستر الصمغي، الإيبوكسيد، متعدد كلوريد الفينيل، التهجين، ديناميكية الميكانيكية، ألياف ورق النخل، قشر البرتقال، ثفل الزيتون، قشر الجلبانة، البوليميرات المعززة بالألياف الطبيعية.

Abstract

The present work comes within the scope of the natural wastes valorization by incorporating them in the composition of a widely used materials, and having as objective the elaboration of composites materials with a polymeric matrix and hybrid natural fillers as well as a unique fillers. Throughout the entire study, the fillers loading was fixed at 10% by mass. In the aim of measuring the crystallinity index (I_{CR}) and the comparison of the efficiency of different chemical treatments, XRD and FTIR techniques were used. Two thermosets were studied, which are an orthophthalic unsaturated polyester resin (RPI) and a Bisphenol A Diglycidyl Ether polyepoxide (EPO), hybrid and a unique filler composites were fabricated by incorporating a mercerized date palm leaf fiber ($DPLF_{mer}$), olive stone fiber (NO) and orange peels powder (EO), a particular interest has been given to the study of the interference of fiber extractives with the curing process of the RPI and which has made it possible to identify the EO as a natural inhibitor of the curing reaction. Plasticized polyvinyl chloride (PVC) has been investigated as a thermoplastic matrix by making hybrid and single filler composites, chemically modified coffee marc (MC) and DPLF were used along with non-modified NO, EO, pea-pod peels powder (PP) and banana peels fiber (BNA). Tensile tests, hardness measurement and SEM studies were conducted on all composites manufactured and additively to DMA tests on the RPI and EPO composites, which demonstrated the effectiveness of hybridization in some formulations, as well as the identification of the best chemical treatments that suits the DPLF when incorporated into the PVC matrix.

Key words: unsaturated polyester, epoxy, PVC, composites, hybrid, DMA, date palm leaf fiber, orange peel, olive stone, pea pod, natural fiber reinforced polymer.

SOMMAIRE

Remerciements	I
Résumé	II
Sommaire	III
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VII
Liste des abréviations	VIII
Introduction générale	XI

Chapitre I: Généralités sur les polymères

I.1. Généralité sur les polymères.....	6
I.1.1 Définition d'un polymère	6
I.1.2 Types de polymères.....	6
I.1.3 Classification des polymères	6
I.1.3.1 Classification selon l'architecture.....	7
I.1.3.2 Classification selon la source	8
I.1.3.3 Classification selon le comportement thermique	9
I.1.4 Les réactions de polymérisation	10
I.1.4.1 Polymérisation par étapes	10
I.1.4.2 Polymérisation en chaîne.....	10
I.1.4.2 Polymérisation radicalaire	10
I.1.5 Quelques Propriétés des polymères	11
I.1.5.1 Propriétés physiques.....	11
I.2 Les polymères	16
I.2.1 la résine polyester insaturée.....	16
I.2.2 la résine époxy	17
I.2.3 Le polychlorure de vinyle (PVC)	18
Référence	20

Chapitre II: Généralités sur les fibres naturelles, les fibres utilisées

II.1. Généralités sur les fibres naturelles	23
II.1.1 Introduction	23
II.1.2 Classification des fibres naturelles	23
II.1.3 Composition de la fibre naturelle	24
II.1.3.1 La cellulose.....	24
II.1.3.2 L'hémicellulose	27
II.1.3.3 La lignine.....	27
II.2 Modification chimique des fibres naturelles	28
II.2.1 Mercerisation	29
II.2.2 Silanisation	30
3- Les fibres naturelles utilisées.....	32
II.3.1 Fibre de feuilles de palmier dattier (DPLF).....	32
II.3.1.1 Composition chimique des folioles DPLF.....	33
II.3.2 Fibre des noix d'olive	34
II.3.2.1 Composition chimique des noix d'olive	34
II.3.3 Les écorces d'orange.....	35
II.3.4 Les cosses de petits pois.....	36
II.3.4 Le marc du café	36
II.3.4 L'écorce de banane	37
Référence	38

Chapitre III: Matériaux et techniques expérimentales

Introduction.....	43
III.1 Matériaux utilisés	43
III.1.1 La résine polyester insaturée RPI.....	43
III.1.2 Le chlorure de polyvinyle PVC	45
III.1.3 La résine époxy	45
III.1.4 L'hydroxyde de sodium.....	46
III.1.5 Le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (silane A174)	46

III.1.6 Le (3-Mercaptopropyl) triméthoxysilane (silane A189).....	47
III.1.7 Autres réactifs	48
III.2 Techniques Expérimentales	48
III.2.1 Préparation de la fibre des folioles du palmier dattier (DPLF) .	48
III.2.1.1 Mercerisation de la DPLF.....	49
III.2.1.2 Silanisation de la DPLF	50
III.2.1.3 Blanchiment de la DPLF.....	50
III.2.2 Préparation des fibres de NO, des EO, PP et BNA.....	51
III.2.3 Préparation du marc de café (MC)	51
III.2.4 Procédés de mise en œuvre des composites	53
III.2.4.1 Les composites à matrice de résine polyester insaturé (RPI)	53
III.2.4.2 Les composites à matrice de polychlorure de vinyle (PVC)	54
III.2.4.3 Les composites à matrice polyépoxyde (Epoxy)	58
III.3 Techniques de caractérisations.....	60
III.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF.....	60
III.3.2 Diffractométrie des rayons X.....	61
III.3.3 Détermination des propriétés de durcissement	62
III.3.4 Analyse morphologique par MEB et EDXS.....	63
III.3.5 Tests mécaniques.....	64
III.3.6 Analyses thermiques par DSC et ATG /DTG	65
III.3.6.1 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	66
III.3.7 Analyse dynamique et mécanique (DMA)	67
III.3.8 Absorption d'eau	69
Références.....	70

Chapitre IV: Résultats et discussion

Introduction.....	72
Partie A : Caractérisation des fibres naturelles utilisées	72
A.1 Caractérisation de la fibre DPLF modifiée chimiquement	72

A.1.1 Etude par DRX	72
A.1.2 Etude par FTIR.....	74
A.1.3 La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) de la DPLF traitée par silane.	76
A.2 Caractérisation des fibres utilisées avec les matrices thermodurcissables	77
A.2.1 Etude par DRX	77
A.2.2 Etude par FTIR.....	79
A.3 Caractérisation des fibres utilisées dans les composites à matrices PVC	80
A.3.1 Etude par DRX	80
A.3.2 Etude par FTIR.....	81
Partie B : Caractérisation des composites à matrice polyester insaturé .	82
B.1 Interférence de la DPLF _{NT} , l'EO et les NO dans le processus de réticulation	82
B.2 Les essais de traction	84
B.3 Etude morphologique.....	88
B.4 Analyse thermogravimétrique ATG et DSC.....	92
B.5 Analyse DMA.....	96
B.6 L'absorption d'eau.....	100
Partie C : Caractérisation des composites à matrice Epoxy.....	102
C.1 Les essais de traction	102
C.2 Analyse DMA.....	107
C.3 L'absorption d'eau.....	110
Partie D : Caractérisation des composites à matrice PVC	112
D.1 Les essais de traction	112
D.2 Etude morphologique	117
D.3 L'absorption d'eau.....	120
Références.....	122
Conclusion générale.....	125

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 :	Structure du polypropylène, Nylon 6,6 et le polythiazyle	7
Figure I.2 :	polymère linéaire (A) polymère ramifié aléatoirement (B) polymère ramifié en loop (C)	8
Figure I.3 :	Structure de la nitrocellulose	9
Figure I.4 :	Représentation schématique modifiée de la structure polyéthylène selon le modèle de Bryant	13
Figure I.5 :	Schéma d'essais de flexion	15
Figure I.6 :	Les glycols les plus utilisés dans la synthèse du pré-polymère RPI	17
Figure I.7 :	Structure du groupe chimique époxyde	18
Figure I.8 :	Structure de DDS et DDA	18
Figure I.9 :	Structure du polychlorure de vinyle	19
Figure II.1 :	Classes et sous-classes des fibres naturelles	23
Figure II.2 :	Structure d'une molécule de la cellulose	25
Figure II.3 :	Morphologie hiérarchique d'une fibre de cellulose végétale	25
Figure II.4 :	Vue schématique des assemblages de macromolécules de cellulose dans une fibre	26
Figure II.5 :	Structure de l'hémicellulose	27
Figure II.6 :	Structure partielle de la lignine	38
Figure II.7 :	Structure de (I) L'alcool sinapilyque, (II) l'alcool p-coumarylique et (III) l'alcool coniférylique	29
Figure II.8 :	Spectre FTIR de la fibre de chanvre traitée et non traitée	30
Figure II.9 :	Structure d'une molécule trialcoxysilane typique	31
Figure II.10 :	Réaction d'hydrolyse d'un trialcoxysilane	32
Figure II.11 :	Structure des polysiloxanes et du polymethylsiloxane	32
Figure II.12 :	Feuille d'un palmier dattier	33
Figure II.13 :	Coupe transversale d'un fruit d'olive	34
Figure II.14 :	Graines et épicarpe (cosse) de petit pois	36
Figure III.1 :	Etiquette d'identification et pictogramme du PRE-36	44
Figure III.2 :	Structure du peroxyde de méthyléthylcétone	44
Figure III.3 :	Etiquette d'identification et pictogramme du BUTANOX M50	45
Figure III.4 :	Structure du Bisphénol A Diglycidyl éther (DGEBA)	46
Figure III.5 :	Structure du SILANE A174 ou (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate	46

Figure III.6 :	Structure du SILANE A189 ou (3-Mercaptopropyl) triméthoxysilane	47
Figure III.7 :	Bouteille des solutions SILANE utilisées (A174 et A189)	47
Figure III.8 :	Folioles découpées et lavées à l'eau distillée	48
Figure III.9 :	Folioles découpées et lavées à l'eau distillée	49
Figure III.10 :	Folioles mercerisées et pH neutre	49
Figure III.11 :	Extraction Soxhlet du marc de café	52
Figure III.12 :	(A) Machine de calandrage de pvc Schwabenthan polymix 200p. (B) Schéma de calendres	54
Figure III.13 :	A gauche le calandrage de PVC, A droite une feuille en PVC récupérée . . .	55
Figure III.14 :	Différentes feuilles composites préparées par calandrage	55
Figure III.15 :	Presse de marque Schwabenthan polystat 300 S	56
Figure III.16 :	Préparation de composites par moulage par compression	57
Figure III.17 :	Moule en silicone utilisé dans la fabrication du composite époxy	58
Figure III.18 :	Formation de mousse et des bulles d'air sur un composite époxy/DPLF _{NT}	59
Figure III.19 :	En haut la résine versée dans le moule, en bas des composites démoulés	59
Figure III.20 :	Instrument Agilent Cary 630FTIR	61
Figure III.21 :	Diffractomètre D8 Advance de Bruker	61
Figure III.22 :	MEB utilisés. À gauche le Quanta FEG-250. À droite le TESCAN Vega 3	63
Figure III.23 :	Machine de traction Zwick/Roell Z050	64
Figure III.24 :	Eprouvette de traction	64
Figure III.25 :	Mesure de dureté shore D avec le d'uromètre Zwick	65
Figure III.26 :	Appareil ATG/DSC LabSys ATG Q600 / DSC 131 evo	66
Figure III.27 :	Schéma d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC)	67
Figure III.28 :	Courbes illustratives des réponses sinusoïdales des matériaux après sollicitation dynamique	68
Figure IV.1 :	Spectres DRX de la DPLF avec différents traitements chimiques	72
Figure IV.2 :	Graphique en colonne des Icr de la DPLF	74
Figure IV.3 :	Spectre IR de la DPLF _{NT} et la DPLF _{mer6}	74
Figure IV.4 :	Spectres FTIR du Silane A174 et A189	75
Figure IV.5 :	Spectres FTIR de DPLF _{NT} , DPLF _{sil1} et DPLF _{sil2}	76
Figure IV.6 :	Spectre EDX de la DPLF _{sil1} et la DPLF _{mix1}	77
Figure IV.7 :	Spectres DRX des fibres DPLF _{NT} , DPLF _{mer6} , EO et NO	78
Figure IV.8 :	Spectres FTIR des fibres DPLF _{NT} , EO et NO	79
Figure IV.9 :	Spectres DRX des fibres PP, BNA et MC et la DPLF _{mer6}	80

Figure IV.10 :	Spectres FTIR des fibres BNA, PP et MC	81
Figure IV.11 :	Evolution de la température de la RPI pendant le durcissement	83
Figure IV.12 :	Variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des composites RPI-DPLF-EO	85
Figure IV.13 :	Variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des composites RPI-NO-EO	86
Figure IV.14 :	Variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des composites RPI-DPLF-NO	87
Figure IV.15 :	Variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture de tous les composites RPI	88
Figure IV.16 :	Micrographes MEB du composite RPI-DPLF _{NT}	89
Figure IV.17 :	Micrographes MEB du composite RPI-DPLF _{mer6} (C1)	89
Figure IV.18 :	Micrographes MEB du composite RPI-EO (C7)	90
Figure IV.19 :	Micrographes MEB du composite RPI-NO (C7)	91
Figure IV.20 :	Micrographes MEB du composite C10 (2.5% EO-7.5% NO)	91
Figure IV.21 :	Thermogrammes ATG des composites à matrice RPI et renfort hybride entre DPLF _{mer} et EO	92
Figure IV.22 :	Thermogrammes ATG des composites à matrice RPI et renfort hybride entre NO, EO et DPLF _{mer6}	93
Figure IV.23 :	Thermogrammes DSC des composites à matrice RPI et renfort hybride (DPLF-NO-EO)	94
Figure IV.24 :	Thermogrammes DSC de résine polyester insaturée à différentes vitesses de chauffe	95
Figure IV.25 :	Module de stockage (E') des différents composites RPI	96
Figure IV.26 :	Module de perte (E'') des différents composites RPI	98
Figure IV.27 :	Facteur d'amortissement (TAN δ) des différents composites RPI	98
Figure IV.28 :	Evolution du taux d'absorption d'eau de quelques composites RPI-DPLF-EO-NO	100
Figure IV.29 :	Variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des composites EPO-DPLF-EO	103
Figure IV.30 :	Variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des composites EPO-NO-EO	104
Figure IV.31 :	Variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des composites EPO-DPLF-NO	105
Figure IV.32 :	Variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture de tous les composites EPO	106
Figure IV.33 :	Classement décroissant des résistances à la traction de tous les composites EPO et RPI	106
Figure IV.34 :	Module de stockage (E') des différents composites EPO.	107
Figure IV.35 :	Module de perte (E'') des différents composites RPI	109
Figure IV.36 :	Facteur d'amortissement (TAN δ) des différents composites EPO	109

Figure IV.37 :	Evolution du taux d'absorption d'eau de quelques composites EPO hybrides...	111
Figure IV.38 :	Variation de la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et la dureté des composites PVC-DPLF	113
Figure IV.39 :	Variation de la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et la dureté des composites PVC-MC	114
Figure IV.40 :	Variation de la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et la dureté des composites PVC-renfort hybride	115
Figure IV.41 :	Micrographe MEB du composite PVC1 (10% DPLF _{NT})	117
Figure IV.42 :	Micrographes MEB des composites contenant 10% de : (G) DPLF _{sil1} et (D) DPLF _{sil2}	118
Figure IV.43 :	Micrographes MEB du composite PVC-EO (PVC9)	118
Figure IV.44 :	Micrographes MEB du composite PVC-NO (PVC10)	119
Figure IV.45 :	Micrographes MEB du composite PVC-BNA (PVC12)	119
Figure IV.46 :	Micrographes MEB du composite PVC-PP (PVC11)	120
Figure IV.47 :	Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC hybrides	120

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 :	Comparaison entre le PEHD et le PEBD	12
Tableau I.2 :	Densités de quelques polymères	12
Tableau I.3 :	la température de transition vitreuse de quelques polymères	16
Tableau I.4 :	Quelques propriétés du PVC souple et le PVC rigide	19
Tableau II.1 :	Composition de certaines fibres naturelles utilisées comme renforts	24
Tableau II.2 :	Composition moyenne des différents constituants de la foliole et du rachis	33
Tableau II.3 :	Composition chimique des différents constituants des noix d'olive	35
Tableau II.4 :	Evolution de la culture des agrumes entre 2014 et 2019 dans quelques pays	35
Tableau II.5 :	Composition chimique des écorces d'orange	35
Tableau II.6 :	Composition chimique des épicarpes de petit pois (cosses)	36
Tableau II.7 :	Composition chimique du marc de café	37
Tableau II.8 :	Composition chimique des écorces de banane	37
Tableau III.1 :	Propriétés de la résine PRE-36	43
Tableau III.2 :	Caractéristiques du catalyseur BUTANOX M50	44
Tableau III.3 :	Spécification du PVC fourni par l'ENICAB	45
Tableau III.4 :	Rapports de mélange entre VX101.00 et HX100.00	46
Tableau III.5 :	Propriétés du SILANE A174	46
Tableau III.6 :	Propriétés du SILANE A189	47
Tableau III.7 :	Différents traitements de silanisation	50
Tableau III.8 :	Récapitulatif des fibres utilisées et les différents traitements de surfaces	52
Tableau III.9 :	Composition des différentes formulations de composite à RPI	53
Tableau III.10 :	Composition des différentes formulations de composite à matrice PVC à renfort unique	57
Tableau III.11 :	Composition des différentes formulations de composite à matrice PVC à renfort hybride	58
Tableau III.12 :	Composition des différentes formulations de composites à matrice époxy	60
Tableau IV.1 :	Cristallinité de la DPLF traitée et non-traitée	73

Tableau IV.2 :	Indices de cristallinité de la DPLF _{NT} , EO et NO	78
Tableau IV.3 :	Indices de cristallinité du MC, PP et BNA	80
Tableau IV.4 :	Paramètres de durcissement de la RPI avec 5% et 10% de renfort naturel	82
Tableau IV.5 :	Résistances à la traction et allongement à la rupture des composites RPI hybrides	84
Tableau IV.6 :	Paramètres de dégradation des composites RPI/DPLF _{mer6} -EO	92
Tableau IV.7 :	Paramètres de dégradation des composites RPI/DPLF-NO et RPI/NO-EO	94
Tableau IV.8 :	Températures de transitions vitreuses des composites RPI	95
Tableau IV.9 :	Valeurs de E' des composites à matrice RPI	97
Tableau IV.10 :	Taux de diminution du module de conservation	97
Tableau IV.11 :	Pic Tan δ et Tg des composites RPI	99
Tableau IV.12 :	Résistances à la traction, allongement à la rupture et la dureté des composites EPO hybrides	102
Tableau IV.13 :	Valeurs de E' des composites à matrice EPO	108
Tableau IV.14 :	Taux de diminution du module de conservation	108
Tableau IV.15 :	Pic Tan δ et Tg des composites EPO	110
Tableau IV.16 :	Résistances à la traction, allongement à la rupture et la dureté des composites PVC à renfort unique	112
Tableau IV.17 :	Variations en pourcentage des propriétés mécaniques des composites PVC/DPLF par rapport au PVC non renforcé	113
Tableau IV.18 :	Résistances à la traction, allongements à la rupture et la dureté des composites PVC hybrides	115
Tableau IV.19 :	Variations en pourcentage des propriétés mécaniques des composites PVC à renfort unique et hybride par rapport au PVC non renforcé	116
Tableau IV.20 :	Indices de cristallinité des renforts utilisés	116

LISTE DES ABREVIATIONS

RPI	Résine polyester insaturé
EPO	Résine époxyde
PVC	Chlorure de polyvinyle
DMA	Analyse mécanique dynamique
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
DSC	La calorimétrie différentielle à balayage
ATG	Analyse thermogravimétrique
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
E'	Module de stockage (conservation)
E''	Module de perte
E	Module d'élasticité
ASTM	American Society for Testing and Materials
Tan δ	Facteur d'amortissement
Ic	Indice de cristallinité
Tg	Température de transition vitreuse
tgel	Temps de gélation
Tgel	Température de gélation
tpic	Temps de pic exothermique
Tpic	Température de pic exothermique
VT	Vitesse moyenne d'augmentation de température
MEKP	Le peroxyde de méthyléthylcétone
DPLF	Fibre de folioles du palmier dattier
DPLF_{mer}	DPLF mercerisée
DPLF_{sil}	DPLF silanisée
APS	(3-triméthoxysilyl) propyl methacrylate (Silane A174)
MPS	(3-Mercaptopropyl) triméthoxysilane (SILANE A189)
EO	Ecorces d'oranges
NO	Noix d'olives

BNA	Poudre d'écorces de banane
MA	Marc de café
PP	Cosses de petits pois
RT	Résistance à la traction
AR	Allongement à la rupture
TDI	Température de dégradation initiale
FDT	Température de fin de dégradation

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères font partie des matériaux les plus utilisés dans notre vie quotidienne, leur vaste application est grâce aux propriétés spéciales qu'ils leur offrent, mais aussi, elle est due à la facilité du moulage. Il est très rare que l'utilisation d'un polymère seul réponde aux exigences de ses applications, d'où la nécessité de fabriquer des matériaux composites à matrice polymère qui répondent aux exigences d'application attendues [1].

Le PVC est le polymère thermoplastique le plus utilisé comparé aux autres polymères, le domaine médical est un exemple, là où le PVC représente environ 25% de tous les polymères employés [2]. Le PVC a été largement étudié notamment comme matrice dans le renforcement des polymères qui rentrent dans le cadre de fabrication des matériaux composites à matrice polymérique, les composites à matrice PVC trouvent leur large application dans le domaine de construction et comme isolants thermiques et électriques [3].

Autre que les matériaux thermoplastiques, on trouve les résines époxy qui sont les résines thermodurcissables les plus utilisées grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques, électriques ainsi qu'à leurs bonnes résistances aux produits chimiques agressifs [4, 5]. En termes d'utilisation, les résines polyester insaturées RPI arrivent en deuxième place après les résines époxy, malgré leur faible coût par rapport à la résine époxy, cette dernière donne des propriétés mécaniques et chimiques meilleures, la faible incompatibilité chimique des RPIs est due au styrène qui rentre dans le mélange composant la résine RPI [6-8].

La production et l'utilisation des produits végétaux laissent un sous-produit énorme qui représente 25% à 30% de la masse totale produite, la plupart de ces sous-produits finissent comme déchets, ces derniers représentent majoritairement des écorces, des marcs et des graines de produits végétaux, en Europe seule, il a été estimé qu'environ 89 millions de tonnes de déchets alimentaires sont produits annuellement et que cette valeur va augmenter de 40% au cours des prochaines 4 années [9, 10].

Le remplacement des fibres synthétiques par des fibres naturelles gagne de plus en plus l'attention des chercheurs dans le domaine du renforcement des polymères, cette considération est due aux faibles coûts que les fibres naturelles offrent, mais aussi à la légèreté qu'elles offrent ainsi que pour des intérêts écologiques [11]. L'utilisation des fibres

naturelles comme renfort dans la matrice polymère représente un grand défi pour la communauté scientifiques et ce à cause de leur hydrophilie importante, leur faible adhésion avec la matrice polymère et leur faibles propriétés mécaniques par rapport aux fibres synthétiques telle la fibre de verre et la fibre de carbone [11]

Parmi les méthodes étudiées récemment dans le but soulever les défis et d'améliorer l'emploi de la fibre naturelle dans le renforcement des polymères on trouve l'hybridation, cette technique consiste à renforcer les polymères par un renfort hybride entre deux fibres naturelles différentes, ou bien un renfort hybride entre une fibre naturelle et une autre fibre synthétique dans le but de minimiser l'utilisation des fibres synthétiques, ce procédé donne des composites dits hybrides ou composite à renfort hybride [11-14].

Dans le but de répondre aux problématiques liées au remplacement de la fibre synthétique dans le domaine du renforcement des polymères, et afin de mettre en valeur les déchets végétaux produits dans le sol Algérien, le renforcement de quelques polymères avec de la fibre naturelle seul ainsi qu'avec l'hybridation de deux fibres naturelles a été étudié dans ce travail de recherche. Cette thèse s'articule en 4 chapitres que l'on retrouve dans le manuscrit.

Le *chapitre premier* est dédié à l'étude bibliographique dans le but de donner quelques définitions et généralités sur les polymères et leurs propriétés, les polymères utilisés comme matrices dans cette étude ont été introduits dans ce chapitre.

Dans le *deuxième chapitre* de cette thèse, des généralités et des définitions liées aux fibres naturelles ont été données en première partie. Dans une deuxième partie, le lecteur peut trouver les définitions des techniques de modification de surface utilisées ainsi que leurs mécanismes d'actions. Une troisième partie a été dédiée aux fibres naturelles utilisées dans ce travail.

Les données techniques des trois matrices polymères utilisées ainsi que les techniques expérimentales de mise en œuvre des composites étudiés dans cette étude ont été détaillées dans le *troisième chapitre* de cette thèse, les techniques de caractérisations employées et les conditions opératoires ont été discutées à la fin de ce chapitre.

Les résultats ont été présentés et discutés dans un *quatrième chapitre* qui a été divisé sur 3 sections, une première section dédiée aux résultats des composites à matrice polyester

insaturée. Une deuxième section concerne la discussion des résultats obtenus avec la matrice époxy. Et en fin, une troisième section consacrée aux composites à matrice PVC.

Les points à conclure, la vision d'ensemble et les perspectives envisagées liées à ce travail de recherche ont été discutés dans une *conclusion générale* à la fin de cet ouvrage.

Référence

- [1] Afzal, A. and Y. Nawab, *5 - Polymer composites*, in *Composite Solutions for Ballistics*, Y. Nawab, S.M. Sapuan, and K. Shaker, Editors. 2021, Woodhead Publishing. p. 139-152. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821984-3.00003-6>.
- [2] Sastri, V.R., *Chapter 6 - Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, and Polystyrene*, in *Plastics in Medical Devices*, V.R. Sastri, Editor. 2010, William Andrew Publishing: Boston. p. 73-119. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2027-6.10006-6>.
- [3] Sheng, K., M. Adl, H. Wang, and X. Qian, *Polyvinyl Chloride Composites*. 2012. DOI: 10.1002/9781118097298.weoc192.
- [4] Bello, S., J. Agunsoye, B. Hassan, M. Zebaze Kana, and I. Raheem, (2015) *Epoxy Resin Based Composites, Mechanical and Tribological Properties: A Review*. *Tribology in Industry*, **37**.
- [5] Njuguna, J., K. Pielichowski, and J. Alcock, (2007) *Epoxy-Based Fibre Reinforced Nanocomposites*. *Advanced Engineering Materials*, **9**: p. 835-847. DOI: 10.1002/adem.200700118.
- [6] Baur, E., K. Ruhrberg, and W. Woishnis, *3 - Unsaturated Polyester Resins*, in *Chemical Resistance of Thermosets*, E. Baur, K. Ruhrberg, and W. Woishnis, Editors. 2018, William Andrew Publishing. p. 62-505. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814480-0.00003-X>.
- [7] Baur, E., K. Ruhrberg, and W. Woishnis, *5 - Epoxy Resins*, in *Chemical Resistance of Thermosets*, E. Baur, K. Ruhrberg, and W. Woishnis, Editors. 2018, William Andrew Publishing. p. 959-991. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814480-0.00005-3>.
- [8] Jones, F.R., *Chapter 26 - Unsaturated Polyester Resins*, in *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*, M. Gilbert, Editor. 2017, Butterworth-Heinemann. p. 743-772. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00026-8>.
- [9] Plazzotta, S., L. Manzocco, and M.C. Nicoli, (2017) *Fruit and vegetable waste management and the challenge of fresh-cut salad*. *Trends in Food Science & Technology*, **63**: p. 51-59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.02.013>.
- [10] Kumar, H., et al., (2020) *Fruit and Vegetable Peels: Utilization of High Value Horticultural Waste in Novel Industrial Applications*. *Molecules*, **25**(12). DOI: 10.3390/molecules25122812.
- [11] Prabhu, L., et al., (2021) *A review on natural fiber reinforced hybrid composites: chemical treatments, manufacturing methods and potential applications*. *Materials Today: Proceedings*, **45**: p. 8080-8085. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.280>.
- [12] Karthi, N., K. Kumaresan, S. Sathish, S. Gokulkumar, L. Prabhu, and N. Vigneshkumar, (2020) *An overview: Natural fiber reinforced hybrid composites, chemical treatments and application areas*. *Materials Today: Proceedings*, **27**: p. 2828-2834. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.011>.
- [13] Zhafer, S.F., A.R. Rozyanty, S.B.S. Shahnaz, L. Musa, and A. Zuliahani, (2016) *Kenaf-glass fiber reinforced unsaturated polyester hybrid composites: Tensile properties*. **1756**(1): p. 040009. DOI: 10.1063/1.4958770.
- [14] Supian, A.B.M., et al., (2021) *Mechanical and physical performance of date palm/bamboo fibre reinforced epoxy hybrid composites*. *Journal of Materials Research and Technology*, **15**: p. 1330-1341. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.115>.

CHAPITRE I

GENERALITE SUR LES

POLYMERES ET LES

MATERIAUX

COMPOSITES

Chapitre I: Généralités sur les polymères.....	6
I.1. Généralité sur les polymères.....	6
I.1.1 Définition d'un polymère.....	6
I.1.2 Types de polymères.....	6
I.1.3 Classification des polymères.....	6
I.1.3.1 Classification selon l'architecture.....	7
I.1.3.2 Classification selon la source.....	8
I.1.3.3 Classification selon le comportement thermique.....	9
I.1.4 Les réactions de polymérisation.....	10
I.1.4.1 Polymérisation par étapes.....	10
I.1.4.2 Polymérisation en chaîne.....	10
I.1.4.2 Polymérisation radicalaire.....	10
I.1.5 Quelques Propriétés des polymères.....	11
I.1.5.1 Propriétés physiques.....	11
I.2 Les polymères.....	16
I.2.1 la résine polyester insaturée.....	16
I.2.2 la résine époxy.....	17
I.2.3 Le polychlorure de vinyle (PVC).....	18
Référence.....	20

Chapitre I: Généralités sur les polymères.

I.1. Généralité sur les polymères

I.1.1 Définition d'un polymère

Un polymère peut être défini comme une macromolécule de masse moléculaire élevée constituée d'un ou plusieurs molécules liées entre elles et dites monomères. Les polymères de synthèse sont synthétisés par une réaction chimique dite réaction de polymérisation, tel que le chlorure de polyvinyle et les phénoplastes (les résines phénol-formaldéhyde), mais peuvent aussi être naturelles comme la cellulose et le glycogène. [1]

I.1.2 Types de polymères

Le polymère n'ayant qu'un seul monomère qui se répète dans la chaîne est dit un homopolymère, on peut citer le polypropylène qui a comme monomère le propylène uniquement, par contre, la chaîne d'un copolymère possède au moins 2 molécules monomères différentes comme dans le cas du butadiène-acrylonitrile (NBR) qui est le produit de polymérisation de l'acrylonitrile avec le butadiène comme monomères.

Il existe aussi ce qu'on appelle les mélanges polymériques connus en langue anglaise par *Polymer Blends*, dans ce cas-là il s'agit d'un mélange d'au moins deux polymères différents qui –après mélange- donnent un nouveau polymère avec des propriétés différentes [2].

I.1.3 Classification des polymères

Plusieurs classifications de polymères peuvent être appliquées et ce selon le contexte de la définition ainsi que le domaine d'étude. En générale, les polymères peuvent être distingués par leurs origines naturelles, artificielles ou de synthèse. Les polymères peuvent aussi être classés selon le type de réaction de synthèse utilisée, mais des classifications plus spécifiques peuvent être appliquées, on cite:

I.1.3.1 Classification selon l'architecture

L'architecture de la chaîne polymérique peut prendre plusieurs formes. Le polymère peut être linéaire, ramifié et même réticulé.

A. Polymères linéaires

Dans le cas d'un polymère linéaire, on trouve de longues chaînes comportant des monomères liés par des liaisons covalentes, ainsi que des liaisons de type Van Der Waals et des liaisons hydrogène qui se créent entre les chaînes ce qui contribue à la stabilité de ces polymères, et c'est le cas de plusieurs polymères connus commercialement, ce type de polymère se caractérise généralement par une température de fusion élevée et une densité importante. Les polymères linéaires eux même peuvent être différenciés selon la nature des atomes présents dans leur squelette, on cite les polymères linéaires organiques ne portant que les atomes de carbones et d'hydrogènes tel le polypropylène, il y a aussi ceux qui portent un ou plusieurs hétéroatomes tel le Nylon 6,6 et peuvent être même inorganiques tel le polythiazyle [3], la figure I.1 regroupe les structures susmentionnées ainsi que les différentes formes de résonances du polythiazyle.

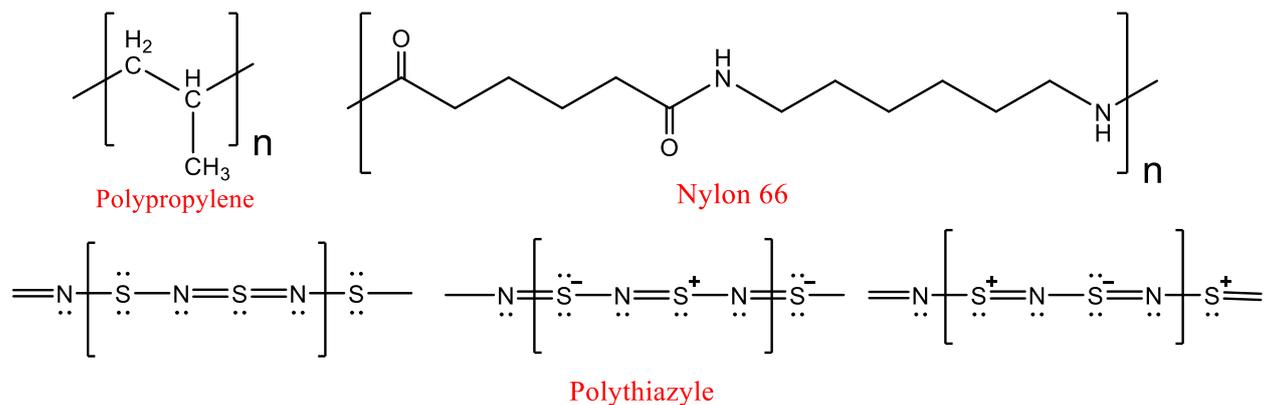


Figure I.1 : Structure du polypropylène, Nylon 6,6 et le polythiazyle.

B. Polymères ramifiés (EN : branched polymers)

Au cours de la réaction de polymérisation, des chaînes polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes en créant un polymère avec une structure finale ramifiée, ces chaînes de ramification peuvent être homopolymère ou copolymère. Les ramifications dans la structure des polymères ramifiés vont empêcher l'empilement de la structure finale ce qu'il résulte en un polymère avec une basse densité ainsi qu'une température de fusion moins

importante qu'un polymère linéaire [3]. La **figure I.2** montre la structure en général d'un polymère ramifié devant la structure linéaire simple.

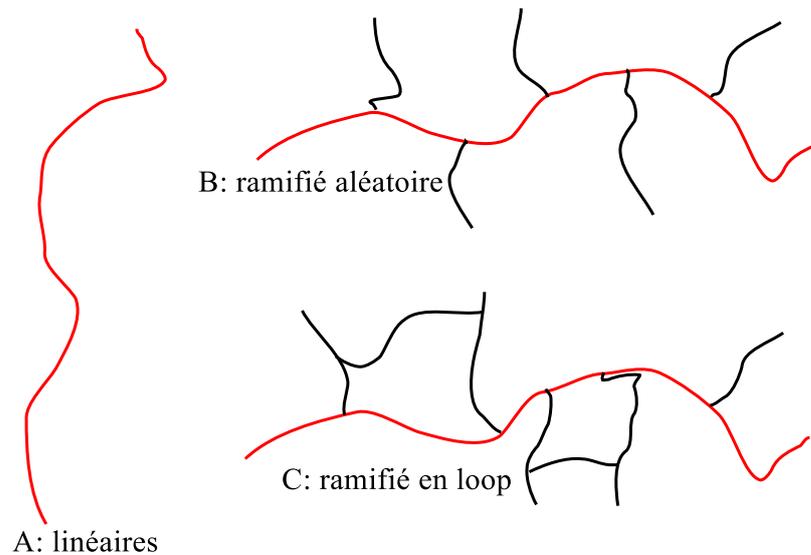


Figure I.2 : polymère linéaire (A) polymère ramifié aléatoirement (B) polymère ramifié en loop (C).

C. Polymères réticulés (EN : Cross-linked polymers)

La réticulation est la formation de liaisons covalentes suivant les différentes directions dans l'espace pour lier les chaînes polymériques. Les polymères réticulés ont des propriétés très intéressantes (les thermodurcissables et les élastomères) et se comportent très différemment par rapport aux thermoplastiques, il est à noter que plus la structure est réticulée, plus le polymère devient rigide. La réticulation dans une structure polymérique peut être mesurée par le degré de réticulation (DR) [4]

I.1.3.2 Classification selon la source

A. Polymères naturels

Les polymères peuvent exister naturellement, la cellulose est un bon exemple, sachant qu'elle représente la molécule organique la plus abondante sur le globe terrestre

B. Polymères synthétiques

Les polymères synthétiques sont des polymères synthétisés par l'homme à l'échelle laboratoire ou industrielle, l'un des meilleurs exemples de cette classe de polymères et le polypropylène.

C. Polymères semi-synthétiques

Les polymères semi-synthétiques sont eux aussi synthétisés par l'homme à l'échelle laboratoire ou industrielle mais en utilisant un polymère naturel comme réactif de départ, on peut prendre l'exemple de la nitrocellulose (structure dans la **figure I.3**) qui est le produit de réaction de la cellulose naturelle avec un mélange d'acide sulfurique et l'acide nitrique.

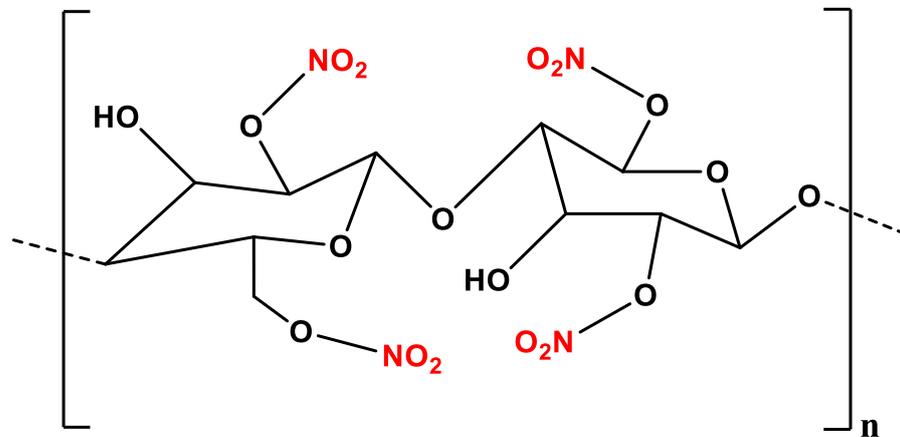


Figure I.3 : Structure de la nitrocellulose.

I.1.3.3 Classification selon le comportement thermique

L'une des façons de classification des polymères est de les classer selon leurs comportements thermiques.

A. Les thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques ont la propriété de devenir mou quand ils sont chauffés mais qui regagnent leur dureté initiale une fois refroidis, cette propriété est due au fait que les molécules dans les thermoplastiques sont liées par des liaisons intermoléculaire plus au moins faibles.

B. Les thermodurcissables

Lorsque les polymères thermodurcissables se solidifient ils ne se ramollissent pas avec l'action du chauffage et sont donc infusibles et non transformables, et ne peuvent pas être remoulés ni recyclés, ils sont généralement des polymères avec un degré de réticulation élevé qui est la cause de la restriction des mouvements moléculaires.

C. Les élastomères

Les polymères élastomères sont des polymères qui présentent des propriétés élastiques remarquables après réticulation, usuellement sont appelés des caoutchoucs.

I.1.4 Les réactions de polymérisation

Il existe deux façons pour classer les réactions de polymérisation, soit du point de vue de la présence ou l'absence d'un coproduit, et dans ce cas on trouve la polyaddition et la polycondensation, ou bien d'un point de vue du mécanisme de la réaction de polymérisation, d'où la polymérisation par étapes et la polymérisation en chaîne.

I.1.4.1 Polymérisation par étapes

La plupart des réactions de polymérisation par étapes sont des polycondensations, elle est dite par étapes car elle se produit en passant par des étapes dont chacune est indépendante de l'autre, les monomères portants des différents groupements réagissent entre eux pour donner des dimères, trimères et ainsi de suite jusqu'à la formation d'un polymère à chaîne longue. La polymérisation par étape peut procéder en présence d'un ou plusieurs monomères différents.

I.1.4.2 Polymérisation en chaîne

Dans la polymérisation en chaîne, une molécule monomère s'additionne sur un centre réactif avec la régénération d'un ou plusieurs autres sites réactifs à la fin de chaque étape, et ainsi la chaîne polymérique continue à croître. Le site dit réactif peut être un site radicalaire, ionique et même organométallique. [5]

La réaction de polymérisation en chaîne commence par l'étape d'amorçage, suivie de propagation, ensuite une étape de terminaison ou de transfert, mais il est à noter qu'on a l'absence des étapes de terminaison et de transfert quand il s'agit d'une polymérisation vivante [6]. Dans ce qui suit, l'un des processus de polymérisation en chaîne qu'est la polymérisation par voie radicalaire est détaillé.

I.1.4.2 Polymérisation radicalaire

Comme la polymérisation radicalaire est un sous type de la polymérisation en chaîne, on doit avoir ici un centre actif mis en jeu, dans ce cas c'est les radicaux, cette réaction passe aussi par les étapes d'amorçage, propagation, la terminaison et le transfert de chaîne.

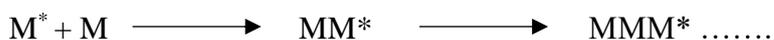
a- Amorçage

Cette étape peut être divisée sur deux phases, une première qui produit des radicaux libres (R^*) par un amorceur radicalaire (AR), ces derniers continuent de se générer tout au long de la réaction de polymérisation sachant que seule une partie de ces radicaux rentre efficacement dans la deuxième phase qui correspond à l'addition des radicaux générés sur les monomères M pour les activer (M^*)



b- Propagation

Comme son nom l'indique, cette étape consiste à la propagation des monomères activés M^* (centres actifs), la propagation se fait à d'autres monomères ou les unités monomères s'additionnent successivement sur les radicaux en croissances (les macro-radicaux) :



c- Terminaison

L'étape de terminaison aura lieu une fois deux macro-radicaux en croissance rentrent en jeu et mettent fin à la propagation, soit par une recombinaison en formant une liaison covalente donc une seule molécule, ou bien par réaction de dismutation avec deux molécules finales.



I.1.5 Quelques Propriétés des polymères

I.1.5.1 Propriétés physiques

Le degré de polymérisation DP, la densité, la masse moléculaire et la cristallinité font partie des propriétés physiques des polymères, dans ce qui suit nous allons aborder quelques-unes :

A. La densité des polymères

Comme tout matériau, chaque polymère a sa propre densité, cette dernière peut être définie comme le rapport entre la masse m d'un polymère et son volume v , il est à noter que certains polymères de même formule et nom, existent avec différentes densités ce qui attribuent des différentes propriétés aux matériaux, on cite comme exemple l'un des polymères les plus utilisés dans notre vie quotidienne qui est le polyéthylène PE qui existe en haute densité noté PEHD et en basse densité noté PEBD.

Dans le tableau I.1 ci-dessous, on trouve une comparaison entre le PEHD et le PEBD :

Tableau I.1 : Comparaison entre le PEHD et le PEBD

	PEHD	PEBD
Structure moléculaire	Structure linéaire	Structure ramifiée (branchée)
Caractéristiques	Rigide	Souple
Taux de cristallinité (%)	80	65

On voit aussi dans le tableau I.2 une comparaison entre les densités de quelques polymères.

Tableau I.2 : Densités de quelques polymères.

	Polypropylène e*	Polypropylène e**	Polyéthylène HD (PEHD)	Polystyrène (PS)	Chlorure de polyvinyle
Densité	0.866	0.90	0.95	1.05	1.40

*Atactique **Isostatique

B. Le degré de polymérisation DP et la masse molaire moyenne

Sachant que les polymères portent des chaînes de masses moléculaires différentes qui ont des différentes longueurs, il est préférable de les caractériser par leurs degrés de polymérisation moyens en nombre DP et la masse molaire moyenne en nombre. Le degré de polymérisation moyen en nombre (DP) se calcule en divisant le nombre de motifs par le nombre de macromolécules. La masse molaire moyenne en nombre M_n se déduit à partir du DP et est égale au produit de la masse du motif élémentaire M_0 et le DP. Généralement, des DP importants sont souhaités pour synthétiser des polymères avec de meilleures propriétés mécaniques. [4]

C. Cristallinité des polymères et Indice de cristallinité

Quand la structure d'un polymère est bien ordonnée le polymère est dit cristallin, cette dernière reflète la cohérence et la répétition d'arrangement des molécules, par contre, quand les atomes et les molécules ne sont pas arrangés de façon bien ordonnée le polymère est dit amorphe.

Il est à noter qu'il n'existe pas un polymère 100% cristallin, on parle donc de la semi cristallinité, et sera plus correct d'attribuer un degré de cristallinité à chaque polymère, ce dernier qu'est une propriété inhérente de chaque matériau mais qui peut être contrôlé par des moyens de synthèse et d'élaboration [7]. Le degré de cristallinité varie de 0% dans le cas d'un polymère amorphe à environ 90% pour des polymères d'une cristallinité importante [8], on cite parmi les polymères cristallins le polyéthylène PE qu'est cristallin à basse densité (LDPE) mais qui gagne plus de cristallinité en haute densité (HDPE)

Le degré de cristallinité d'un polymère s'exprime en pourcentage et se calcule à travers un rapport de densités des zones cristallins et les zones amorphes dans la structure d'un polymère [8], on peut voir dans la **figure I.4** (ci-dessous) les différentes zones représentant la cristallinité et l'état amorphe du polyéthylène:

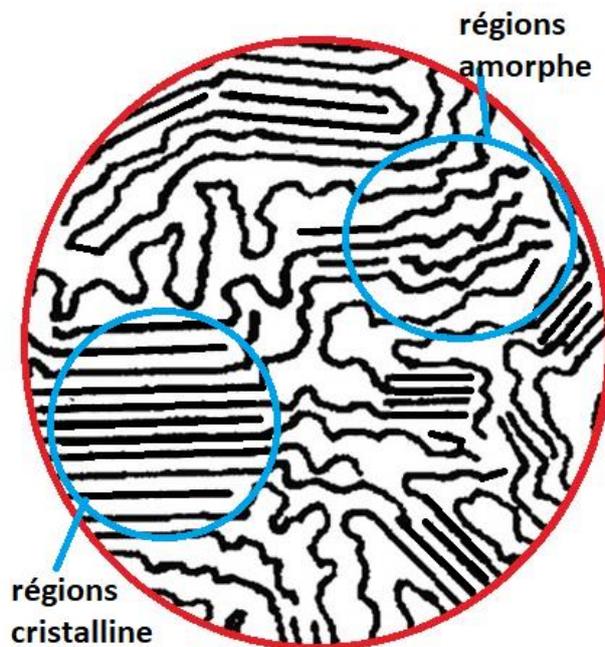


Figure I.4 : Représentation schématique modifiée de la structure polyéthylène selon le modèle de Bryant [9]

Le degré de cristallinité peut être calculé en suivant la formule suivante [8]:

$$\% \text{Crystallinity} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

ρ_c = density of the completely crystalline polymer,

ρ_a = density of the completely amorphous polymer,

ρ_s = density of the sample.

I.1.5.2 Propriétés mécaniques

Afin de comprendre les différents comportements mécaniques des polymères, il est utile de considérer leur comportement viscoélastique, sachant qu'un polymère peut être constitué d'un mélange de sous-composants visqueux et élastiques, en appliquant une contrainte sur le matériau, ce dernier se comporte mécaniquement selon la balance de ces composants viscoélastiques, et ainsi, leurs propriétés mécaniques sont déterminées, dans ce qui suit, certaines propriétés mécaniques des polymères sont présentées [10].

A. Résistance à la rupture

Cette propriété des polymères autrement dite "la résistance à la rupture", peut être mesurée par des essais de traction en appliquant une charge qui augmente progressivement sur une éprouvette, cette dernière se défaille une fois le point de résistance à la rupture est atteint.

B. Résistance à la flexion

Les essais de flexion permettent eux aussi la mesure de la résistance à la rupture. Dans le mode d'essai de flexion à trois points (**figure I.5**), une éprouvette est maintenue des deux extrémités et une force croissante est appliquée sur le centre de la barrette jusqu'à la rupture du matériau.

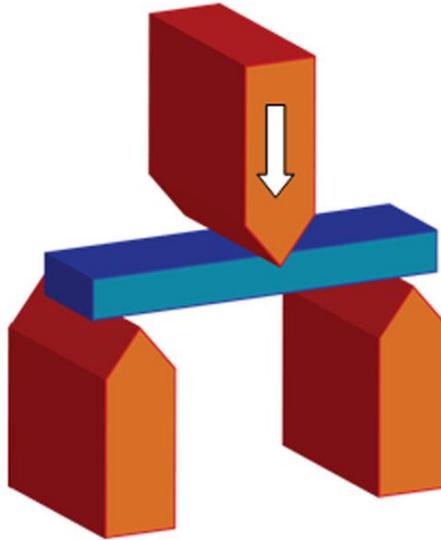


Figure I.5 : Schéma d'essais de flexion

C. L'allongement à la rupture.

Cette propriété indique la déformation maximale qu'un matériau peut atteindre lorsqu'il est sollicité en traction, ceci montre à quel pourcentage un matériau peut s'allonger avant de rompre. L'allongement à la rupture est connu aussi sous le nom allongement pour cent et est noté A%.

D. Module d'élasticité

Connu aussi sous le nom de module de Young, le module d'élasticité donne une idée efficace sur la rigidité du matériau, et représente le rapport de la contrainte à la déformation dans la plage de linéarité.

I.1.5.3 Propriétés thermiques

A. La transition vitreuse T_g et la fusion

La transition vitreuse est caractérisée par une température ou une plage de température à travers laquelle le polymère amorphe ou la région amorphe du polymère passe d'un état vitreux (rigide ou solide) à l'état caoutchouteux, généralement la température de transition vitreuse est notée T_v et T_g et s'explique par le fait qu'en augmentant la température, les molécules de la région amorphe du polymère gagnent plus de mobilité, et ça dépend fortement de la facilité du mouvement des chaînes polymériques, donc plus les chaînes peuvent bouger facilement dans l'état vitreux, plus le matériau rentre dans l'état caoutchouteux à des températures basses [11]

Par contre, quand il s'agit de la région à structure cristalline dans le polymère, on parle de la température de fusion T_f et non pas de la température de transition vitreuse T_g , des valeurs approximatives de la T_g de certains polymères sont montrées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : la température de transition vitreuse de quelques polymères [11]

Polymères	T_v (°C)
Polyéthylène haute densité	-90
Polypropylène Atactique	-18
Polyacétate de vinyle	+28
Nylon 6,6	+57
Polychlorure de vinyle (PVC)	+87
Polycarbonate	+150

I.2 Les polymères

I.2.1 la résine polyester insaturée

Les résines polyester insaturées (RPIs) sont des copolymères synthétiques dont leur réticulation donne des matériaux thermodurcissables. Leur faible cout de production, leur manipulation facile et leur propriété mécanique et chimiques intéressantes font de ces matériaux très attractifs dans le domaine de l'industrie surtout dans la fabrication des composites [12].

I.2.1.1 Composition des résines polyester insaturée (RPI)

Les résines RPIs sont constituées d'un pré-polymère de type polyester insaturé et qui sert à un agent de réticulation, ce dernier est dissout dans un solvant organique jouant un double rôle de diluant et qui va participer ensuite dans le processus de réticulation [13].

Le pré-polymère est synthétisé en deux étapes, d'abord, en préparant un monoester, généralement en faisant réagir un anhydride maléique avec du glycol, une fois le monoester est formé, ce dernier subit une réaction de polycondensation qui produit le pré-polymère et qui est caractérisé par sa grand viscosité, d'où la nécessité de le dissoudre dans un solvant (généralement le styrène) pour faciliter sa manipulation.

I.2.1.2 Types des résines de polyester insaturées (RPI)

Plusieurs types de RPIs existent, mais les plus utilisées sont la RPI orthophtalique et la RPI isophtalique, et ça dépend des réactifs utilisés dans la préparation du monoester. Il

existe également des RPIs purement maléiques et les résines vinyle ester [12]. Dans la **figure I.6** on peut voir les réactifs les plus utilisés dans la synthèse de la RPI.

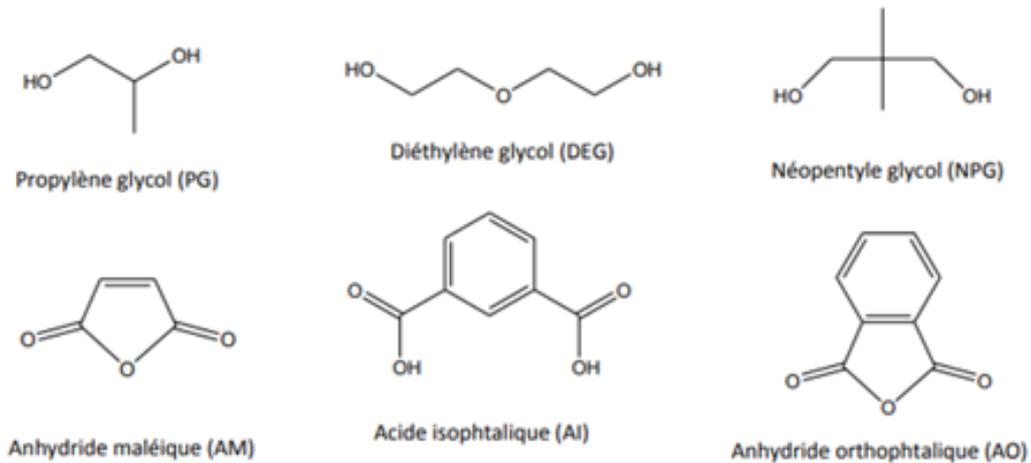


Figure I.6 : Les glycols les plus utilisés dans la synthèse du pré-polymère RPI.

I.2.1.2 Mécanisme de réticulation des résines polyester insaturées

Tout d'abord, la réaction de réticulation a besoin d'un amorceur pour l'initier, généralement le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP) est utilisé en présence d'octoate de cobalt comme catalyseur, ensuite, une fois la réticulation commence, la formation de trois liaisons chimiques est possible, les liaisons se forment entre polyester-polyester, polyester-styrène et même entre styrène-styrène. Dans le processus de réticulation, le centre actif peut réagir et former une liaison intermoléculaire, mais aussi il peut former une liaison intramoléculaire et causer une cyclisation de la chaîne en croissance [14]. Pendant la réticulation la viscosité continue à augmenter jusqu'à l'arrivée à un point de gélification du mélange (point de gel) et à partir de ce point de gel, la température continue à augmenter d'une façon remarquable jusqu'à ce qu'elle atteigne un maximum dit la température du peak exothermique [15].

I.2.2 la résine époxy

Les résines époxydes (RE) sont amplement utilisées dans l'industrie et ce pour leurs bonnes propriétés mécanique et chimiques, les RE subissent une réticulation une fois en contact avec un durcisseur en donnant un matériau thermodurcissable avec des propriétés particulières.

I.2.2.1 Composition des résines époxydes

La résine époxyde est constituée de minimum un pré-polymère, qui doit porter au moins deux fonctions époxydes comme dans la **figure I.7** ou d'un cycle oxiranne, et ainsi le pré-polymère est dit bi fonctionnel ou multifonctionnel et ce selon le nombre des groupes époxydes portés dans sa structure.

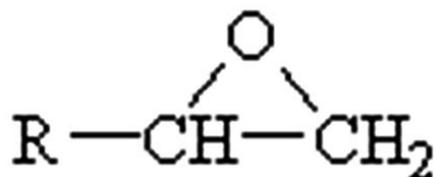


Figure I.7 : Structure du groupe chimique époxyde.

I.2.2.2 Types des résines époxydes

On peut trouver plusieurs types de RE, tel la RE novolaque, connue par sa très haute résistance aux milieux chimiques agressifs, la RE à base d'amines aromatiques et la RE bisphénol A comme le DGEBA.

I.2.2.3 Mécanisme de réticulation des résines époxydes (RE)

Comme dans le cas de la résine RPI, les RE ont besoins d'un durcisseur pour que la réticulation commence pour former un réseau tridimensionnel, les liaisons commencent à se former en inter et en intramoléculaire. Les durcisseurs les plus utilisés sont le dicyandiamide DDA et le diaminodiphénylsulfone DDS dont la structure est représentée dans la **figure I.8**.

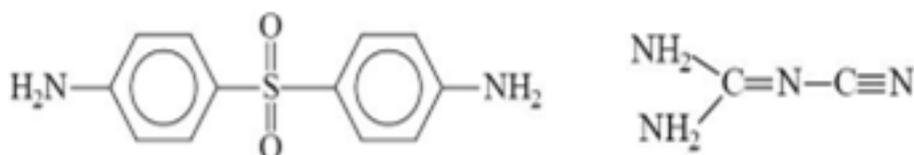


Figure I.8 : Structure de DDS (à gauche) et DDA (à droite).

I.2.3 Le polychlorure de vinyle (PVC)

Le PVC est un polymère thermoplastique atactique amorphe largement utilisé dans la vie quotidienne (structure dans la **figure I.9**), naturellement le PVC est rigide, mais une fois plastifié il devient souple, sa masse volumique est 1.40 g/cm^3

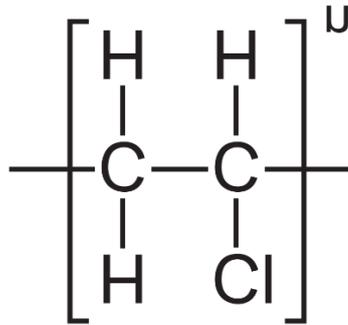


Figure I.9 : Structure du polychlorure de vinyle.

Bien que généralement les polymères atactiques soient entièrement amorphes, la cristallinité dans la structure du PVC rigide peut atteindre 10% dans certains cas, cette cristallinité du PVC est expliquée par la présence de courtes unités syndiotactiques dans sa structure, il a été prouvé dans des études antérieures que l'ajout du plastifiant n'influence pas la cristallinité du PVC car ce dernier solvate les segments amorphes uniquement [16, 17]

Le **Tableau I.4** résume les propriétés du PVC rigide et le PVC plastifié, dit aussi PVC souple.

Tableau I.4 : Quelques propriétés du PVC souple et le PVC rigide. [18]

Polymères	PVC rigide	PVC plastifié
Résistance à la rupture (MPa)	45 à 55	10 à 20
Module de Young (MPa)	2400 à 4000	1 à 1800
Module de flexion (MPa)	2100 à 3500	1 à 1800
Allongement à la rupture (%)	25 à 80	100 à 400
Transition vitreuse (°C)	60 à 100	-5 à 20
Fusion (°C)	170 à 180	170 à 180

Le PVC rigide est très connu par sa résistance à la corrosion ainsi que par sa bonne résistance chimique qui est moins bonne avec le PVC plastifié, mais cette dernière dépend amplement du taux du plastifiant utilisé, le PVC rigide et le PVC souple n'est pas compatible avec la majorité des solvants organiques [18].

Les propriétés électriques du PVC attirent beaucoup d'attention et sont énormément étudiées, ces dernières qui ne dépendent pas uniquement de la structure chimique du PVC mais dépendent aussi de sa masse moléculaire moyenne qui est donnée par la valeur k. Dans son état pur, le PVC possède une conductivité électrique de $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$. [19]

Référence

- [1] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (gold book), ed. R.T. Park. Vol. 2.3.3. 2014: IUPAC. 1622.
- [2] Qin, Y., 5 - Applications of advanced technologies in the development of functional medical textile materials, in Medical Textile Materials, Y. Qin, Editor. 2016, Woodhead Publishing. p. 55-70. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100618-4.00005-4>.
- [3] Babooram, K., Chapter 1 - Brief overview of polymer science, in Polymer Science and Nanotechnology, R. Narain, Editor. 2020, Elsevier. p. 3-12. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00001-7>.
- [4] Shrivastava, A., 2 - Polymerization, in Introduction to Plastics Engineering, A. Shrivastava, Editor. 2018, William Andrew Publishing. p. 17-48. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00002-2>.
- [5] Penczek, S., (2002) Terminology of kinetics, thermodynamics, and mechanisms of polymerization. **40**(11): p. 1665-1676. DOI: <https://doi.org/10.1002/pola.10228>.
- [6] Penczek, S. and J.B. Pretula, 3.02 - Fundamental Aspects of Chain Polymerization, in Polymer Science: A Comprehensive Reference, K. Matyjaszewski and M. Möller, Editors. 2012, Elsevier: Amsterdam. p. 3-38. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00061-3>.
- [7] Argon, A., Structure of solid polymers, in The Physics of Deformation and Fracture of Polymers. 2013, Cambridge University Press: Cambridge. p. 40-76. DOI: DOI: 10.1017/CBO9781139033046.004.
- [8] Balani, K., V. Verma, A. Agarwal, and R. Narayan, Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers, in Biosurfaces, I. John Wiley & Sons, Editor. 2014. p. 329-344. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118950623.app1>.
- [9] Bryant, W.M.D., (1947) Polythene fine structure. **2**(6): p. 547-564. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1947.120020601>.
- [10] Peacock, A.J.C.A.R., (2006) Polymer chemistry : properties and applications.
- [11] Kantesh, B., V. Vivek, A. Arvind, and N. Roger, Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers, in Biosurfaces. 2014. p. 329-344. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118950623.app1>.
- [12] Athawale, A.A. and J.A. Pandit, Chapter 1 - Unsaturated Polyester Resins, Blends, Interpenetrating Polymer Networks, Composites, and Nanocomposites: State of the Art and New Challenges, in Unsaturated Polyester Resins, S. Thomas, M. Hosur, and C.J. Chirayil, Editors. 2019, Elsevier. p. 1-42. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00001-6>.
- [13] Dhakal, H.N. and S.O. Ismail, Chapter 8 - Unsaturated Polyester Resins: Blends, Interpenetrating Polymer Networks, Composites, and Nanocomposites, in Unsaturated Polyester Resins, S. Thomas, M. Hosur, and C.J. Chirayil, Editors. 2019, Elsevier. p. 181-198. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00008-9>.
- [14] Pascault, J.-P., H. Sautereau, J. Verdu, and R.J.J. Williams, Thermosetting Polymers. 2002.
- [15] Jones, F.R., Chapter 26 - Unsaturated Polyester Resins, in Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition), M. Gilbert, Editor. 2017, Butterworth-Heinemann. p. 743-772. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00026-8>.
- [16] Gilbert, M., (1994) Crystallinity in Poly(vinyl Chloride). Journal of Macromolecular Science, Part C, **34**(1): p. 77-135. DOI: 10.1080/15321799408009633.
- [17] Tabb, D.L. and J.L. Koenig, (1975) Fourier Transform Infrared Study of Plasticized and Unplasticized Poly(vinyl chloride). Macromolecules, **8**(6): p. 929-934. DOI: 10.1021/ma60048a043.

- [18] Sastri, V.R., Chapter 6 - Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, and Polystyrene, in *Plastics in Medical Devices*, V.R. Sastri, Editor. 2010, William Andrew Publishing: Boston. p. 73-119. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2027-6.10006-6>.
- [19] Bahgat, A.A., S.M. Sayyah, and H.S. Shalabi, Electrical Properties of Pure PVC, in *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials: Emerging Technologies and Business Opportunities*, P.N. Prasad, et al., Editors. 1998, Springer US: Boston, MA. p. 421-428. DOI: 10.1007/978-1-4899-0112-5_37.

CHAPITRE II

GENERALITE SUR LES

FIBRES NATURELLES,

LE TRAITEMENT DE

SURFACE, ET LES FIBRES

UTILISEES

Chapitre II: Généralités sur les fibres naturelles, les fibres utilisées	23
II.1. Généralités sur les fibres naturelles	23
II.1.1 Introduction.....	23
II.1.2 Classification des fibres naturelles	23
II.1.3 Composition de la fibre naturelle	24
II.1.3.1 La cellulose.....	24
II.1.3.2 L'hémicellulose	27
II.1.3.3 La lignine	27
II.2 Modification chimique des fibres naturelles	28
II.2.1 Mercerisation.....	29
II.2.2 Silanisation.....	30
3- Les fibres naturelles utilisées	32
II.3.1 Fibre de feuilles de palmier dattier (DPLF)	32
II.3.1.1 Composition chimique des folioles DPLF.....	33
II.3.2 Fibre des noix d'olive	34
II.3.2.1 Composition chimique des noix d'olive	34
II.3.3 Les écorces d'orange	35
II.3.4 Les cosses de petits pois.....	36
II.3.4 Le marc du café	36
II.3.4 L'écorce de banane.....	37
Référence	38

Chapitre II: Généralités sur les fibres naturelles, les fibres utilisées

II.1. Généralités sur les fibres naturelles

II.1.1 Introduction

Comme son nom l'indique, une fibre est dite naturelle si elle provient d'une source naturelle, animale ou végétale. La fibre naturelle gagne de plus en plus de l'importance et de l'intérêt des chercheurs dans tous les domaines, et ce pour des causes de durabilité, contrairement à la fibre synthétique qui représente des problèmes de durabilité tel la fibre de carbone et la fibre de verre. La production mondiale des fibres naturelles d'origine végétale est à l'échelle de dizaine de milliers de tonnes par an, on cite la fibre du Bambou avec 30 millions de tonnes par an, la fibre de jute avec 2.3 millions de tonnes par an, et la fibre de Kéna qui ressemble au Jute avec environ 1 million de tonne par an [1].

II.1.2 Classification des fibres naturelles

Les fibres naturelles peuvent être classées selon leurs sources animales ou végétales, et puisque on s'intéresse à la fibre végétale dans cette étude et comme la **figure II.1** le montre, la classe des fibres végétales a des sous-classes, la fibre de bois et la fibre agricole, cette dernière porte aussi des sous classes qui dépendent de la source exacte de récolte. Les fibres végétales peuvent être primaires ou secondaires, cette catégorisation prend en considération le but de culture du végétale, ainsi, la fibre issue d'un végétale cultivé uniquement pour ce but est dite primaire, et elle est secondaire quand elle représente un sous-produit d'une culture végétale [1].

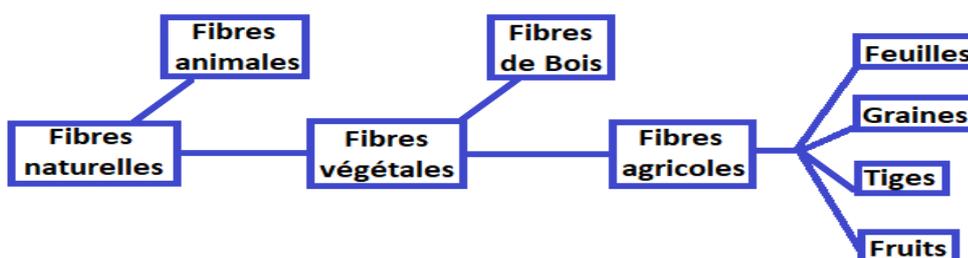


Figure II.1 : Classes et sous-classes des fibres naturelles.

II.1.3 Composition de la fibre naturelle

La cellulose représente la partie majoritaire des composants des fibres naturelles, avec l'hémicellulose et la lignine, est ainsi la fibre naturelle est dite une fibre lignocellulosique, on peut trouver aussi d'autres constituants mais avec des teneurs moins importantes, telle la pectine et la cire [2]. Les différents composants de la fibre naturelle vont être discutés plus loin dans ce chapitre.

La teneur des différents constituants diffère d'une fibre naturelle à une autre, mais on peut trouver des différences plus ou moins importantes dans des fibres naturelles de même type, cette différence est due aux conditions climatiques d'un endroit à un autre, la saison de récolte, le temps de stockage, l'exposition au soleil et bien d'autres facteurs. La combinaison des différentes teneurs de chaque constituant, l'interaction entre les composants ainsi que leurs arrangements structurels définissent l'ensemble des propriétés d'une fibre à une autre [2].

Dans le tableau II.1 on peut voir la composition de certaines fibres naturelles les plus utilisées comme renfort dans les composites à matrice polymère.

Tableau II.1 : Composition de certaines fibres naturelles utilisées comme renforts.

	Bambou [3]	Bagasse [4]	Coir [2]	Jute [3]	Sisal [5]	Hemp [2]
Cellulose	73.83	≈50	46	68.39	65.8	81
Hémicellulose	12.49	≈25	0.3	13.53	12.0	20
Lignine	10.15	≈25	45	13.30	9.9	4
Pectine	0.37	-	4	1.72	0.8	0.9
Extrait aqueux	3.16	-	-	3.06	-	-

II.1.3.1 La cellulose

La cellulose est une molécule qui appartient à la famille des glucides et représente la molécule la plus abondante sur terre car elle rentre dans la constitution de la paroi cellulaire de plusieurs cellules végétales, ce polysaccharide est constitué d'une chaîne linéaire dont la structure chimique est schématisée dans la **figure II.2**, et quand plusieurs chaînes sont assemblées ces dernières constituent une microfibrille de cellulose ayant un diamètre moyen entre 3 et 6 nanomètre, sachant que le diamètre dépend du nombre de chaînes de cellulose qui forme la microfibrille et qui peuvent atteindre 36 chaînes [6]. De même, un agencement de 6 microfibrilles forme une macrofibrille et une fibre de cellulose se forme

une fois plusieurs macrofibrilles sont associées, La **figure II.3** montre la morphologie hiérarchique d'une fibre de cellulose végétale [7].

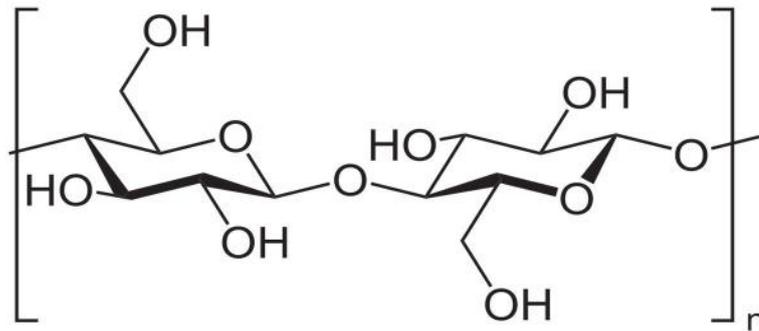


Figure II.2 : Structure d'une molécule de la cellulose.

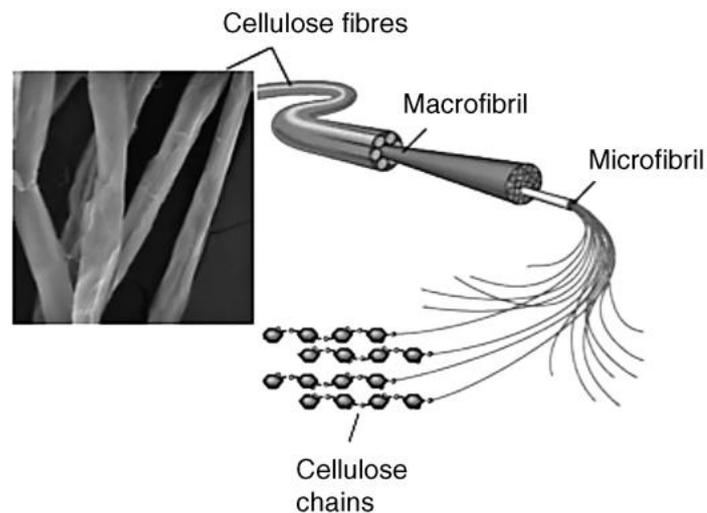


Figure II.3 : Morphologie hiérarchique d'une fibre de cellulose végétale.

La cristallinité ainsi que le taux de cristallinité ont été discutés dans le chapitre premier, de même, la fibre cellulosique est constituée de zones cristallines et d'autres zones non-cristallines dites zones amorphes, cet arrangement est schématisé dans la **figure II.4** qu'est une reproduction avec position modifiée [7]. Aussi, il est d'une très grande importance de ne pas voir la cristallinité de la cellulose comme un degré de cristallinité uniquement mais aussi de prendre en considération d'autres aspects liés à la cristallinité tel l'arrangement des atomes au sein de la structure cristalline, la taille et l'orientation des cristallites [8].

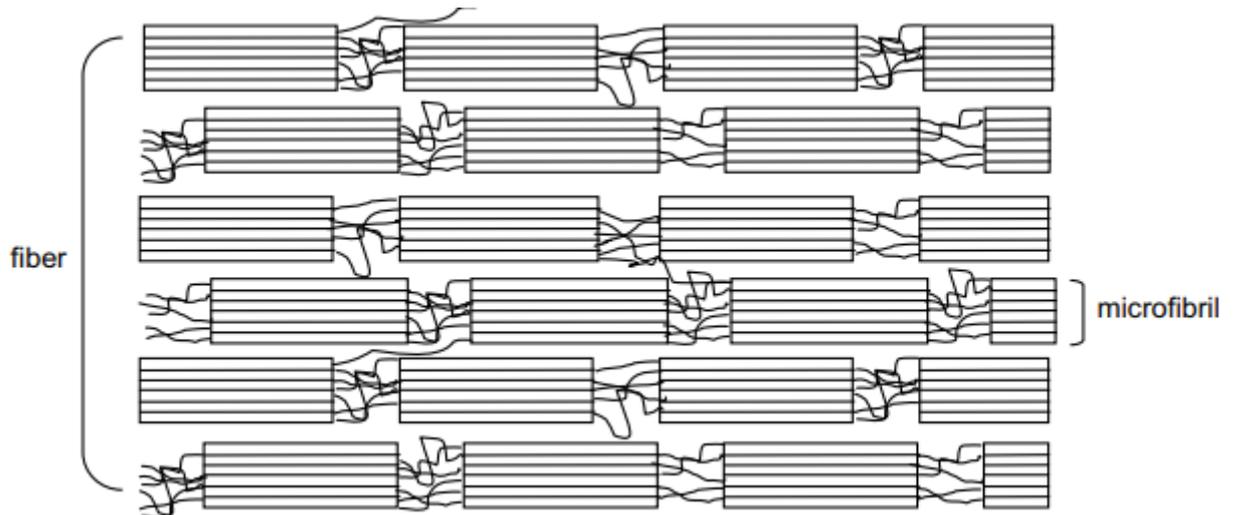


Figure II.4 : Vue schématique des assemblages de macromolécules de cellulose dans une fibre.

Les différentes chaînes de microfibrilles sont maintenues l'une à côté de l'autre grâce à des liaisons hydrogène avec l'oxygène des mêmes chaînes ou bien avec l'oxygène présent dans d'autres chaînes adjacentes, ce qui attribue une certaine résistance à la traction à la fibre cellulosique, il est à noter que les liaisons hydrogènes jouent un rôle très important au sein de la structure cellulosique car ils dictent la structure cristalline du cellulose et ils ont une contribution remarquable au module de Young de la fibre du cellulose [9]. La cellulose est très peu réactive chimiquement, et ce, malgré la présence de 3 groupements hydroxyles réactifs dans la structure de chaque monomère cellulosique, cette faible réactivité s'explique par le fait que les groupements hydroxyles sont difficilement accessibles vue la structure rigide et compact des microfibrilles cellulosiques assurée par la forte liaison hydrogène [10].

La cellulose native, c'est-à-dire qui existe naturellement est connue aussi sous le nom de la cellulose I, cette dernière peut subir une réaction de mercerisation et est convertie en cellulose II qui est connue par sa stabilité thermodynamique par rapport à la cellulose I [11], la cellulose II est thermodynamiquement plus stable grâce au changement dans la structure cristalline après mercerisation. Un autre type de cellulose dite la cellulose III peut être préparé en réagissant les deux premiers types de cellulose avec des amines et ce type de cellulose est amorphe et peut donner naissance à la cellulose IV si elle est réagie avec la glycérine à des températures élevées.

II.1.3.2 L'hémicellulose

Comme la cellulose, l'hémicellulose fait partie elle aussi des bio-polymères de la famille des glucides, et elle rentre également dans la constitution de la paroi cellulaire de plusieurs cellule végétales et sert à créer un pont entre les différents microfibrilles cellulosiques. Contrairement à la cellulose, qui résulte d'une polymérisation de monomères de glucides uniquement et qui donne une chaîne linéaire, de plusieurs monomères tel le xylose, le galactose, le rhamnose, le mannose et l'arabinose (structure de l'hémicellulose dans la **figure II.5**), et qui une fois polymérisées, ne donnent pas forcément une chaîne linéaire comme la cellulose, mais aussi des structures avec des degrés de ramification importants sont possibles [13].

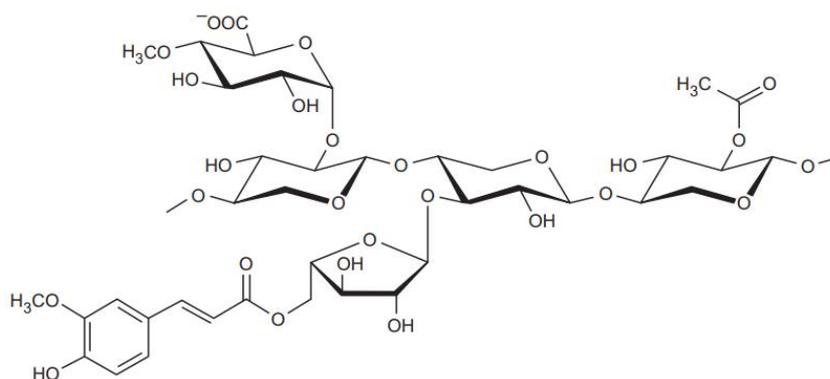


Figure II.5 : Structure de l'hémicellulose [14]

Plusieurs structure sont possibles de l'hémicellulose et ce selon l'origine du végétal, l'emplacement dans un végétal mais aussi les conditions climatiques, mais l'hémicellulose de la famille des xylanes représente la partie majoritaire des formes de l'hémicellulose (**figure II.5**), cette famille d'hémicellulose, est linéaire le plus souvent, peut être ramifiée occasionnellement et uniquement dans certaines conditions [14].

II.1.3.3 La lignine

Le nom lignine vient du mot latin *lignum* qui signifie bois, c'est un polymère phénolique naturel qu'on trouve généralement avec la cellulose et l'hémicellulose, qui d'ailleurs, elle représente la troisième molécule en termes d'abondance, et la première plus abondante molécule hors polysaccharides, sa structure partielle est schématisée dans la **figure II.6**. La lignine offre une certaine rigidité aux végétaux, rends le végétal moi hydrophile et même contribue à la protection du végétal des organismes vivants [15] [16]

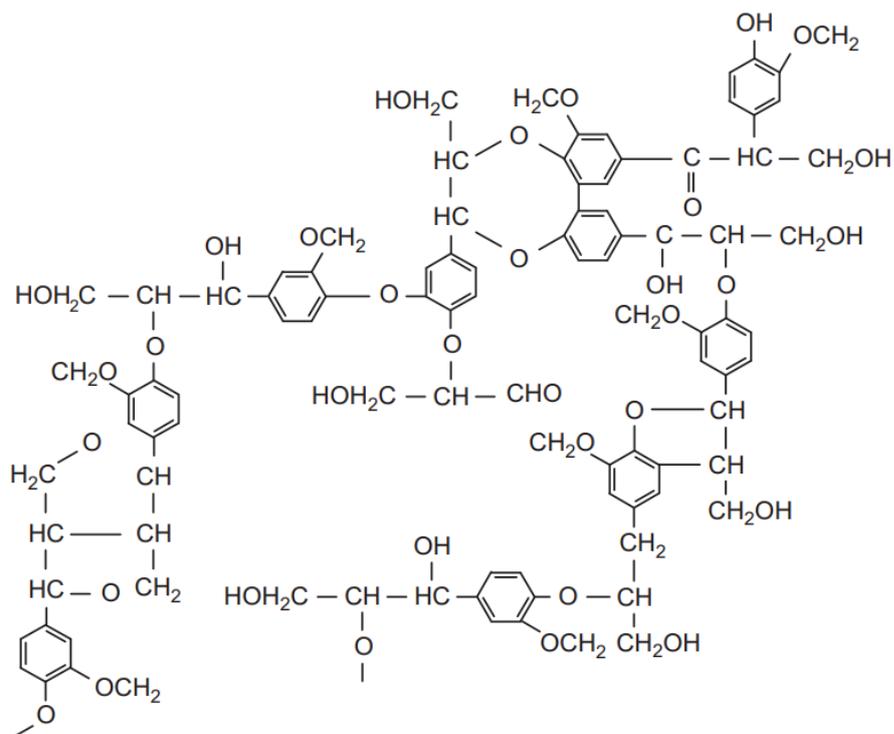


Figure II.6 : Structure partielle de la lignine.

La lignine est un produit de polymérisation de quelques composés photochimiques dits monolignols, les trois monolignols les plus courants sont l'alcool sinapilyque, l'alcool coniférylique et l'alcool *p*-coumarylique dont la structure est dans la **figure II.7** [16]. Il est à noter que la lignine est un composé amorphe et insoluble dans la plupart des solvants organiques mais soluble dans les solutions basiques à chaud, la lignine rend la fibre végétale rigide et joue le rôle d'un agent liant qui tient ensemble les différents constituants d'une fibre végétale [17].

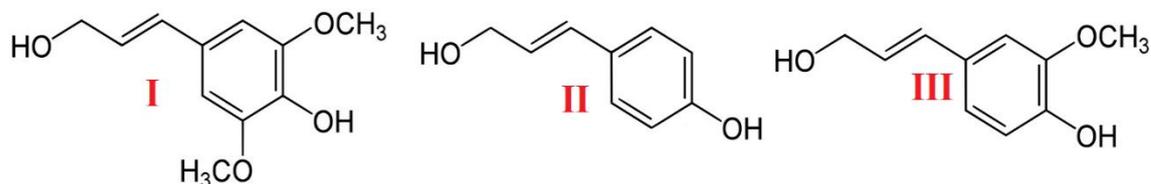


Figure II.7 : Structure de (I) L'alcool sinapilyque, (II) l'alcool *p*-coumarylique et (III) l'alcool coniférylique

II.2 Modification chimique des fibres naturelles

Comme la fibre naturelle est largement utilisée dans le renforcement des polymères pour la fabrication des composites, et à cause de la mauvaise compatibilité avec cette matrice, la modification de surface de la fibre naturelle a été amplement étudiée par différentes méthodes et techniques. Il existe des méthodes physiques de modification de fibre

tel le traitement plasma, le traitement par ultrason et l'activation de surfaces de fibre par rayonnement ultraviolet, de même, il existe des traitements chimiques de surface et ce par différentes techniques, on cite le traitement alcalin, le traitement par des composés silanes, l'acétylation, le traitement au permanganate et même avec des traitements biologiques [18]. on s'intéresse dans cette étude à des modifications de surface par des traitements chimiques qui servent d'un côté à changer la composition chimique de la fibre et d'un autre, de traiter sa surface afin de rendre meilleure l'adhésion avec la matrice étudiée [19].

II.2.1 Mercerisation

Le traitement de la surface de la fibre naturelle à la soude est connu aussi sous le nom de mercerisation, ce procédé sert à mettre la fibre en contact avec une solution alcaline pour pouvoir éliminer ou diminuer quelques impuretés qui dégradent la surface de la fibre, différentes concentrations et pour différents temps de contacts sont possibles. Il est prouvé que la mercerisation élimine l'hémicellulose, la pectine ainsi que la cire, et diminue le taux de la lignine, ce qui donne plus de taux de cristallinité à la fibre traitée et bien évidemment des qualités meilleures. L'élimination des impuretés de la surface de la fibre rend les groupements hydroxyles facilement accessibles par d'autres molécules de traitements de surface, comme dans le cas de la Silanisation (II.2.2) [20]. Le traitement par mercerisation permet aussi de donner une rugosité à la surface de la fibre ce qui améliore l'adhésion avec certaines matrices grâce à l'effet d'emboîtement [21].

La mercerisation avec une solution sodique forte, casse les liaisons hydrogènes et les interactions de Van-der-Waals entre les différentes chaînes cellulosiques de la cellulose I, et permet un réarrangement vers une structure cellulose II une fois l'agent alcalin neutralisé, donc le traitement par la soude à de fortes concentrations permet le changement de la structure cristalline de la cellulose I qui est une structure à arrangement de chaînes en parallèle, vers une cellulose II avec des chaînes antiparallèles [11].

Généralement la concentration de la solution alcaline varie entre 1% et 15% avec des temps de trempage de 45 secondes jusqu'à 24 heures, généralement le traitement à la soude améliore les propriétés mécaniques [22], comme dans l'étude de Ming et al, où la résistance à la traction a subi une amélioration de 35% après un traitement à la soude avec une concentration de 15% pendant 2h [23].

Le traitement de la fibre naturelle par NaOH a été étudié dans plusieurs travaux de recherches par la technique FTIR (figure II.8). Il a été rapporté que le traitement par NaOH fait disparaître la bande d'absorption vers 1740 cm^{-1} dans la fibre de chanvre traitée par NaOH, ce qui indique l'élimination de la pectine, ainsi que la diminution considérable du taux de l'hémicellulose et la lignine, il est prouvé aussi que le nombre des groupes hydroxyles augmente sur la surface de la fibre de chanvre après mercerisation [24].

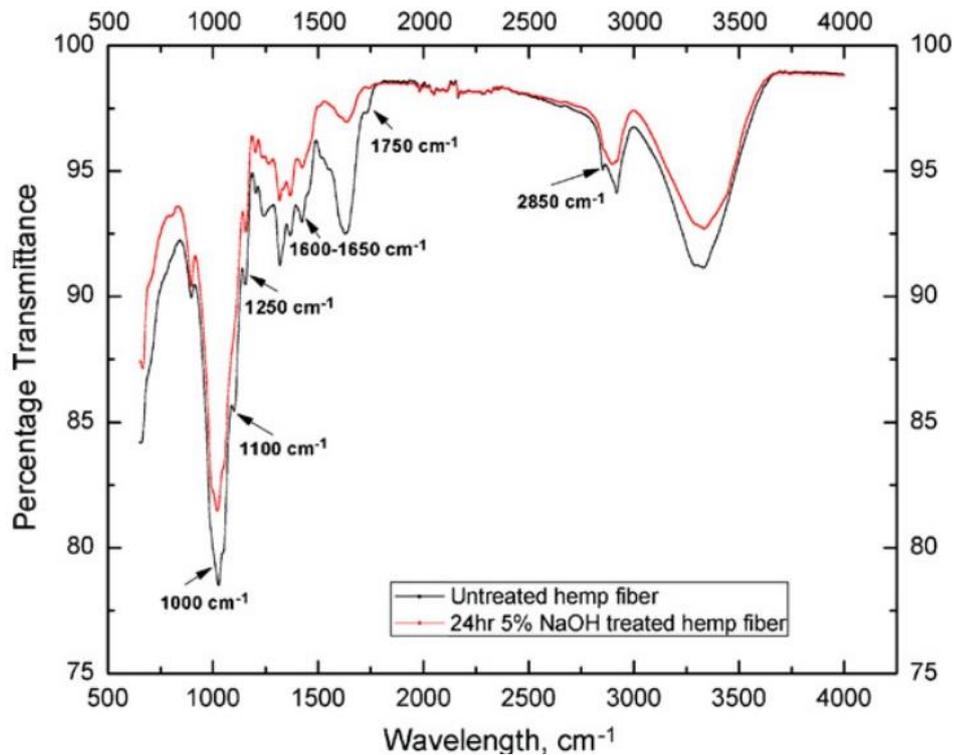


Figure II.8 : Spectre FTIR de la fibre de chanvre traitée et non traitée [24].

II.2.2 Silanisation

Les organosilanes –appelés à défaut silane- sont employés dans la modification de la surface de fibres grâce à leurs rôles comme agents de couplage, assurant par ce fait –si proprement choisis et appliqués- une meilleure adhérence entre la surface de matrices polymériques et la surface de la fibre naturelle.

En utilisant les organosilanes comme agents de couplage entre les polymères organiques et la fibre naturelle, le choix de l'organosilane est un paramètre important, que ce soit avec les matrices thermodurcissables (là où l'attachement se fait par une liaison chimique entre l'organosilane et le polymère thermodurcissable), ou bien avec des polymères thermoplastiques (par une inter-diffusion du polymère thermoplastique dans les couches siloxanes) [25]

La molécule de l'organosilane doit avoir deux fonctions afin de jouer le rôle de pont entre les deux surfaces, et les groupements hydrolysables sont généralement des alcoyles ou des halogènes (**figure II.9**)

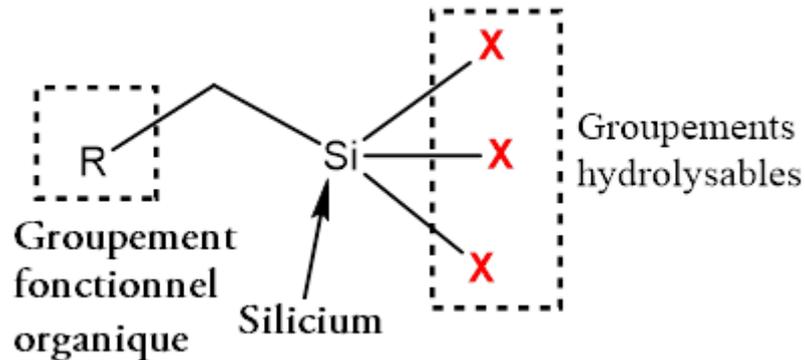


Figure II.9 : Structure d'une molécule trialkoxysilane typique.

Les trialkoxysilanes sont privilégiés par rapport aux mono et dialcoxysilanes, car en s'hydrolysant, ces derniers forment des mono et des di-silanols qui ont une constante d'équilibre moins favorable vers la liaison avec les substrats par rapport aux tri-silanols (réaction d'hydrolyse dans la **figure II.10**) [25]

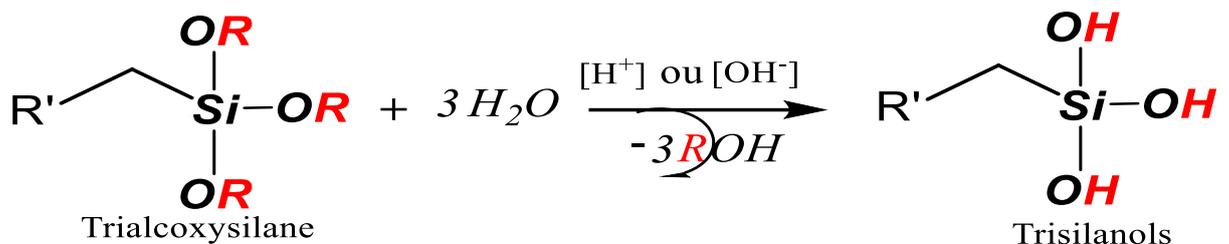


Figure II.10 : Réaction d'hydrolyse d'un trialkoxysilane.

- **Mécanisme d'action des organosilanes**

Généralement les organosilanes agissent d'un côté sur la fibre en réduisant le nombre de groupements hydroxyles en donnant à une meilleure interface [26].

Les silanols ont une affinité les uns aux autres pour former des liaisons -Si-O-Si- ainsi qu'une affinité aux groupes hydroxyles de la fibre en formant des liaisons hydrogène.

L'hydrolyse de plusieurs organosilanes comme l'APS et le MPS produits des silanols qui commencent par former une monocouche sur la surface de la fibre, et avec la température, la condensation et l'adsorption des silanols continuent en formant des multicouches rigides de polysiloxanes, il est à noter que les polysiloxanes sont hydrophobes et très stable chimiquement et sont donc peu réactifs, l'hydrophobicité des polysiloxanes

s'explique par l'absence des groupes polaires dans la structures des polysiloxanes (figure II.11) [27].

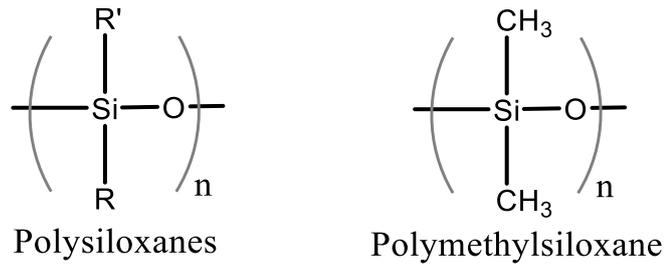


Figure II.11 : Structure des polysiloxanes et du polymethylsiloxane.

Cette réaction d'hydrolyse se produit quand les conditions sont favorables (notamment le pH) et les silanols formés se condensent ensuite en formant des siloxanes, il est à noter que la condensation des silanols est lente quelles que soient les conditions, or la vitesse d'hydrolyse des trialkoxysilanes dépendent de la longueur de la chaîne portée par le Si devenant de plus en plus lente avec la longueur de la chaîne croissante à cause de l'hydrophobicité qui s'accroît avec. [28]

3- Les fibres naturelles utilisées

Dans le présent travail, différentes fibres naturelles ont été utilisées comme renfort dans la préparation de quelques composites à matrice polymère.

II.3.1 Fibre de feuilles de palmier dattier (DPLF)

Le palmier dattier est un arbre de type palmier (Acéracée) c'est un monocotylédones du genre Phoenix et l'espèce dactylifera (*Phoenix dactylifera* L.), il est amplement cultivé dans le Sahara Algérien pour son fruit dit datte, considéré comme troisième fruit tropical au monde après l'ananas et le citron et ainsi la production de ce fruit est importante, prenant la production de l'Egypte qui s'élève à 1352950 tonnes/an et l'Algérie avec 1078300 tonnes/an, le palmier dattier est cultivé aussi pour bien d'autres sous-produits tel la farine de dattes, jus de datte, confiture, la sève du stipe dite Legmi, vinaigre et alcool, il joue un rôle important et rends plusieurs formes de vie possibles dans un environnement aride et c'est sous ce palmier dattier que fleurisse toute une culture oasienne ainsi que se développe plusieurs formes de vie animales [29].

La feuille du palmier dattier fait partie des déchets agricoles, elle est composée de plusieurs petites feuilles dites folioles qui sont rattachées à un rachis et c'est le pétiole qui

connecte le rachis à la tige principale du palmier, dans la **figure II.12** les différentes parties d'une feuille de palmier sont indiquées.

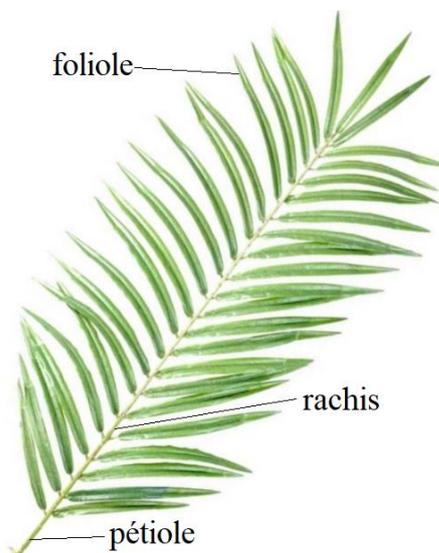


Figure II.12 : Feuille d'un palmier dattier.

Les feuilles de palmier sont considérées comme déchets et sont valorisées dans plusieurs domaines, dans le présent travail on ne s'intéresse qu'à la partie foliole des feuilles du palmier dattier [29].

II.3.1.1 Composition chimique des folioles DPLF

La fibre constituant les folioles du palmier dattier (*Phoenix dactylifera L.*) est une fibre lignocellulosique dont 60% à 75% on trouve l'holocellulose, et un taux élevé de la lignine avoisinant les 20% et bien d'autres constituants [30]. On s'intéresse dans cette étude à la composition chimique de cette fibre car ça détermine la qualité et les différentes propriétés des composites fabriqués, on voit dans le tableau II.2 la composition de la foliole et le rachis des feuilles du palmier dattier. La densité de la fibre des feuilles du palmier dattier a été mesurée en utilisant un pycnomètre à gaz et la valeur trouvée est égale à 1.233 g/cm³ [31].

Tableau II.2: Composition moyenne des différents constituants de la foliole et du rachis

	Cellulose	Hémicellulose	lignine	Cendre	extraits
Foliole [32]	40.21	12.8	32.2	10.54	4.25
Rachis [33]	38.26	28.17	22.53	5.96	5.08

Une étude précédente a montré que le taux de cristallinité de la fibre extraite des folioles du palmier dattier est environ 43.2%, et ce, après un pré traitement hydrothermal [34].

II.3.2 Fibre des noix d'olive

L'olivier est considéré comme l'un des premiers arbres plantés dans l'histoire de l'humanité, la croissance des plantations d'oliviers, l'industrialisation de l'agriculture et le processus d'extraction simple ont fait augmenter considérablement la production mondiale d'olives au cours des derniers temps. La consommation d'olives produit des sous-produits agricoles considérables, dont la gestion devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la production. La majeure partie de la production d'huile d'olive produit des déchets sous forme d'olivine et d'autres dérivés lignocellulosiques, il est estimé qu'en utilisant les technologies les plus modernes, une tonne d'olives donne 0,6 tonne de grignons d'olive, et comme la majorité des résidus sont lignocellulosiques et difficiles à séparer en raison de leur stabilité, la recherche a été orientée vers leur utilisation comme charges pour les composites à matrice polymère [35].

Le fruit de l'olive est composé d'une peau (épicarpe), d'une pulpe qui représente la partie majeure (mésocarpe) et d'un noyau (endocarpe) [35], le tout est schématisé dans la figure II.13.

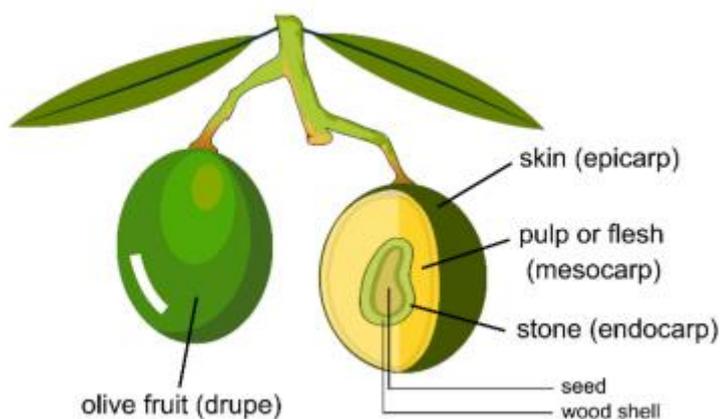


Figure II.13 : Coupe transversale d'un fruit d'olive. [35]

II.3.2.1 Composition chimique des noix d'olive

Le **tableau II.3** regroupe la composition chimique des noix d'olive publiés dans des travaux récents, le pourcentage en poids de la cellulose est toujours entre 27% et 32%, avec un taux important de la lignine qui atteint les 40% de la masse totale d'une noix d'olive. Il a été rapporté que la densité absolue de la poudre des noix d'olive est égale à 1.424 g/cm^3 ($\pm 0.009 \text{ g/cm}^3$) [36].

Tableau II.3 : Composition chimique des différents constituants des noix d'olive.

Composition en poids %					Référence
Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Extraits	Cendre	
29.9 ±1.1	28.1 ±1.7	29.8 ±2.4	6.0 ±0.3	0.7 ±0.0	[37]
31.9	21.9	26.5	-	-	[38]
27.14	32.18	40.38	-	-	[39]

II.3.3 Les écorces d'orange

La culture et la consommation des agrumes est une pratique assez ancienne et actuellement c'est en Amérique du Sud et autour de la méditerranée où se situent la majorité des pays producteurs d'oranges avec une production mondiale de 76 292.6 millier de tonnes (en 2019), ou la production des pays du nord-africains représente 94.6% de la production africaine (en 2019) [40], le **tableau II.4** montre quelques données concernant l'évolution de la culture des agrumes dans certains pays.

Tableau II.4 : Evolution de la culture des agrumes entre 2014 et 2019 dans quelques pays [40].

	Production en millier de tonne (kT)					
	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Brésil	19074.1	19213.5	19308.2	19834.7	19273.5	19652.8
Espagne	7043.4	5805.8	7085.8	6330.7	6776.3	6008.57
Égypte	4399.1	4646.5	4310.0	4390.1	4530.5	4632.7
Italie	2661.6	3120.9	2728.4	2791.7	2600.5	2864.97
Maroc	2 213.6	1 892.1	2 362.4	2 275.4	2 619.1	2 604.3
Algérie	1 270.9	1 342.0	1 203.3	1 344.4	1 477.5	1 593.5
Tunisie	326.4	370.5	342.0	348.9	356.4	393.3
Lybie	79.3	79.3	81.4	82.3	82.0	85.1

La composition chimique des écorces d'oranges est détaillée dans le **tableau II.5** :

Tableau II.5 : Composition chimique des écorces d'orange.

Composition en poids %					Référence
Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Extraits	Cendre	
69.096	5.433	19.801	-	0.052	[41]

Les sous-produits de traitement des oranges incluent les graines, la pulpe mais la partie majoritaire est les écorces, et ce du point de vue volume, mais aussi parce qu'il est estimé que les écorces représentent 20% du poids d'une orange, ceci a généré par exemple 15 million de tonnes de déchet d'écorces d'orange en 2018 seul [41].

L'un des domaines d'étude de valorisation des déchets d'écorces d'orange est de les introduire comme renfort dans les composite dont la matrice est polymère, ceci a été largement étudié dans des études antérieures [42] [43].

II.3.4 Les cosses de petits pois

Le petit pois (*Pisum sativum* L.) est un légume largement consommé, il désigne une variété de pois qu'est une graine verte enveloppée par des cosses et cueillie bien avant la maturité, les cosses de petits pois (péricarpe) font partie des biomasses lignocellulosiques et sont des sous-produits de petits pois qui finissent généralement à être considérées comme déchets, la **figure II.14** montre les graines et l'épicarpe des petits pois.

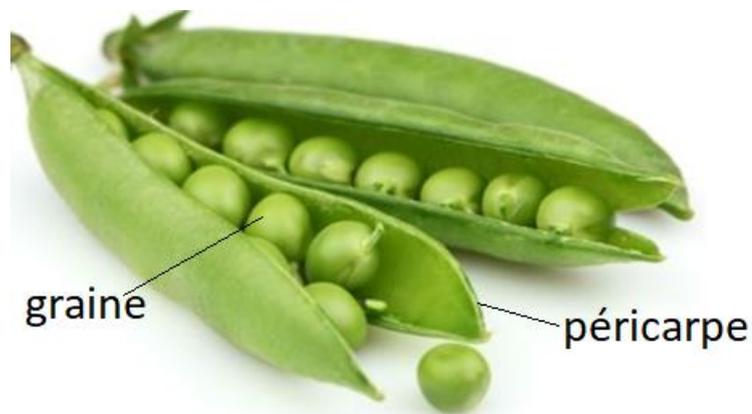


Figure II.14 : Graines et épicarpe (cosse) de petit pois.

La composition chimique des épicarpes de petits pois est détaillée dans le **tableau II.6** :

Tableau II.6 : Composition chimique des épicarpes de petits pois (cosses).

Composition en poids %				Référence
Holocellulose	Lignine	Extraits	Cendre	
61.35 ± 4.96	22.12 ± 3.18	-	4.80 ± 1.76	[44]

Une étude récente a montré que le taux de cristallinité de l'épicarpe de petit pois vaut 79%, ce qui fait de ce déchet une alternative très intéressante dans le domaine du renfort des polymères [45].

II.3.4 Le marc du café

La plus grande partie du café consommé dans le monde fait partie de l'espèce *Coffea arabica* L., il est considéré parmi les boissons les plus consommées au monde, avec une

production mondiale qui atteint 9822 kT, sachant que ce dernier est très riche en composés organiques tels la cellulose, la lignine, les acides gras et bien d'autres composés, ce qui pousse les chercheurs à le faire valoriser dans divers domaines, il a été estimé que l'utilisation d'une quantité de café génère un déchet avec une masse égale à 50% de sa masse initiale [46].

La composition chimique du marc de café est détaillée dans le **tableau II.7** :

Tableau II.7 : Composition chimique du marc de café.

Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Cendre	Extraits	Référence
12.4 ± 0.79	39.1 ± 1.94	23.9 ± 1.70	1.30 ± 0.1	-	[47]
10.8	28.4	10.72	1.80	14.27	[48]

Dans une étude précédente, la cellulose contenue dans le marc du café a été isolée, et identifiée comme une cellulose de type I avec un taux de cristallinité de 66.1% [48].

II.3.4 L'écorce de banane

La banane représente l'un des fruits les plus consommés dans le monde, la culture des bananiers est très connue dans les régions tropicales comme le Brésil, et les leader mondiaux de sa production sont l'Inde, la Chine et l'Indonésie avec une production mondiale qui dépasse les 104 million tonnes [49]. Comme la partie comestible d'une banane ne représente que 12% du poids total du fruit entier, la quantité du déchet est considérable et ainsi plusieurs études de valorisation des écorces de banane ont été faites [50] [51] [52].

La composition chimique des écorces de banane est détaillée dans le tableau II.8:

Tableau II.8 : Composition chimique des écorces de banane.

Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Cendre	Extraits	Référence
12.1	10.2	2.9	9.8	-	[50]
27.07± 0.15	19.71± 0.10	28.51± 0.08	0.41 ± 0.41	-	[53]

Une étude précédente a montré que le taux de cristallinité de la fibre des écorces de banane s'élève à 23.78%, et ce sans aucun traitement chimique ni modification de surface [53].

Référence

- [1] Kerni, L., S. Singh, A. Patnaik, and N. Kumar, (2020) A review on natural fiber reinforced composites. *Materials Today: Proceedings*, **28**: p. 1616-1621. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.851>.
- [2] Komuraiah, A., N.S. Kumar, and B.D. Prasad, (2014) Chemical Composition of Natural Fibers and its Influence on their Mechanical Properties. *Mechanics of Composite Materials*, **50**(3): p. 359-376. DOI: 10.1007/s11029-014-9422-2.
- [3] Li, L.-J., Y.-P. Wang, G. Wang, H.-T. Cheng, X.-J.J.J.o.F.B. Han, and Informatics, (2010) Evaluation of properties of natural bamboo fiber for application in summer textiles. **3**(2): p. 94-99.
- [4] Huang, Z., N. Wang, Y. Zhang, H. Hu, and Y. Luo, (2012) Effect of mechanical activation pretreatment on the properties of sugarcane bagasse/poly(vinyl chloride) composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **43**(1): p. 114-120. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.09.025>.
- [5] Barreto, A.C.H., M.A. Esmeraldo, D.S. Rosa, P.B.A. Fachine, and S.E. Mazzetto, (2010) Cardanol biocomposites reinforced with jute fiber: Microstructure, biodegradability, and mechanical properties. **31**(11): p. 1928-1937. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.20990>.
- [6] Xu, F., Chapter 2 - Structure, Ultrastructure, and Chemical Composition, in *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, R.-C. Sun, Editor. 2010, Elsevier: Amsterdam. p. 9-47. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53234-3.00002-X>.
- [7] Belgacem, M.N. and A. Gandini, Production, Chemistry and Properties of Cellulose-Based Materials, in *Biopolymers – New Materials for Sustainable Films and Coatings*. 2011. p. 151-178. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119994312.ch8>.
- [8] Ward, K., (1950) Crystallinity of Cellulose and Its Significance for the Fiber Properties. **20**(6): p. 363-372. DOI: 10.1177/004051755002000601.
- [9] Wohler, M., T. Bensefelt, L. Wågberg, I. Furó, L.A. Berglund, and J. Wohler, (2022) Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything. *Cellulose*, **29**(1): p. 1-23. DOI: 10.1007/s10570-021-04325-4.
- [10] Köpcke, V., Improvement on cellulose accessibility and reactivity of different wood pulps, in *Trita-CHE-Report*. 2008, KTH: Stockholm. p. 27.
- [11] Liu, C.-F. and R.-C. Sun, Chapter 5 - Cellulose, in *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, R.-C. Sun, Editor. 2010, Elsevier: Amsterdam. p. 131-167. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53234-3.00005-5>.
- [12] Nunes, R.C.R., 13 - Rubber nanocomposites with nanocellulose, in *Progress in Rubber Nanocomposites*, S. Thomas and H.J. Maria, Editors. 2017, Woodhead Publishing. p. 463-494. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00013-9>.
- [13] Brunner, G., Chapter 8 - Processing of Biomass with Hydrothermal and Supercritical Water, in *Supercritical Fluid Science and Technology*, G. Brunner, Editor. 2014, Elsevier. p. 395-509. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59413-6.00008-X>.
- [14] Machmudah, S., Wahyudiono, H. Kanda, and M. Goto, Chapter 3 - Hydrolysis of Biopolymers in Near-Critical and Subcritical Water, in *Water Extraction of Bioactive Compounds*, H. Dominguez González and M.J. González Muñoz, Editors. 2017, Elsevier. p. 69-107. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809380-1.00003-6>.
- [15] (!!! INVALID CITATION !!! {}).

- [16] Liu, Q., L. Luo, and L. Zheng, (2018) Lignins: Biosynthesis and Biological Functions in Plants. *Int J Mol Sci*, **19**(2): p. 335. DOI: [10.3390/ijms19020335](https://doi.org/10.3390/ijms19020335).
- [17] Patel, J.P. and P.H. Parsania, 3 - Characterization, testing, and reinforcing materials of biodegradable composites, in *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*, N.G. Shimpi, Editor. 2018, Woodhead Publishing. p. 55-79. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00003-1>.
- [18] Cruz, J. and R. Figueiro, (2016) Surface Modification of Natural Fibers: A Review. *Procedia Engineering*, **155**: p. 285-288. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.08.030>.
- [19] Ferreira, D.P., J. Cruz, and R. Figueiro, Chapter 1 - Surface modification of natural fibers in polymer composites, in *Green Composites for Automotive Applications*, G. Koronis and A. Silva, Editors. 2019, Woodhead Publishing. p. 3-41. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102177-4.00001-X>.
- [20] Khoathane, M.C., E.R. Sadiku, and C.S. Agwuncha, Surface Modification of Natural Fiber Composites and their Potential Applications, in *Surface Modification of Biopolymers*. 2015. p. 370-400. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119044901.ch14>.
- [21] Lu, N., S. Oza, and M.G. Tajabadi. Surface Modification of Natural Fibers for Reinforcement in Polymeric Composites. 2015.
- [22] Lakshmi Narayana, V. and L. Bhaskara Rao, (2021) A brief review on the effect of alkali treatment on mechanical properties of various natural fiber reinforced polymer composites. *Materials Today: Proceedings*, **44**: p. 1988-1994. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.117>.
- [23] Cai, M., H. Takagi, A.N. Nakagaito, Y. Li, and G.I.N. Waterhouse, (2016) Effect of alkali treatment on interfacial bonding in abaca fiber-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **90**: p. 589-597. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.08.025>.
- [24] Lu, N. and S. Oza, (2013) A comparative study of the mechanical properties of hemp fiber with virgin and recycled high density polyethylene matrix. *Composites Part B: Engineering*, **45**(1): p. 1651-1656. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.09.076>.
- [25] Pape, P.G., 29 - Adhesion Promoters: Silane Coupling Agents, in *Applied Plastics Engineering Handbook*, M. Kutz, Editor. 2011, William Andrew Publishing: Oxford. p. 503-517. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10029-7>.
- [26] Ali, A., et al., (2018) Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review. **47**(8): p. 2153-2183. DOI: [10.1177/1528083716654468](https://doi.org/10.1177/1528083716654468).
- [27] Xie, Y., C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, (2010) Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41**(7): p. 806-819. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.005>.
- [28] Plueddemann, E.P., Chemistry of Silane Coupling Agents, in *Silane Coupling Agents*, E.P. Plueddemann, Editor. 1982, Springer US: Boston, MA. p. 29-47. DOI: [10.1007/978-1-4899-0342-6_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0342-6_2).
- [29] Al-Oqla, F.M., O.Y. Allothman, M. Jawaid, S.M. Sapuan, and M.H. Es-Saheb, Processing and Properties of Date Palm Fibers and Its Composites, in *Biomass and Bioenergy: Processing and Properties*, K.R. Hakeem, M. Jawaid, and U. Rashid, Editors. 2014, Springer International Publishing: Cham. p. 1-25. DOI: [10.1007/978-3-319-07641-6_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-07641-6_1).

- [30] Ghori, W., N. Saba, M. Jawaid, and M. Asim, (2018) A review on date palm (Phoenix dactylifera) fibers and its polymer composites. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **368**: p. 012009. DOI: 10.1088/1757-899x/368/1/012009.
- [31] Mahdi, E., D.R.H. Ochoa, A. Vaziri, A. Dean, and M. Kucukvar, (2021) Khalasa date palm leaf fiber as a potential reinforcement for polymeric composite materials. Composite Structures, **265**: p. 113501. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113501>.
- [32] Sbiai, A., A. Maazouz, E. Fleury, H. Souterneau, and H. Kaddami, (2010) SHORT DATE PALM TREE FIBERS / POLYEPOXY COMPOSITES PREPARED USING RTM PROCESS: EFFECT OF TEMPO MEDIATED OXIDATION OF THE FIBERS. 2010, **5**(2): p. 18 %J BioResources.
- [33] Mirmehdi, S.M., F. Zeinaly, and F. Dabbagh, (2014) Date palm wood flour as filler of linear low-density polyethylene. Composites Part B: Engineering, **56**: p. 137-141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.008>.
- [34] Fang, C., J.E. Schmidt, I. Cybulska, G.P. Brudecki, C.G. Frankær, and M.H. Thomsen, (2015) Hydrothermal Pretreatment of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Leaflets and Rachis to Enhance Enzymatic Digestibility and Bioethanol Potential. BioMed Research International, **2015**: p. 216454. DOI: 10.1155/2015/216454.
- [35] Valvez, S., A. Maceiras, P. Santos, and P.N.B. Reis, (2021) Olive Stones as Filler for Polymer-Based Composites: A Review. **14**(4): p. 845.
- [36] Koutsomitopoulou, A.F., J.C. Bénézet, A. Bergeret, and G.C. Papanicolaou, (2014) Preparation and characterization of olive pit powder as a filler to PLA-matrix biocomposites. Powder Technology, **255**: p. 10-16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.10.047>.
- [37] Cuevas, M., M. Saleh, J.F. García-Martín, and S. Sánchez, (2020) Acid and Enzymatic Fractionation of Olive Stones for Ethanol Production Using *Pachysolen tannophilus*. **8**(2): p. 195.
- [38] Fernández-Bolaños, J., B. Felizón, A. Heredia, R. Rodríguez, R. Guillén, and A. Jiménez, (2001) Steam-explosion of olive stones: hemicellulose solubilization and enhancement of enzymatic hydrolysis of cellulose. Bioresource Technology, **79**(1): p. 53-61. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00015-3).
- [39] Martín-Lara, M.A., F. Hernáinz, M. Calero, G. Blázquez, and G.J.B.E.J. Tenorio, (2009) Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. **44**: p. 151-159.
- [40] FAO, Citrus Fruit Fresh and Processed Statistical Bulletin 2020, in Citrus Fruit Statistical Compendium. 2021, FAO: Rome. p. 48.
- [41] Ayala, J.R., et al., (2021) Characterization of Orange Peel Waste and Valorization to Obtain Reducing Sugars. **26**(5): p. 1348.
- [42] Raghavendra, D.G., (2012) Fabrication and Study of Mechanical Properties of Orange PEEL Reinforced Polymer Composite. Caspian Journal of Applied Sciences Research, **1**.
- [43] Fehlberg, J., C.-L. Lee, L.M. Matuana, and E. Almenar, (2020) Orange peel waste from juicing as raw material for plastic composites intended for use in food packaging. **137**(26): p. 48841. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.48841>.
- [44] Verma, N.K., M.C. Bansal, and V.J.B. Kumar, (2011) PEA PEEL WASTE: A LIGNOCELLULOSIC WASTE AND ITS UTILITY IN CELLULASE PRODUCTION BY *Trichoderma reesei* UNDER SOLID STATE CULTIVATION. **6**: p. 1505-1519.

- [45] Kassab, Z., Y. Abdellaoui, M.H. Salim, and M. El Achaby, (2020) Cellulosic materials from pea (*Pisum Sativum*) and broad beans (*Vicia Faba*) pods agro-industrial residues. *Materials Letters*, **280**: p. 128539. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128539>.
- [46] Tsai, W.-T., S.-C. Liu, and C.-H. Hsieh, (2012) Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **93**: p. 63-67. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.09.010>.
- [47] Ballesteros, L.F., J.A. Teixeira, and S.I. Mussatto, (2014) Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology*, **7**(12): p. 3493-3503. DOI: 10.1007/s11947-014-1349-z.
- [48] Cruz-Lopes, L., I. Domingos, J. Ferreira, and B. Esteves, (2017) A New Way Of Using Spent Coffee Ground. *Agriculture & Food*, **Volume 5**.
- [49] Bello-Pérez, L.A., E. Agama-Acevedo, P. Osorio-Díaz, R.G. Utrilla-Coello, and F.J. García-Suárez, Chapter 22 - Banana and Mango Flours, in *Flour and Breads and their Fortification in Health and Disease Prevention*, V.R. Preedy, R.R. Watson, and V.B. Patel, Editors. 2011, Academic Press: San Diego. p. 235-245. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-380886-8.10022-4>.
- [50] Tibolla, H., F.M. Pelissari, J.T. Martins, A.A. Vicente, and F.C. Menegalli, (2018) Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and mechanical treatments: Characterization and cytotoxicity assessment. *Food Hydrocolloids*, **75**: p. 192-201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.08.027>.
- [51] Singanusong, R., W. Tochampa, T. Kongbangkerd, and C. Sodchit, (2014) EXTRACTION AND PROPERTIES OF CELLULOSE FROM BANANA PEELS. **21**: p. 201-213. DOI: 10.14456/sjst.2014.16.
- [52] Pelissari, F.M., P.J.d.A. Sobral, and F.C. Menegalli, (2014) Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. *Cellulose*, **21**(1): p. 417-432. DOI: 10.1007/s10570-013-0138-6.
- [53] Pereira, P., K.C. Benini, C. Watashi, H. Voorwald, and M.O. Cioffi, (2012) Characterization of High Density Polyethylene (HDPE) Reinforced with Banana Peel Fibers. *Bioresources*, **8**: p. 2351. DOI: 10.15376/biores.8.2.2351-2365.

CHAPITRE III

MATERIAUX ET

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

Chapitre III: Matériaux et techniques expérimentales	43
Introduction	43
III.1 Matériaux utilisés	43
III.1.1 La résine polyester insaturée RPI	43
III.1.2 Le chlorure de polyvinyle PVC	45
III.1.3 La résine époxy	45
III.1.4 L'hydroxyde de sodium	46
III.1.5 Le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (silane A174)	46
III.1.6 Le (3-Mercaptopropyl) triméthoxysilane (silane A189).....	47
III.1.7 Autres réactifs	48
III.2 Techniques Expérimentales	48
III.2.1 Préparation de la fibre des folioles du palmier dattier (DPLF)	48
III.2.1.1 Mercerisation de la DPLF	49
III.2.1.2 Silanisation de la DPLF	50
III.2.1.3 Blanchiment de la DPLF	50
III.2.2 Préparation des fibres de NO, des EO, PP et BNA	51
III.2.3 Préparation du marc de café (MC)	51
III.2.4 Procédés de mise en œuvre des composites.....	53
III.2.4.1 Les composites à matrice de résine polyester insaturé (RPI)	53
III.2.4.2 Les composites à matrice de polychlorure de vinyle (PVC)	54
III.2.4.3 Les composites à matrice polyépoxyde (Epoxy)	58
III.3 Techniques de caractérisations	60
III.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF	60
III.3.2 Diffractométrie des rayons X	61
III.3.3 Détermination des propriétés de durcissement	62
III.3.4 Analyse morphologique par MEB et EDXS	63
III.3.5 Tests mécaniques.....	64
III.3.6 Analyses thermiques par DSC et ATG /DTG	65

III.3.6.1 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	66
III.3.7 Analyse dynamique et mécanique (DMA)	67
III.3.8 Absorption d'eau.....	69
Références.....	70

Chapitre III: Matériaux et Techniques Expérimentales

Introduction

Ce chapitre a été divisé en 3 parties. Dans la première partie sont décrits les matériaux utilisés dans cette étude, ensuite les différentes méthodes d'élaboration et de synthèse de matériaux ainsi que les conditions opératoires, et enfin la dernière partie qui détaille toutes techniques de caractérisation employées dans cette étude.

III.1 Matériaux utilisés

III.1.1 La résine polyester insaturée RPI

Une résine polyester insaturée RPI a été utilisée comme matrice thermodurcissable dans notre travail, elle a été fournie par la société turque POLRES POLYESTER[®] sous le nom commercial de PRE-36 (**figure III.1**) qu'est une résine basée sur un mélange d'anhydrides maléiques insaturés et d'anhydrides phtaliques saturés estérifiés, autrement dit une résine orthophtalique, ce type de résine permet un contrôle de réticulation durant le processus de polymérisation, la résine PRE-36 est pré-accélérée par l'octoate du cobalt 6%. Le **tableau III.1** résume les propriétés de la résine PRE-36.

Tableau III.1 : propriétés de la résine PRE-36.

Nom	PRE-36
Type	Orthophtalique
Viscosité à 20°C (mPa.S)	450-600
Temps de Gel (min)	7-9
Caractéristiques	Réactivité moyenne
Système de polymérisation à 20°C	1.25 mL % 50 MEK-P

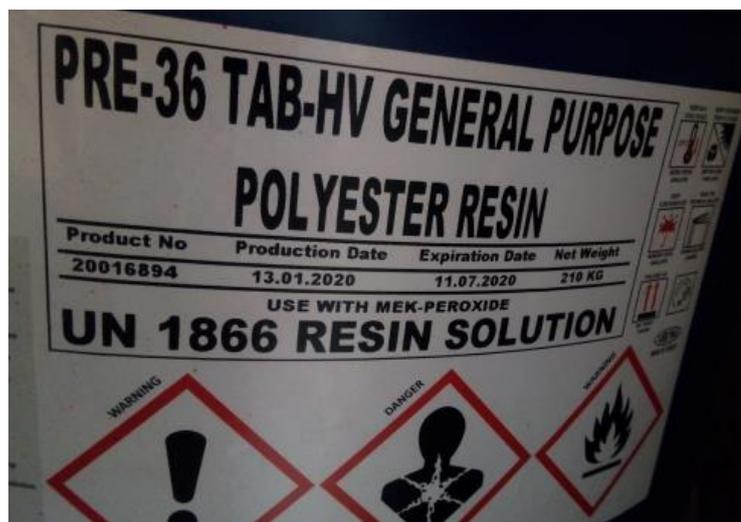


Figure III.1 : Etiquette d'identification et pictogramme du PRE-36

Le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP) a été utilisé comme catalyseur de réticulation avec la résine polyester PRE-36 et stabilisé par le phtalate de diméthyle (**figure III.2**)

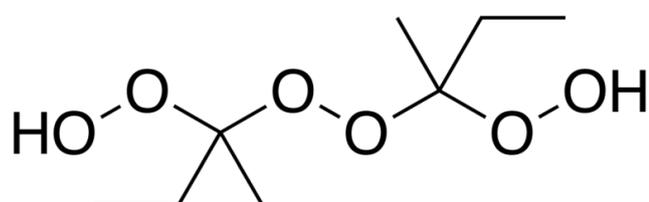


Figure III.2 : Structure du peroxyde de méthyléthylcétone

Le MEKP a été fourni par AkzoNobel sous le nom commercial BUTANOX M50 dont les caractéristiques sont groupées dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2 : Caractéristiques du catalyseur BUTANOX M50.

Aspect	Liquide incolore
Densité (g/cm ³)	1.180
Oxygène actif total %	8.8 – 9.0
Viscosité à 20°C (mPa.S)	24
Ts* (°C)	25
SADT** (°C)	≤0.1%
Durée de vie en pot (heures)	12 ¹
	72 ²

* Ts: Température maximale de stockage

** SADT: Température de décomposition auto-accélérée

¹ 2 PCE de BUTANOX M50 sur une résine non pré-accélérée

² 4 PCE de BUTANOX M50 sur une résine non pré-accélérée

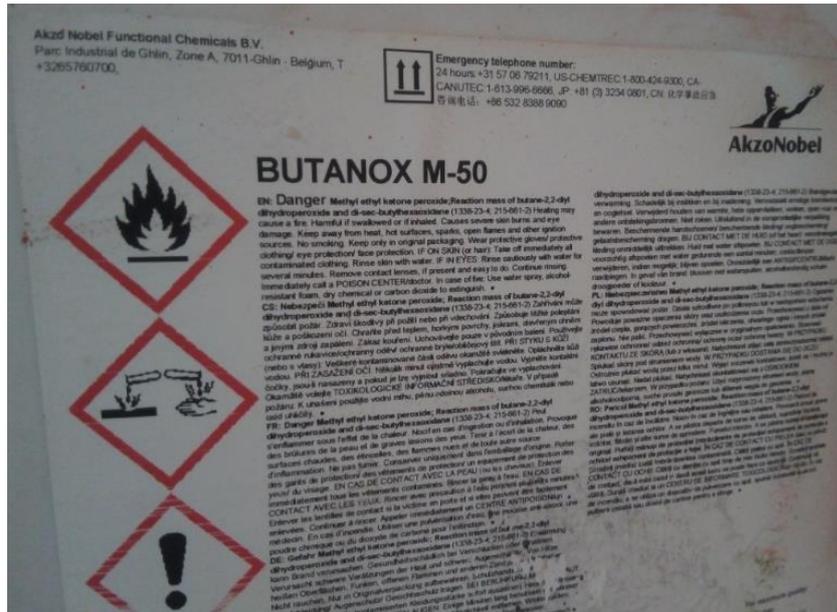


Figure III.3 : Etiquette d’identification et pictogramme du BUTANOX M50

III.1.2 Le chlorure de polyvinyle PVC

Le chlorure de polyvinyle (PVC) plastifié a été utilisé comme matrice thermoplastique dans cette étude, il est fourni par l’entreprise nationale des industries des câbles (ENICAB) sise à Biskra, le **tableau III.3** regroupe les caractéristiques des granulés de PVC utilisés.

Tableau III.3 : Spécification du PVC fourni par l’ENICAB.

Degré de polymérisation	1250–1450
Densité (g/cm ³)	0.43-0.50
Valeur k	67-72
Écoulement libre à 200°C (g/s)	≥10
Teneur en humidité (%)	≤0.3
Cendre sulfaté (%)	≤0.1%

III.1.3 La résine époxy

En plus de la résine polyester insaturé, la résine époxy a été utilisée comme deuxième thermodurcissable dans le présent travail, la résine époxy est fournie par GENÇ® sous le nom commercial VX101.00 qu’est une résine de type Bisphénol A Diglycidyl éther (DGEBA) pré-accelérée par l’alcool benzylique (**figure III.4**). Le durcisseur est également fourni par GENÇ® sous le nom commercial HX100.00 contenant un mélange d’amines aliphatiques et cyclo-aliphatiques, dans le **tableau III.4** on peut distinguer les rapports de mélange de cette résine et son durcisseur.

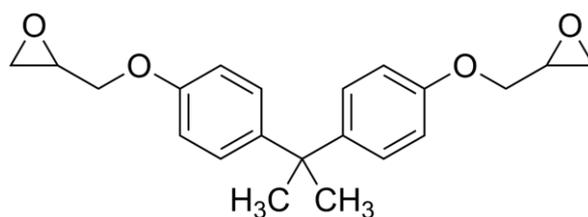


Figure III.4 : Structure du Bisphénol A Diglycidyl éther (DGEBA)

Tableau III.4 : Rapports de mélange entre VX101.00 et HX100.00.

Produit	Code	Par masse (%)	Par volume (%)
Résine Epoxy	VX101.00	100	100
Durcisseur Epoxy	HX100.00	28	38

III.1.4 L'hydroxyde de sodium

Le traitement de mercerisation des fibres naturelles utilisées a été fait par l'hydroxyde de sodium comme base, fournie par BIOCHEM avec un grade réactif de laboratoire et une pureté supérieure à 97%.

III.1.5 Le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (silane A174)

Le Silane A174 produit par Aldrich a été utilisé dans l'opération de Silanisation de fibre DPLF, la structure de (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate est présentée dans la figure III.5.

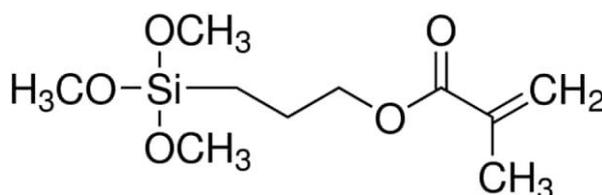


Figure III.5 : Structure du SILANE A174 APS ou (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate.

Le **tableau III.5** représente quelques propriétés physiques et chimiques du SILANE A174.

Tableau III.5 : Propriétés du SILANE A174.

Nom	SILANE A174
Formule	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si
Masse molaire (g/mol)	248.35
Numéro CAS	2530-85-0
Forme et couleur	Liquide incolore
Viscosité à 20°C (mPa.S)	2.8
Densité (g/cm ³)	1.045
Température d'ébullition (°C)	190

III.1.6 Le (3-Mercaptopropyl) triméthoxysilane (silane A189)

Un deuxième type de composés silanes est utilisé, c'est le (3-Mercaptopropyl) triméthoxysilane (SILANE A189), sa structure est dans la **figure III.6**.

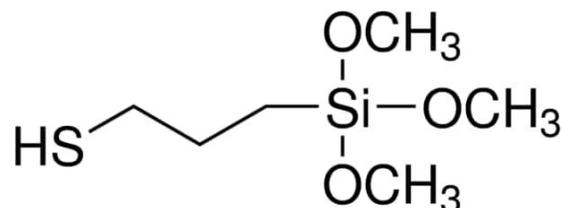


Figure III.6 : Structure du SILANE A189 MPS ou (3-Mercaptopropyl) triméthoxysilane.

Le **tableau III.6** représente quelques propriétés physiques et chimiques du SILANE A189.

Tableau III.6 : Propriétés du SILANE A189.

Nom	SILANE A189
Formule	C ₆ H ₁₆ O ₃ SSi
Masse molaire (g/mol)	196.34
Numéro CAS	4420-74-0
Forme et couleur	Liquide incolore
Viscosité à 20°C (mPa.S)	-
Densité (g/cm ³)	1.057
Température d'ébullition (°C)	213

Le SILANE A189 est fourni avec un conditionnement de 100 ml par contre le SILANE A174 dans une bouteille de 50 ml.

La **figure III.7** montre le différent conditionnement ainsi que les numéros de lots et les pictogrammes associé à chaque type de Silane.



Figure III.7 : Bouteille des solutions SILANE A174 et A189.

III.1.7 Autres réactifs

D'autres produits ont été utilisés dans le présent travail, tel le méthanol dans le processus de Silanisation de chez VWR avec une pureté de 99.9%, et l'acide acétique de VWR avec une pureté de 99.9% dans toute opération de neutralisation.

III.2 Techniques Expérimentales

III.2.1 Préparation de la fibre des folioles du palmier dattier (DPLF)

Des feuilles du palmier dattier Phoenix L dactylifera ont été récupérées à la main aux environs de la région de Sidi Okba, province de Biskra, Sud Algérien, ensuite, les folioles sont séparées des rachis et découpées en petits morceaux d'environ 6 cm et rincées à l'eau de robinet jusqu'à élimination de tous contaminants comme le sable et la poussière, un dernier lavage à l'eau distillée suivi d'un séchage à l'étuve à 70°C pendant 12 heures, les petits morceaux de folioles ont ensuite été stockés dans des sacs en polyéthylène pour traitements ultérieurs (**figure III.8**).



Figure III.8 : Folioles découpées et lavées à l'eau distillée.

La fibre de folioles non traitée (DPLF_{NT}) a été préparée en broyant les folioles à l'aide d'un broyeur domestique jusqu'à l'obtention d'une poudre fine, tamisée par la suite à l'aide d'un tamis métallique avec des pores de 0.5 mm de diamètre (**figure III.9**)



Figure III.9 : Foliolles découpées et lavées à l'eau distillée.

III.2.1.1 Mercerisation de la DPLF

Une quantité de foliolles a subi une mercerisation afin de modifier sa surface, ainsi la DPLF_{mer} est préparée. Les foliolles ont ensuite été immergées dans une solution NaOH 7% pendant 24 heures tout en maintenant la température à 40°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) et avec un rapport de bain de 5:1 (Solution:Foliolles en masse), les foliolles à surface modifiée ont été rincées avec de l'eau et ensuite l'acide acétique est ajouté en mesurant le pH après chaque ajout jusqu'à l'obtention d'une solution neutre comme dans la **figure III.10**, les foliolles mercerisées et neutres sont rincée de nouveau avec de l'eau distillée et séchée à l'étuve à 70°C pendant 12 heures.

La DPLF_{mer} a été préparée en broyant les foliolles mercerisées à l'aide d'un broyeur à café domestique, la poudre obtenue a été tamisée à l'aide d'un tamis métallique avec des pores de 0.5 mm de diamètre.



Figure III.10 : Foliolles mercerisées et pH neutre.

III.2.1.2 Silanisation de la DPLF

Nous avons dans cette étude deux types d'organosilanes (SILANE A174 et SILANE A189) qui ont les mêmes groupes hydrolysables mais avec différentes fonctions organiques. Quatre traitements de silanisation ont été effectués, deux traitements de folioles non traitées, à chaque fois avec différent type d'organosilane, et deux autres traitements de folioles mercerisées à chaque fois avec différent type d'organosilane (traitement combiné dit mix dans cette étude), le **tableau III.7** illustre les traitements de silanisation dans cette étude.

Tableau III.7 : Différents traitements de silanisation.

Type de folioles	Organosilane	DPLF préparée
Non traitée	Silane A174 (MPS)	DPLF _{sil1}
	Silane A189 (MPTMS)	DPLF _{sil2}
Mercerisée	Silane A174 (MPS)	DPLF _{mix1}
	Silane A189 (MPTMS)	DPLF _{mix2}

Dans les quatre types de traitements par silanisation le mode opératoire est identique. Une solution contenant un mélange en poids de méthanol:eau est préparée avec un rapport de 9:1 et un pH de 3 ajusté par de l'acide acétique, 1% MPS ou MPTMS est ajouté à la solution du méthanol tout en maintenant l'agitation en continu et la température à 40°C (\pm 2°C) pendant 30 minutes. Ensuite, les folioles à traiter sont mises dans la solution pendant 4 heures, puis les folioles traitées sont rincées abondamment à l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH de 7, et sont ensuite séchées à l'air libre pendant 48 heures et à l'étuve à 70°C pendant 12 heures.

Les folioles traitées ont été broyées à l'aide d'un broyeur à café domestique, les poudres obtenues ont été tamisées à l'aide d'un tamis métallique avec des pores de 0.5 mm de diamètre.

III.2.1.3 Blanchiment de la DPLF

Le premier blanchiment a été fait par chloration, la DPLF_{Cl} a été préparée en immergeant les folioles dans une solution de 6% d'hypochlorite de sodium avec agitation pendant 3 heures, puis les folioles sont rincées avec de l'eau et séchées à l'air libre pendant 48 heures et à l'étuve à 70°C pendant 12 heures. Les folioles blanchis ont été broyées à l'aide d'un broyeur domestique, les poudres obtenues ont été tamisées à l'aide d'un tamis métallique avec des pores de 0.5 mm de diamètre.

Le deuxième blanchiment a été fait par peroxyde d'hydrogène en mettant les folioles dans une solution contenant 3% en masse de peroxyde d'hydrogène et un rapport de bain Solution:Folioles de 5:1, la solution est agitée de temps en temps et laissée pendant 48 heures dans une température ambiante. Puis les folioles sont rincées avec de l'eau et séchées à l'air libre pendant 48 heures et à l'étuve à 70°C pendant 12 heures. Les folioles blanchis par peroxyde d'hydrogène ont été broyées à l'aide d'un broyeur domestique, les poudres obtenues ont été tamisées à l'aide d'un tamis métallique avec des pores de 0.5 mm de diamètre.

III.2.2 Préparation des fibres de NO, des EO, PP et BNA

Les noix d'olives (NO), les écorces d'oranges (EO), les écorces de bananes (BNA) et les cosses de petits pois (PP) ont été collectées et rincées abondamment à l'eau chaude (40°C) pour enlever les contaminants, puis séchées à l'air libre pendant 14 jours, ensuite à l'étuve à 70°C pendant 48 heures. Elles ont été broyées à l'aide d'un broyeur à café domestique et les poudres obtenues ont été tamisées à l'aide d'un tamis métallique avec des pores de 0.5 mm de diamètre.

III.2.3 Préparation du marc de café (MC)

Le marc de café (MC) utilisé dans cette étude est le résidu de percolation de café de marque Niziere 100% arabica, le MC collecté a été utilisé sous 4 formes, MC sans traitement noté MC_{NT}, MC après une extraction soxhlet noté MC_{sox}, MC blanchi par chloration noté MC_{Cl} et le MC mercerisé noté MC_{mer}.

Le MC_{sox} est un marc de café qui a subi une extraction dans un soxhlet à reflux avec un mélange méthanol/eau (10:90) jusqu'à dépigmentation complète du MC_{sox} (11 cycles), le montage est représenté dans la **figure III.11**, puis le MC a été rincé avec de l'eau et séché à l'air libre pendant 48 heures et à l'étuve à 70°C pendant 12 heures.

Le MC_{Cl} a été préparé en immergeant le MC dans une solution de 6% d'hypochlorite de sodium avec une agitation pendant 3 heures, puis rincé avec de l'eau et séché à l'air libre pendant 48 heures et à l'étuve à 70°C pendant 12 heures.

Le MC_{mer} a été mercerisé en suivant le même mode opératoire de mercerisation de la DPLF_{mer} décrit précédemment, après neutralisation, le MC_{mer} n'a pas subi de tamisage.



Figure III.11 : Extraction Soxhlet du marc de café.

Le **tableau III.8** englobe les différentes fibres et poudres utilisées dans cette étude, ainsi que les différents traitements de modification de surface et les code de chacune.

Tableau III.8 : Récapitulatif des fibres utilisées et les différents traitements de surface.

Fibre	Traitement	Code
Folioles de palmier dattier	Sans traitement	DPLF _{NT}
	Mercerisées	DPLF _{mer}
	Silane MPS	DPLF _{sil1}
	Silane MPTMS	DPLF _{sil2}
	Mercerisage + MPS	DPLF _{mix1}
	Mercerisage + MPTMS	DPLF _{mix2}
	Blanchiment par chloration	DPLF _{Cl}
	Blanchiment par peroxyde	DPLF _{per}
	Marc de café	Sans traitement
Mercerisées		MC _{mer}
Blanchiment par chloration		MC _{Cl}
Soxhlet		MC _{sox}
Ecorce d'orange	Sans traitement	EO
Noix d'olives	Sans traitement	NO
Ecorces de banane	Sans traitement	BNA
cosses de petits pois	Sans traitement	PP

III.2.4 Procédés de mise en œuvre des composites

III.2.4.1 Les composites à matrice de résine polyester insaturé (RPI)

Les composites à matrice RPI ont été préparés par moulage au contact, une technique très ancienne utilisée dans le moulage des résines polyester insaturés, cette technique est entièrement manuelle. Un moule en aluminium a été fabriqué pour l'élaboration des composites RPI, de dimensions 20cm x 20cm x 4mm (4mm d'épaisseur).

Les quantités nécessaires de résine et des renforts sont calculées et pesées avec précision et mises dans un récipient en PET avec une agitation pendant 2 minutes, puis 1% de MEKP est ajouté et le tout est agité pour 2 autres minutes et versés dans le moule. Bien avant le temps de gel, la quantité entière de résine doit être versée dans le moule, et en utilisant un outil à bulle, le niveau du moule est ajusté afin de s'assurer que l'épaisseur dans toute la plaque soit la même.

Le démoulage est fait 24 heures plus tard, à compter du moment de l'ajout du catalyseur. Le démoulage se fait soigneusement de sorte à ne pas solliciter le composite mécaniquement, et la plaque composite est laissée à l'air libre pendant 48 heures pour un durcissement optimal.

Tableau III.9 : Composition des différentes formulations de composite à RPI.

Composite	Formulation (%)			
	RPI	DPLF _{mer6}	NO	EO
C0	100	0	0	0
C1*	90	10	0	-
C2*	90	0	10	-
C3	90	5	5	-
C4	90	2.5	7.5	-
C5	90	7.5	2.5	-
C6	90	-	10	0
C7*	90	-	0	10
C8	90	-	5	5
C9	90	-	2.5	7.5
C10	90	-	7.5	2.5
C11	90	10	-	0
C12	90	0	-	10
C13	90	5	-	5
C14	90	2.5	-	7.5
C15	90	7.5	-	2.5

* Le C₁ est le même composite C₁₁. Le C₂ est identique au C₆ et le C₇ représente le même composite C₁₂

Les proportions des mélanges RPI/renforts ont été fixées sur 90/10 dans tous les composites RPI fabriqués, certaines plaques composites contiennent 10% de renfort unique, mais d'autres comprennent un mélange de deux différentes fibres de sorte à ce que la masse totale du renfort représente 10%, les composites à fibres différentes sont dites composites à renfort hybride. Les différents composites fabriqués sont regroupés dans le **tableau III.9**.

III.2.4.2 Les composites à matrice de polychlorure de vinyle (PVC)

L'élaboration des composites en matrice PVC s'est effectuée sur deux procédés de synthèse qui vont être détaillés dans ce que suit :

- a- **La fabrication de feuilles de PVC par calandrage:** cette technique qui consiste à faire passer la poudre de PVC plastifié entre deux cylindres parallèles appelés calandre (**figure III.12**), la distance entre les calendres est ajustée à 3mm et leur température à 135°C.

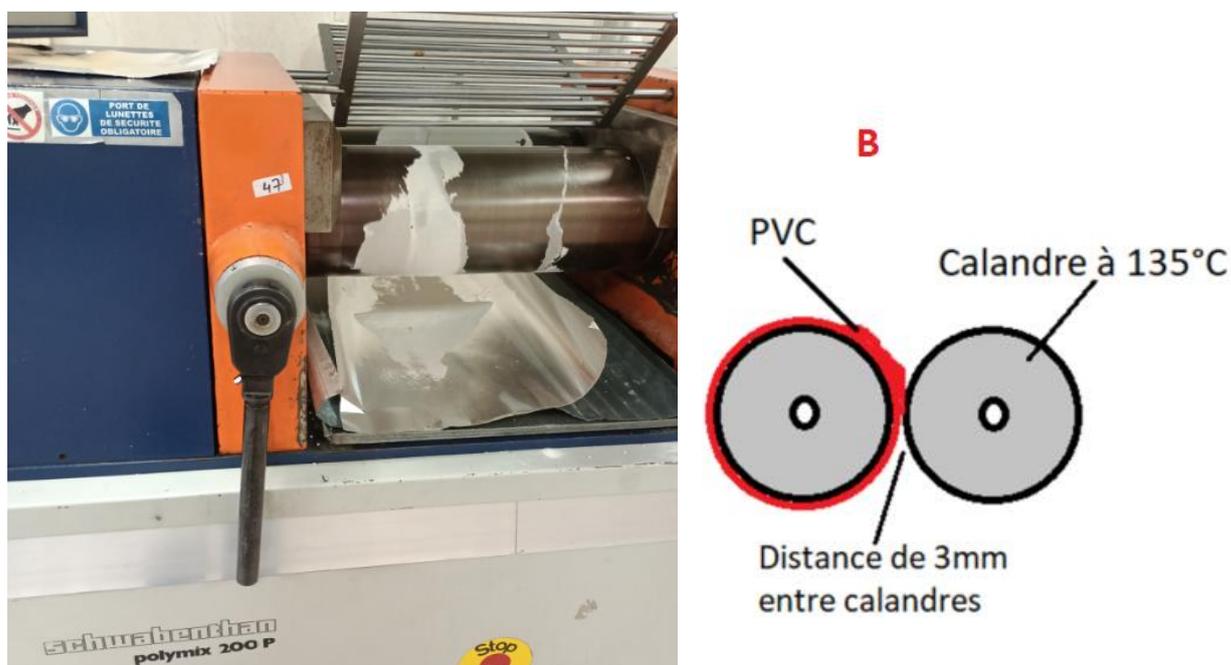


Figure III.12 : (A) Machine de calandrage de pvc Schwabenthan polymix 200p. (B) Schéma de calendres.

Après 2 à 3 minutes, le PVC forme une pâte qui tourne sur la calandre, le renfort (fibre ou mélange de deux fibres) est ajouté ensuite progressivement s'assurant à bien

mélanger la pâte de sorte à avoir une distribution de renfort égale sur toute la feuille PVC. Une fois le mélange est homogène, la feuille de PVC est détachée du cylindre, et est récupérée comme illustré dans la **figure III.13**.



Figure III.13 : A gauche le calandrage de PVC, A droite une feuille en PVC récupérée.

Les différentes feuilles composites sont préparées et identifiées afin de passer au deuxième procédé qui consiste à l'élaboration de composites à matrice PVC (**figure III.14**)

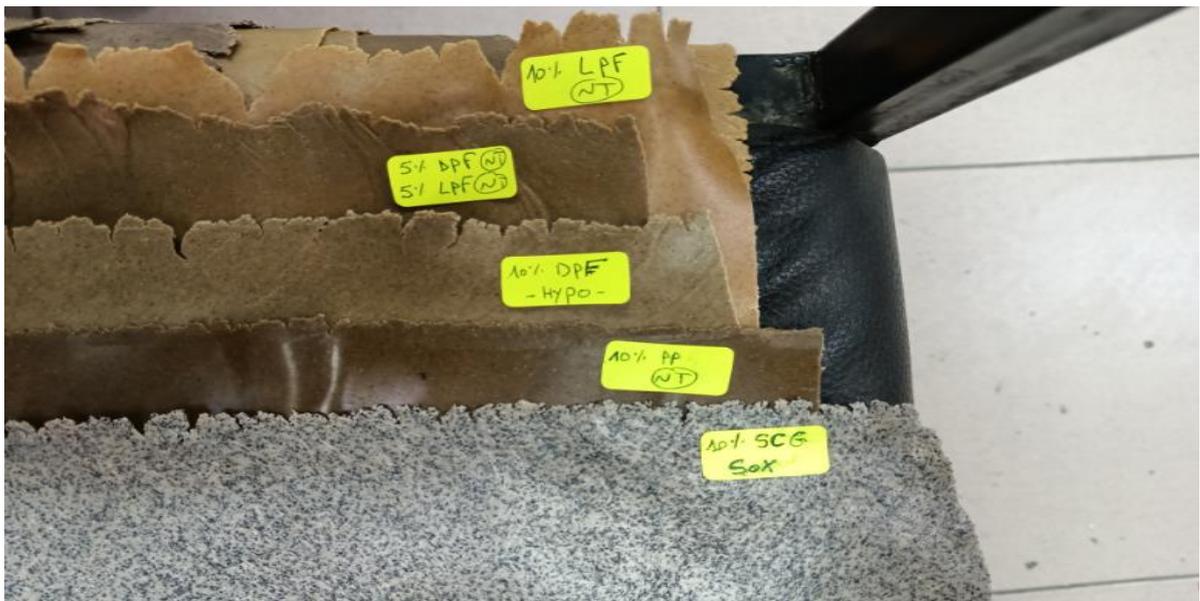


Figure III.14 : Différentes feuilles composites préparées par calandrage.

- b- **Le moulage par compression**: cette technique consiste à préparer les composites PVC finaux, en partant des feuilles préparées préalablement dans la première étape.

Une presse hydraulique de marque Schwabenthan et model polystat 300 S a été utilisée afin de préparer les plaques composites à matrice PVC (**figure III.15**)



Figure III.15 : Presse de marque Schwabenthan polystat 300 S.

La partie inférieure de la presse comprend 4 compartiments différents que chacun sert à un moule, les feuilles de PVC préparées dans l'étape précédente sont découpées en petits morceaux dont 160g sont pesées et mises dans chacun des moules de la presse hydraulique (**figure III.16**), une fois les deux parties de la presse atteignent les 170°C, la partie supérieure se pose sur la partie inférieure à pression atmosphérique pendant 10 minutes afin d'atteindre la fusion préliminaire des petits morceaux de composites, puis un dégazage est effectué à plusieurs reprises afin d'éliminer tous gaz formé au cours de la fusion avec les renforts, une dernière étape consiste à exercer une pression de 300 bar pendant 10 minutes, il est à noter que l'excès de PVC dans chaque moule déborde des côtés et ne pose aucun problème durant le moulage (**figure III.16**)

Une fois les 10 minutes écoulées, un circuit ouvert d'eau de refroidissement est mis en marche, et la dépressurisation ainsi que le démoulage ne se font qu'une fois la température affichée est inférieure à 30°C, ce qui donne des plaques composites d'épaisseur de 2 mm qui vont être utilisées dans les différents essais et tests de caractérisation plus tard dans cette étude.



Figure III.16 : Préparation de composites par moulage par compression.

Une multitude de plaques de composites ont été préparées en fixant toujours le pourcentage de la matrice PVC sur 90% et le renfort sur 10%, certaines plaques contiennent un renfort à fibre unique et d'autres un renfort hybride de deux fibres différentes de sorte que la proportion du renfort reste fixée sur 10%, le **tableau III.10** et le **tableau III.11** regroupent tous les mélanges PVC préparés.

Tableau III.10 : Composition des différentes formulations de composite à matrice PVC à renfort hybride

Code	Fibre et traitement	Formulation (%)	
		PVC	Renfort
PVC0	-	100	0
PVC1	DPLF _{NT}	90	10
PVC2	DPLF _{mer6}	90	10
PVC3	DPLF _{sil1}	90	10
PVC4	DPLF _{sil2}	90	10
PVC5	DPLF _{mix1}	90	10
PVC6	DPLF _{mix2}	90	10
PVC7	DPLF _{Cl}	90	10
PVC8	DPLF _{per}	90	10
PVC9	EO	90	10
PVC10	NO	90	10
PVC11	PP	90	10
PVC12	BNA	90	10
PVC13	MC _{NT}	90	10
PVC14	MC _{mer}	90	10
PVC15	MC _{hyp}	90	10
PVC16	MC _{sox}	90	10

Tableau III.11 : Composition des différentes formulations de composite à matrice PVC à renfort hybride.

Code	Fibre et traitement	Formulation (%)		
		PVC	Fibre 1	Fibre 2
PVC17	DPLF _{NT} / EO	90	5	5
PVC18	DPLF _{NT} / NO	90	5	5
PVC19	DPLF _{NT} / PP	90	5	5
PVC20	DPLF _{NT} / BNA	90	5	5
PVC21	DPLF _{NT} / MC	90	5	5
PVC22	DPLF _{NT} / EO	90	5	5
PVC23	DPLF _{NT} / EO	90	5	5

III.2.4.3 Les composites à matrice polyépoxyde (Epoxy)

Les composites à matrice époxy ont été fabriqués par moulage manuel en utilisant des moules en silicone de dimensions 6cm x 4cm x 1cm (**figure III.17**). Les quantités nécessaires de résine et des renforts sont calculées et pesées avec précision dans un récipient en polypropylène, ensuite 38% de durcisseur est ajouté avec une agitation rapide pendant 5 minutes, puis le mélange est versé dans le moule immédiatement après avoir arrêté l'agitation. La quantité de résine, de durcisseur ainsi que celle des renforts est calculée de sorte à avoir un volume total de 32 ml ce qui donne des composites d'épaisseurs de 3 mm. Le niveau du moule par rapport au sol est vérifié et est ajusté bien avant le temps de gel afin d'avoir la même épaisseur sur tout point des composites.



Figure III.17 : Moule en silicone utilisé dans la fabrication du composite époxy.

Certaines fibres conduisent à la formation d'une mousse et quelques bulles d'air qui s'accumulent sur la surface du composite, notamment avec la DPLF_{NT} (**figure III.18**), ce problème a été résolu en aspirant la mousse délicatement à l'aide d'une pipette et une poire. L'élimination de la mousse et les bulles d'air est essentielle afin d'avoir un composite à surface homogène, lisse et sans discontinuité.



Figure III.18 : Formation de mousse et des bulles d'air sur un composite époxy/DPLF_{NT}.

Les moules sont laissés à l'étuve à une température de 40 °C, et le démoulage des composites se fait 24 heures après l'ajout du durcisseur, aucune contrainte mécanique n'est appliquée sur les composites pour 72 heures au moins, la **figure III.19** montre les composites avant et après démoulage.



Figure III.19 : En haut la résine versée dans le moule, en bas des composites démoulés.

Dans tous les composite fabriqués à matrice époxy, le pourcentage de la matrice est fixé à 90%, le 10% restant est consacré au renfort (fibre unique ou hybride), le **tableau III.12** englobe les composites fabriqués avec différentes proportions.

Tableau III.12 : Composition des différentes formulations de composites à matrice époxy.

Composite	Formulation (%)			
	EPO	DPLF _{NT}	NO	EO
EPO0	100	0	0	0
EPO1*	90	10	0	-
EPO2*	90	0	10	-
EPO3	90	5	5	-
EPO4	90	2.5	7.5	-
EPO5	90	7.5	2.5	-
EPO6	90	-	10	0
EPO7*	90	-	0	10
EPO8	90	-	5	5
EPO9	90	-	2.5	7.5
EPO10	90	-	7.5	2.5
EPO11	90	10	-	0
EPO12	90	0	-	10
EPO13	90	5	-	5
EPO14	90	2.5	-	7.5
EPO15	90	7.5	-	2.5

* Le EPO₁ est le même composite EPO₁₁. Le EPO₂ est identique au EPO₆ et le EPO₇ représente le même composite EPO₁₂

III.3 Techniques de caractérisations

III.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique très efficace pour l'identification des différents groupements fonctionnels présents dans la structure d'un échantillon, cette technique a été utilisée aussi dans cette étude afin de vérifier l'efficacité des différents traitements chimiques appliqués dans la modification chimique des fibres naturelles utilisées.

L'instrument utilisé dans cette étude est un Cary 630FTIR de marque Agilent (**figure III.20**), les échantillons de fibres naturelles ont été testés en poudre avec une plage de balayage allant de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹.



Figure III.20 : Instrument Agilent Cary 630FTIR.

III.3.2 Diffractométrie des rayons X

La technique de diffraction des rayons X a été employée dans cette étude dans le but de calculer le degré de cristallinité des fibres utilisées ainsi que celui des fibres après modification chimique, l'appareil utilisé est un D8 advance de marque Bruker équipé d'un monochromateur pour la radiation Cu K-alpha 1 (**figure III.21**), et avec un balayage d'angles de 5° à 45° et un pas de $1.8^{\circ}/\text{min}$ et un courant de 40 mA.



Figure III.21 : Diffractomètre D8 Advance de Bruker.

Le degré de cristallinité a été calculé par la méthode de Segal, qu'est une méthode empirique souvent utilisée en appliquant la formule suivante :

$$\text{Crystallinity Index}(CI) = \frac{I_{Cr} - I_{am}}{I_{Cr}} * 100\%$$

Ou I_{cr} et I_{am} représentent respectivement l'intensité du pic cristallin et du pic de la région amorphe, sachant que les intensités vers 23° sont considérées comme pics de la partie cristalline, et les pics proches de 18° caractéristique de la partie amorphe de la fibre.

III.3.3 Détermination des propriétés de durcissement

Afin de mesurer les paramètres liés au durcissement des résines thermodurcissables utilisées, la méthode d'essai standard ASTM D2471 a été utilisée dans le but de déterminer le temps de gélation, appelé parfois temps de gel, et la température de pic exothermique. Cette méthode va permettre non seulement de mesurer les paramètres de durcissement liés aux résines choisies, mais aussi de vérifier et quantifier l'influence et l'effet des fibres naturelles incorporées sur ces paramètres, et donc de vérifier la présence d'éventuelle l'interférence.

Le test consiste à mettre dans un récipient en PET la quantité nécessaire de résine (RPI ou EPO) et de fibre, et agiter délicatement pendant 5 minutes, une fois le durcisseur est ajouté, en utilisant un thermomètre, le mélange est agité pendant 3 minutes tout en prenant une lecture de température chaque 30 secondes, le temps nécessaire pour la gélification doit être noté, et à partir de ce moment la température commence à augmenter d'une façon remarquable, et atteint un maximum avant de commencer à diminuer (le moment de fin de test), le max de température est le pic exothermique noté T_{pic} . Chaque test est répété 3 fois au minimum en considérant les moyennes des T_{gel} et T_{pic} .

Comme il s'agit de prendre des mesures de températures pendant le test, donc on a un échange de température entre les résines et l'environnement, il est donc essentiel de fixer les volumes afin d'avoir des résultats reproductibles. Le volume choisi dans ce test est 35 ml qui comprend 90% entre résine et durcisseur et 10% de fibre naturelle, ce qui donne une épaisseur de 5cm dans un récipient de rayon 1.5cm.

Vu le nombre important des tests effectués et la nécessité de rester très proche des solutions durant plusieurs minutes et vu la toxicité des réactifs avant et pendant la réticulation, Il est donc important de prêter beaucoup d'attention à la question de sécurité et

de santé en effectuant ces tests sous une hotte, avec port de gants, des lunettes et un masque respiratoire à cartouche appropriée.

III.3.4 Analyse morphologique par MEB et EDXS

La technique de microscopie électronique à balayage a été utilisée dans le but de caractériser les composites fabriqués en visualisant la forme et la taille des renforts, la topographie et l'état de surface, les fissures, les discontinuités et l'interface entre les fibres et les matrices. Les images MEB ont été prises sur des éprouvettes fracturées durant les essais de traction.

Dans la prise des micrographies des composites à matrice polyester, l'instrument utilisé est le Quanta FEG-250 SEM, c'est un MEB utilisé pour l'imagerie haute résolution qui appartient au centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico – Chimiques de Bousmail – Tipaza (CRAPC), la tension utilisée est de 8 kV.

Le MEB utilisé dans l'étude des composites à matrice PVC est un MEB de marque TESCAN est model VEGA 3 qui appartient au laboratoire de physique des couches minces et applications de l'université de Biskra (LPCMA) comme dans la **figure III.22**, de tension d'accélération de 20 kV. Le même équipement est utilisé dans la technique de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS) appliquée uniquement sur la fibre de palmier dattier traitée par l'agent de couplage organosilane afin de confirmer la présence de quelques éléments sur la surface de fibre après fin de traitement.



Figure III.22 : MEB utilisés. À gauche le Quanta FEG-250. À droite le TESCAN Vega 3.

III.3.5 Tests mécaniques

A. Essais de traction

Les essais ont été effectués au niveau de l'entreprise ENICAB qui a mis à notre disposition une machine de marque Zwick/Roell model Z050 équipée d'une force d'essai de 50kN (**figure III.23**), le test consiste à étirer l'éprouvette avec une vitesse de module de traction de 1 mm/min.

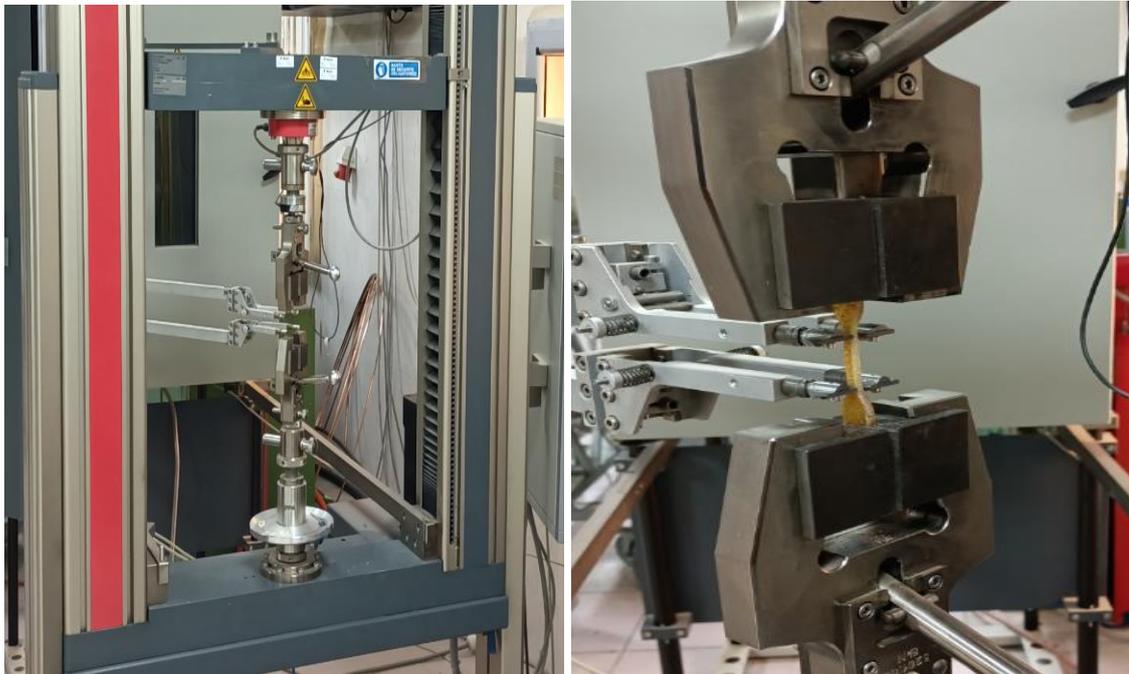


Figure III.23 : Machine de traction Zwick/Roell Z050.

Les éprouvettes sont découpées à l'aide d'une presse à découper en éprouvettes haltères de taille H2 selon les dimensions de la **figure III.24**, au moins 3 éprouvettes de chaque composite fabriqué sont préparés et de même 3 essais réalisés pour chacun en considérant la moyenne des résultats.

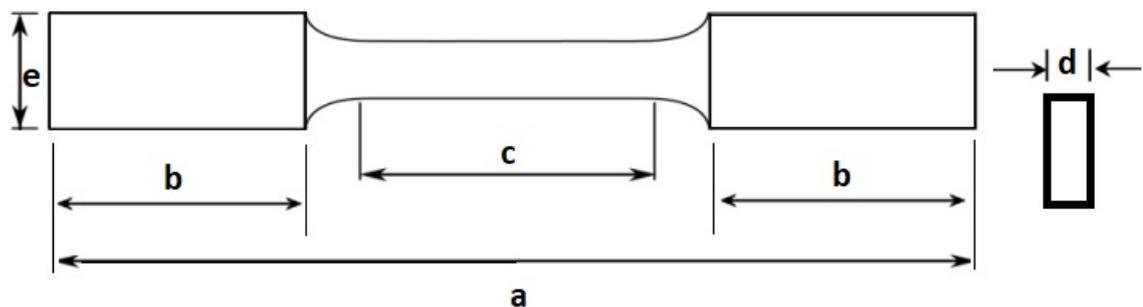


Figure III.24 : Eprouvette de traction $a = 75$ mm; $b = 15$ mm; $c = 40$ mm; $d = 3$ mm; $e = 3.8$ mm.

B. Dureté Shore

Dans notre étude, la dureté des composites fabriqués a été mesurée grâce à un duromètre Shore portable avec affichage numérique de marque Zwick (**figure III.25**) mis à notre disposition par l'entreprise ENICAB Biskra, les tests ont été faits conformément à la norme ISO 7267-2 :2008. La dureté Shore mesurée est de type D, qui se mesure dans 4 points différents sur les composites fabriqués et ensuite la moyenne des résultats est prise en considération.



Figure III.25 : Mesure de dureté shore D avec le d'uromètre Zwick.

III.3.6 Analyses thermiques par DSC et ATG /DTG

Dans notre étude nous avons fait des analyses ATG/DSC au sein du CRAPC de Bousmail, l'appareillage été de marque LabSys, qui permet une analyse ATG à travers l'ATG Q600 et de mesures DSC via un DSC 131 evo (**figure III.26**), donc cet équipement assure simultanément l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Le cycle thermique était entre 50°C et 700°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, le débit d'azote réglé sur 60 ml/min et les échantillons mis sur des creusets d'alumine.



Figure III.26 : Appareil ATG/DSC LabSys ATG Q600 / DSC 131 evo.

Dans ce qui suit, la théorie derrière la technique DSC va être discutée avec plus de détail.

III.3.6.1 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique permettant la détermination des propriétés thermiques des matériaux dont les matériaux composites. Parmi les propriétés mesurables par cette technique on trouve la capacité thermique (capacité calorifique C_p) ainsi que les propriétés liées aux transitions de phase (température de transition vitreuse T_g , les températures de fusion et de cristallisation)

La **figure III.27** décrit un appareillage DSC typique travaillant par la méthode à flux de chaleur, le principe repose sur la mesure du flux de chaleur comme fonction de température et en variant la température de l'échantillon d'une façon constante (linéairement en fonction de temps), le flux de chaleur représente la quantité de chaleur échangée avec le porte-matériau afin de maintenir sa température égale à la température du porte-référence. La différence de flux de chaleur requis pour maintenir la température identique entre le porte-référence et le porte-échantillon est due à des transformations physiques (transitions thermiques) et même due à des réactions chimiques ayant lieu dans une fourchette de température bien déterminée. [1]

Les signaux enregistrés sous forme de pics peuvent avoir un sens positif ou négatif, selon le sens du flux de chaleur qu'il soit endothermique ou exothermique reflétant les changements d'état de l'échantillon, sachant que l'aire des pics représente la variation d'enthalpie [2]

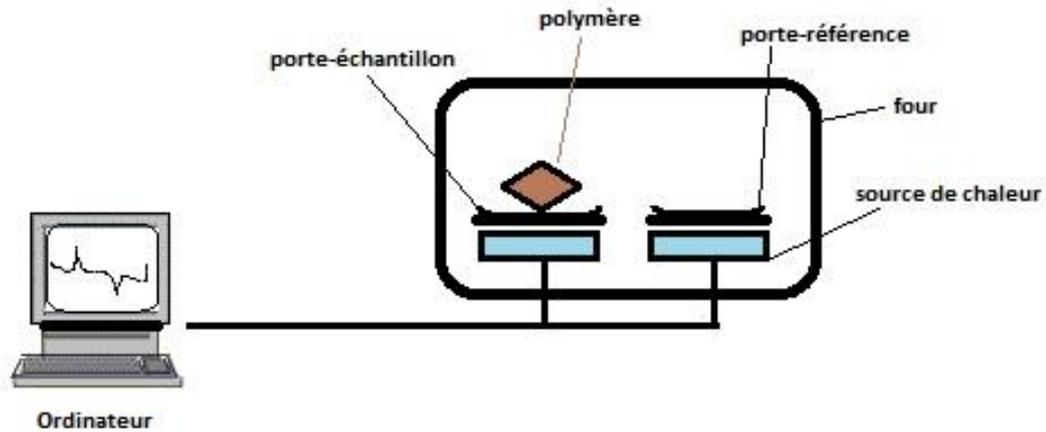


Figure III.27 : Schéma d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC).

III.3.7 Analyse dynamique et mécanique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique d'analyse thermique utilisée fréquemment pour déterminer la morphologie et les propriétés viscoélastiques des matériaux dont les polymères qui le sont aussi, car d'un côté ils portent les caractéristiques des liquides, et se comportent comme des solides de l'autre côté. Grâce à cette technique très répandue dans le domaine de caractérisation des matériaux, on peut déterminer plusieurs propriétés parmi lesquelles on cite les modules complexes, les différentes transitions et le facteur d'amortissement qui vont être discutés [3].

Le principe de la DMA consiste à appliquer au matériau une contrainte sinusoïdale et enregistrer la réponse du matériau qui se traduit par une déformation oscillatoire elle aussi, il est à noter qu'il existe aussi des instruments DMA qui permettent le contrôle de la déformation et l'enregistrement de la contrainte.

Quand le matériau est soumis à une contrainte sinusoïdale σ , il se déforme sinusoïdalement aussi, et l'instrument enregistre les deux ondes (contrainte σ et déformation ϵ). Pour un matériau purement élastique, l'onde de réponse est en-phase avec l'onde de contrainte, par contre quand le matériau est idéalement visqueux un déphasage de 90° sera noté entre les deux ondes, et ainsi en analysant un matériau viscoélastique, on aura une différence de phase δ ; $90^\circ > \delta > 0^\circ$ (**figure III.28**), sachant que le rapport des amplitudes représente le module du matériau E [4] :

$$E = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0}$$

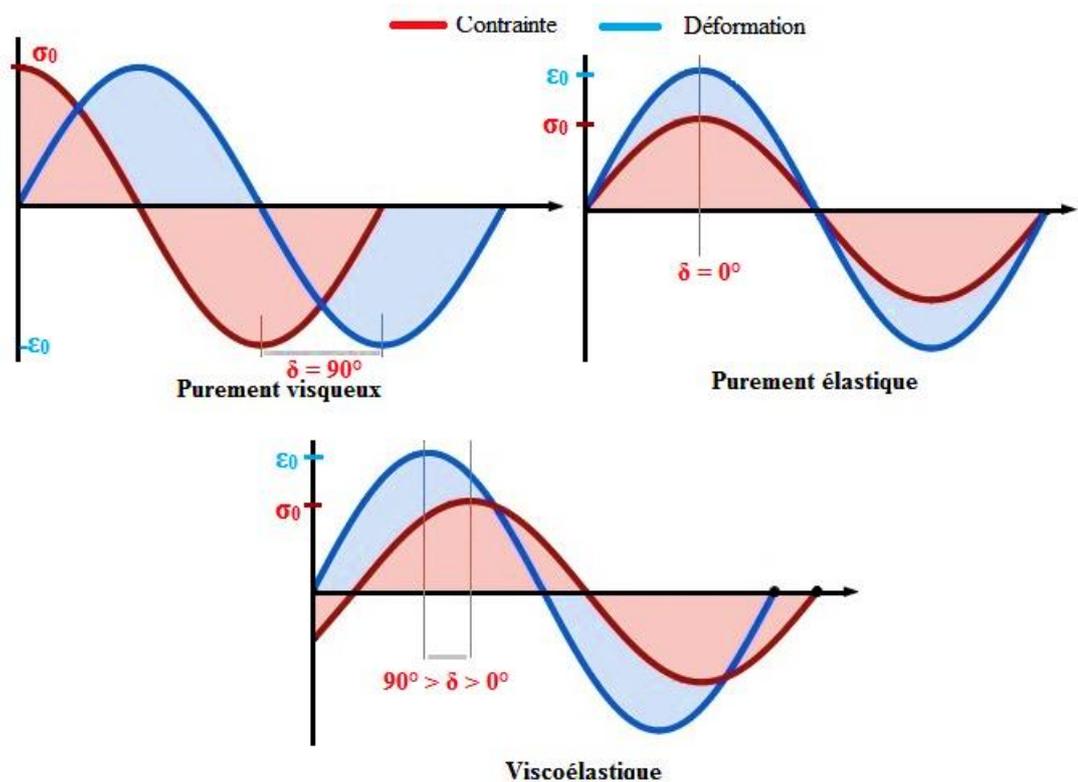


Figure III.28 : Courbes illustratives des réponses sinusoïdales des matériaux après sollicitation dynamique.

A tout instant t , le mouvement oscillatoire peut être exprimé par l'équation suivante:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t)$$

Avec :

σ_0 , l'amplitude de la contrainte σ

ω , la fréquence oscillatoire

La réponse oscillatoire s'écrit :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

Et la contrainte d'une réponse viscoélastique s'écrit :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Où δ est l'angle de déphasage d'un matériau viscoélastique. En trigonométrie on peut écrire l'équation X sous la forme :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 [\sin(\omega t) \cos(\delta) + \sin(\delta) \cos(\omega t)]$$

Les mesures DMA dans cette étude ont été prises sur des rampes de températures avec un pas de 5 °C/min en allant jusqu'à 140 °C et avec un temps d'immersion de 5 min, l'amplitude de force dynamique choisie a été de 15 μm qu'est l'amplitude par défaut et une fréquence de 1Hz. Un cantilever de type duel a été utilisé avec des éprouvettes de forme

rectangulaire ayant une longueur de 59.57 mm, des largeurs autour de 13 mm et des épaisseurs de 1.5 mm et 3 mm.

III.3.8 Absorption d'eau

L'influence de l'incorporation des fibres naturelles sur l'absorption d'eau des composites fabriqués a été étudiée en effectuant les tests d'absorption d'eau, la plupart des considérations sur le test d'absorption d'eau ont été inspirées de la norme ASTM D570 avec des changements mineurs afin d'adapter la procédure aux conditions opératoires. Un échantillon de dimensions 1 cm x 1 cm a été découpés de chaque composite fabriqué et immergé dans l'eau distillée pour une durée de 40 jours, sous une température de 25 °C durant toute cette durée, et l'échantillon est pesé chaque 6 heures durant la première semaine d'immersion, et chaque 24 heures pendant le reste de la durée du test jusqu'à saturation du composite. Avant le commencement du test, tous les échantillons ont été mis dans l'eau distillée pendant 10 jours et en renouvelant la quantité d'eau chaque jour, puis les échantillons sont mis à l'étuve à une température de 70°C pour 24 heures, et enfin ils sont laissés refroidir dans un dessiccateur avant de peser le poids initial m_0 de chaque échantillon à 0,0001 g près. La variation de masse se calcule par la formule suivante:

$$\text{Increase in weight, \%} = \frac{\text{Wet Weight} - \text{Initial weight}}{\text{Initial weight}} \times 100$$

Références

- [1] Mendham, J., Analyse chimique quantitative de Vogel. De Boeck ed. 2005: De Boeck.
- [2] Chiu, M.H. and E.J. Prenner, (2011) Differential scanning calorimetry: An invaluable tool for a detailed thermodynamic characterization of macromolecules and their interactions. *Journal of pharmacy & bioallied sciences*, **3**(1): p. 39-59. DOI: 10.4103/0975-7406.76463.
- [3] Saba, N., M. Jawaid, O.Y. Alothman, and M.T. Paridah, (2016) A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. *Construction and Building Materials*, **106**: p. 149-159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.075>.
- [4] Chartoff, R.P., J.D. Menczel, and S.H. Dillman, Dynamic Mechanical Analysis (DMA), in *Thermal Analysis of Polymers*. 2009. p. 387-495. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch5>.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

Chapitre IV: Résultats et discussion	72
Introduction	72
Partie A : Caractérisation des fibres naturelles utilisées.....	72
A.1 Caractérisation de la fibre DPLF modifiée chimiquement	72
A.1.1 Etude par DRX	72
A.1.2 Etude par FTIR	74
A.1.3 La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) de la DPLF traitée par silane.	76
A.2 Caractérisation des fibres utilisées avec les matrices thermodurcissables.....	77
A.2.1 Etude par DRX	77
A.2.2 Etude par FTIR	79
A.3 Caractérisation des fibres utilisées dans les composites à matrices PVC	80
A.3.1 Etude par DRX	80
A.3.2 Etude par FTIR	81
Partie B : Caractérisation des composites à matrice polyester insaturé 	82
B.1 Interférence de la DPLF_{NT}, l'EO et les NO dans le processus de réticulation.....	82
B.2 Les essais de traction	84
B.3 Etude morphologique	88
B.4 Analyse thermogravimétrique ATG et DSC	92
B.5 Analyse DMA	96
B.6 L'absorption d'eau	100
Partie C : Caractérisation des composites à matrice Epoxy	102
C.1 Les essais de traction	102
C.2 Analyse DMA.....	107
C.3 L'absorption d'eau	110
Partie D : Caractérisation des composites à matrice PVC	112
D.1 Les essais de traction	112

D.2 Etude morphologique	117
D.3 L'absorption d'eau	120
Références	122

Chapitre IV: Résultats et Discussion

Introduction

Les fibres naturelles utilisées dans cette étude ont fait l'objet d'une étude par la technique de diffraction des rayons X dans le but de calculer l'indice de cristallinité de chacune des fibres et pouvoir interpréter les résultats plus loin dans cette étude. La technique FTIR a été utilisée pour pouvoir comparer entre les différentes fibres, mais aussi afin de vérifier l'efficacité de certains traitements chimiques. Les propriétés des composites fabriqués ont été étudiées par différentes techniques et les résultats obtenus sont discutés dans ce chapitre.

Partie A : Caractérisation des fibres naturelles utilisées

A.1 Caractérisation de la fibre DPLF modifiée chimiquement

A.1.1 Etude par DRX

La **figure IV.1** montre le diffractogramme des différentes fibres DPLF qui ont subi différents traitements pour modification de surface, les spectres ont été portés à lignes empilées afin d'empêcher le chevauchement et permettre la visualisation de chaque spectre clairement ce qui facilite la comparaison.

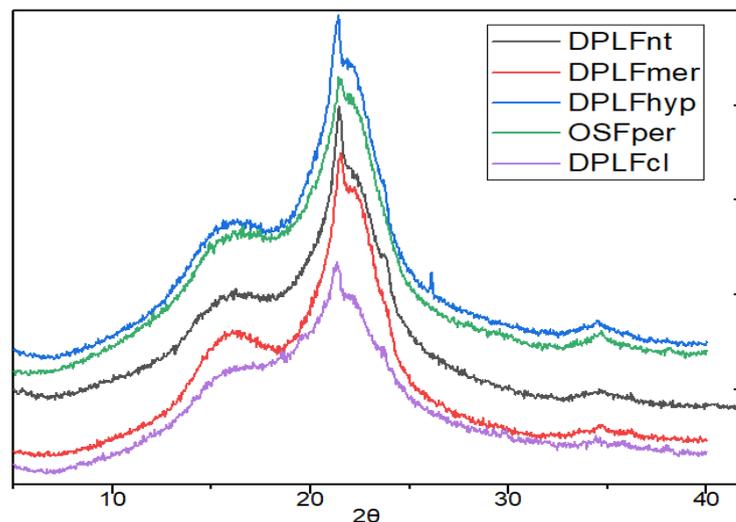


Figure IV.1 : Spectres DRX de la DPLF avec différents traitements chimiques.

Tous les diffractogrammes ont la même allure, avec différentes intensités et ce selon le type de traitement de surface appliqué, une première intensité vers $2\theta = 17^\circ$ sous la forme d'un halo qui représente l'intensité de la partie amorphe dans la fibre, une deuxième intensité d'un pic plus net vers $2\theta = 22^\circ$ qui indique la partie cristalline de la fibre. L'analyse par DRX montre que les différents traitements chimiques ont une différente influence et efficacité, cette différence se traduit par l'indice de cristallinité, on voit dans le tableau IV.1 l'indice de cristallinité I_{cr} des fibres DPLF selon différents traitements.

Tableau IV.1 : Cristallinité de la DPLF traitée et non-traitée.

Type de traitement	Signe	Indice de cristallinité I_{cr} (%)	Efficacité (%)
Sans traitement	DPLF _{NT}	52.3	-
Mercerisation 4%	DPLF _{mer4}	59.3	13.4
Mercerisation 6%	DPLF _{mer6}	60.9	16.4
Blanchiment par chloration	DPLF _{Cl}	58.7	12.2
Blanchiment par peroxyde	DPLF _{per}	55.9	6.9

Les I_{cr} de la DPLF traitée et la DPLF non-traitée ont été mis par ordre croissant dans un graphique en colonne dans la **figure IV.2**, l'analyse DRX a révélé que la DPLF_{NT} possède un taux de cristallinité de 52.3%, ce qui fait de la fibre DPLF un renfort important, car malgré son utilisation sans traitement, le taux de cristallinité demeure considérable. On peut voir aussi que le traitement par NaOH assure les meilleurs taux de cristallinité avec un indice de cristallinité I_{cr} de 59.3% et 60.9% respectivement avec la DPLF_{mer4} et DPLF_{mer6}. En termes d'efficacité, le traitement par 4% NaOH améliore la cristallinité de 13.4%, et avec 6% NaOH, la cristallinité de la DPLF saute vers 60.9% qui est considéré une amélioration de 16.4%, cette amélioration du taux de cristallinité après avoir mercerisé la DPLF peut être expliquée par l'élimination d'une portion de la lignine, cette dernière étant amorphe [1], son élimination va certainement contribuer à l'augmentation du taux de cristallinité, la mercerisation élimine aussi une bonne partie des huiles et de cire. [2]

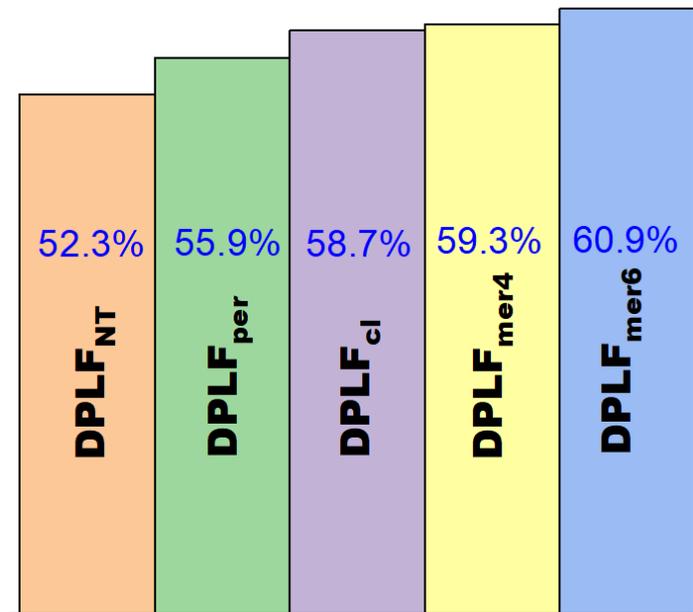


Figure IV.2 : Graphique en colonne des Icr de la DPLF.

A.1.2 Etude par FTIR

Dans la **figure IV.3** on voit les spectres FTIR de la DPLF_{NT} et la DPLF_{mer6}.

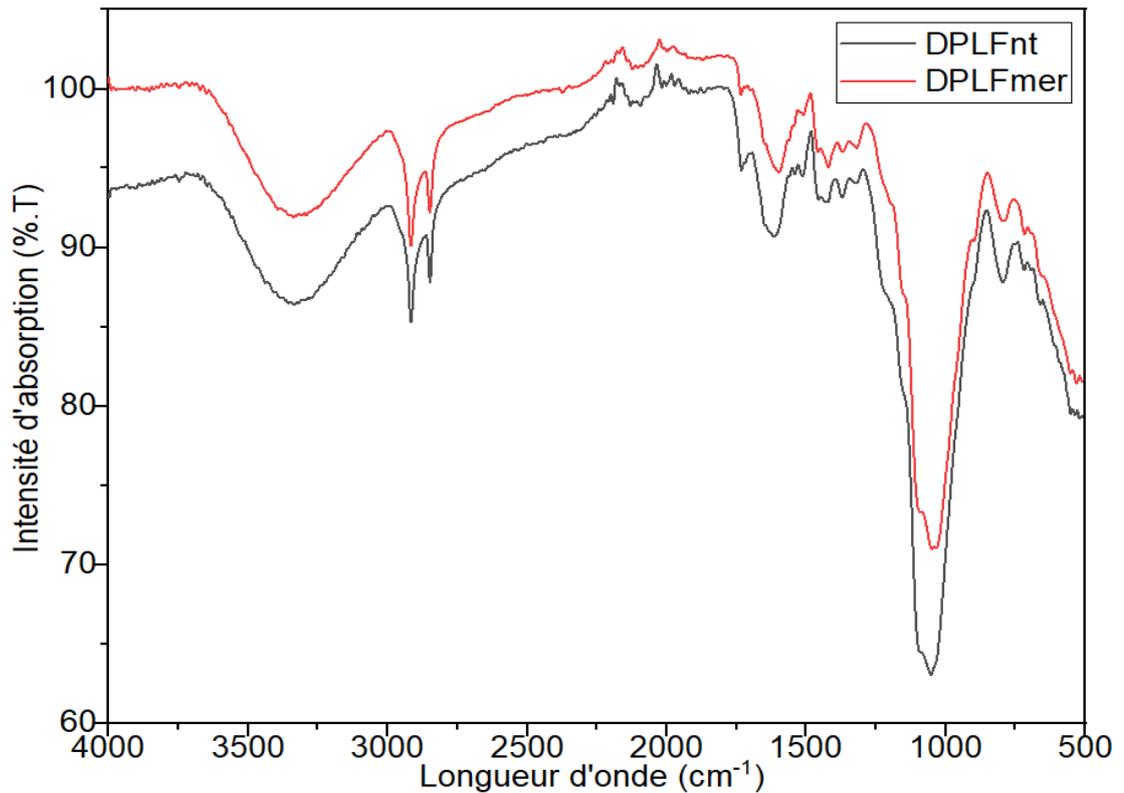


Figure IV.3 : Spectre IR de la DPLF_{NT} et la DPLF_{mer6}.

La première chose à remarquer est la présence des deux bandes d'absorption en 2919 cm^{-1} et en 2848 cm^{-1} dans le cas de la DPLF_{NT} et la DPLF_{mer6}, ces deux bandes sont

caractéristique de la liaison C-H aliphatique des groupes méthyle et méthylène, respectivement symétrique et asymétrique. La bande large vers 3332 cm^{-1} est aussi présente dans les deux spectres, cette dernière vers 3332 cm^{-1} indique la présence du groupe hydroxyle -OH dans les deux échantillons, aussi, avec la DPLF_{NT}, une bande intense vers 1052 cm^{-1} est attribuée à la liaison C-O présente dans l'holocellulose et la lignine, cette bande d'absorption est toujours présente dans le cas de la DPLF_{mer6} vers les 1053 cm^{-1} mais avec une intensité moindre, cela est due au fait que le nombre des liaisons C-O est moindre après le traitement de mercerisation éliminant une partie de la lignine et conduisant à la dissolution de l'hémicellulose en laissant moins de groupements hydroxyles dans la structure de la fibre. [2-5]

Une bande moyenne vers 1610 cm^{-1} est attribuée au carbone doublement lié C=C des alcènes (lignines) qui a subi une baisse d'intensité après mercerisation. La fonction carbonyle C=O des cétones non-conjuguées et des esters et caractéristique de l'hémicellulose apparait en bande faible vers 1736 cm^{-1} et qui est presque supprimée dans le cas du spectre de la DPLF_{mer6} traitée par 6% NaOH.

Dans la **figure IV.4** les deux spectres FTIR des deux composés Silanes utilisés sont présentés (Silane A147 et Silane A189), ces deux spectres vont servir comme empreinte dans l'analyse des spectres de la DPLF traitée par Silane (DPLF_{sil1} et la DPLF_{sil2})

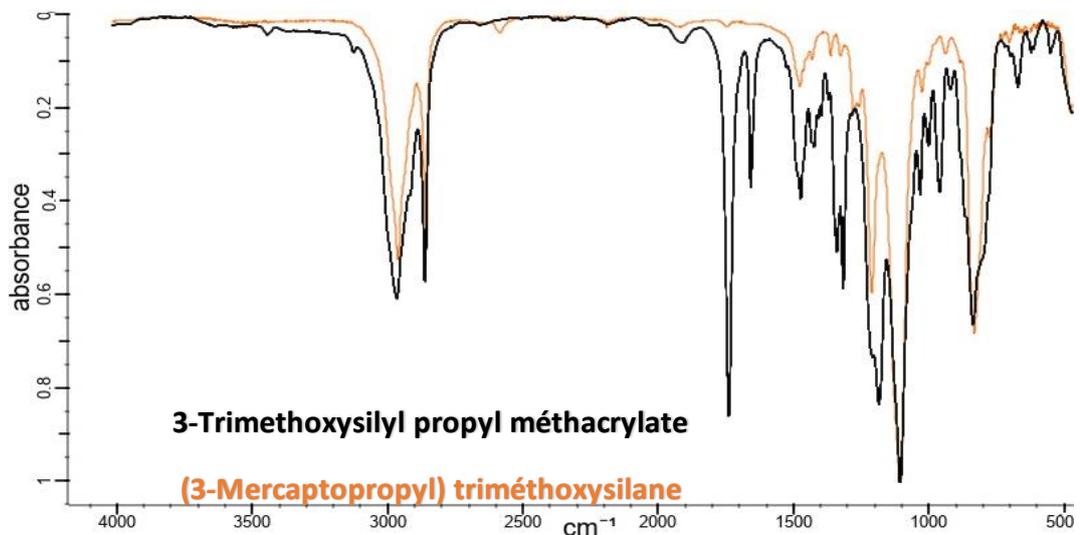


Figure IV.4 : Spectres FTIR du Silane A174 et A189 [6, 7]

La **figure IV.5** montre les spectres FTIR de DPLF_{NT}, DPLF_{sil1} et DPLF_{sil2}.

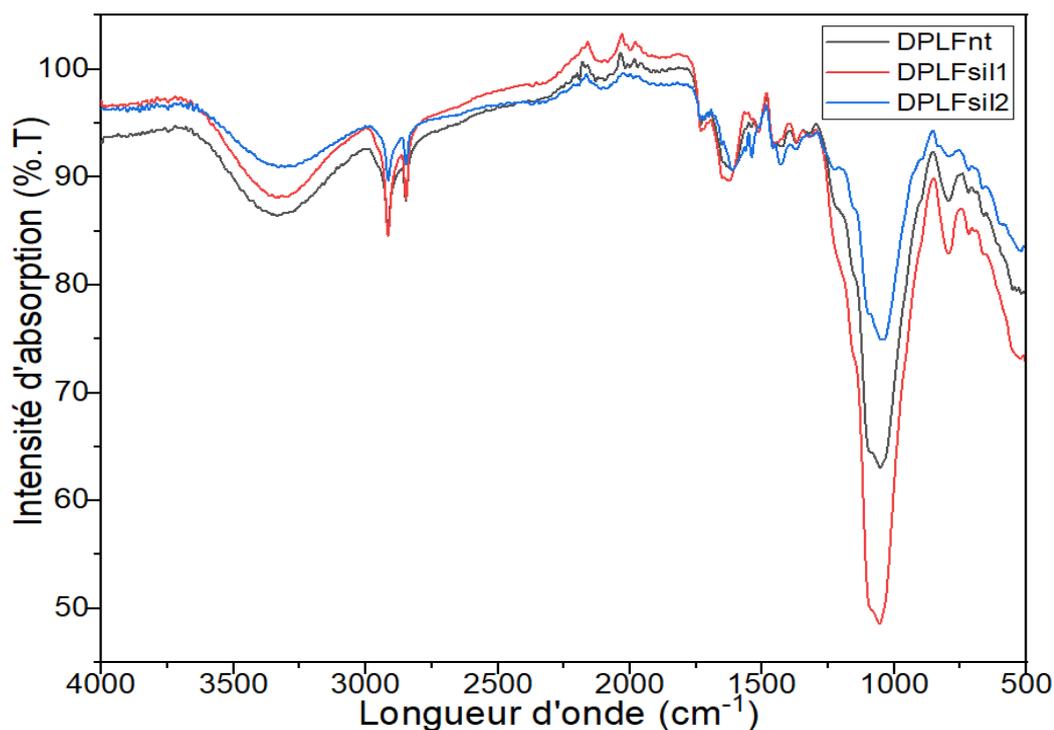


Figure IV.5 : Spectres FTIR de DPLF_{NT}, DPLF_{sil1} et DPLF_{sil2}

Les silanes après avoir été hydrolysés, réagissent avec les groupements hydroxyles présents sur la surface de fibre, donc plus le processus de silanisation est efficace, plus une diminution du nombre des groupes hydroxyles est attendue, cela peut être remarqué dans la **figure IV.5**, où la bande d'absorption large de la DPLF_{NT} vers 3332 cm⁻¹ apparaît toujours dans les spectres de DPLF_{sil1} et DPLF_{sil2} mais avec moins d'intensité. Les spectres FTIR dans la **figure IV.5** indiquent aussi que le traitement par Silane A189 était beaucoup plus efficace par rapport au traitement par Silane A174, car l'intensité du pique des hydroxyles s'est considérablement diminuée. La forte intensité de l'élongation C-O vers 1052 cm⁻¹ est présente dans les 3 spectres, mais elle est plus intense dans le cas de la DPLF_{sil1}, cela peut être expliqué par les spectres empreints dans la **figure IV.4**, où le Silane A147 présente une intensité maximale vers 1100 cm⁻¹.

A.1.3 La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) de la DPLF traitée par silane.

Afin de vérifier l'efficacité de la procédure de silanisation, et que l'organosilane s'est bien réagi avec la fibre traitée, la technique EDX a été utilisée où la présence de l'élément silicium (Si) indique la présence de l'organosilane sur la surface. La **figure IV.6** représente

deux spectres EDX de la $DPLF_{sil1}$ (silanisation de la $DPLF_{NT}$ par le MPS) et de la $DPLF_{mix1}$ (silanisation de la $DPLF_{mer}$ par le MPS).

La **figure IV.6** représente le spectre EDX de la $DPLF_{sil1}$ et la $DPLF_{mix1}$, il est clair d'après les deux spectres que l'élément Si est présent après avoir traité la DPLF par le MPS ce qui valide la procédure utilisée, or il a été remarqué aussi que la silanisation de la DPLF déjà mercerisée garantit une fixation d'une quantité plus importante de l'organosilane sur la surface de la DPLF.

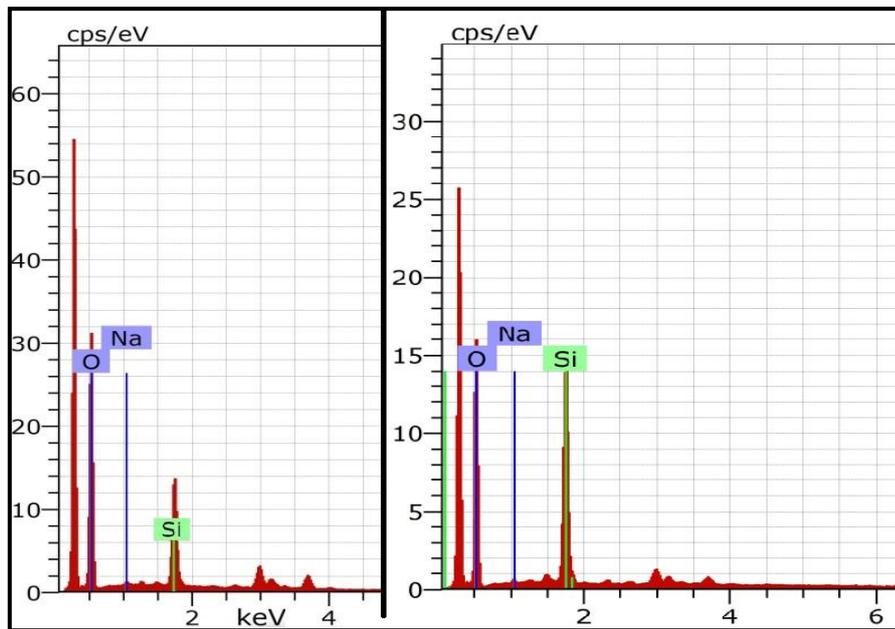


Figure IV.6 : Spectre EDX de la $DPLF_{sil1}$ et la $DPLF_{mix1}$

A.2 Caractérisation des fibres utilisées avec les matrices thermodurcissables

A.2.1 Etude par DRX

La $DPLF_{NT}$, l'écorce d'orange non traitée (EO) et les noix d'olive non traitées (NO) ont été étudié aussi par la technique DRX, les diffractogrammes des 3 renforts sont représentés dans le graphique à lignes empilées dans la **figure IV.7** afin de permettre la comparaison et l'interprétation plus loin dans notre étude.

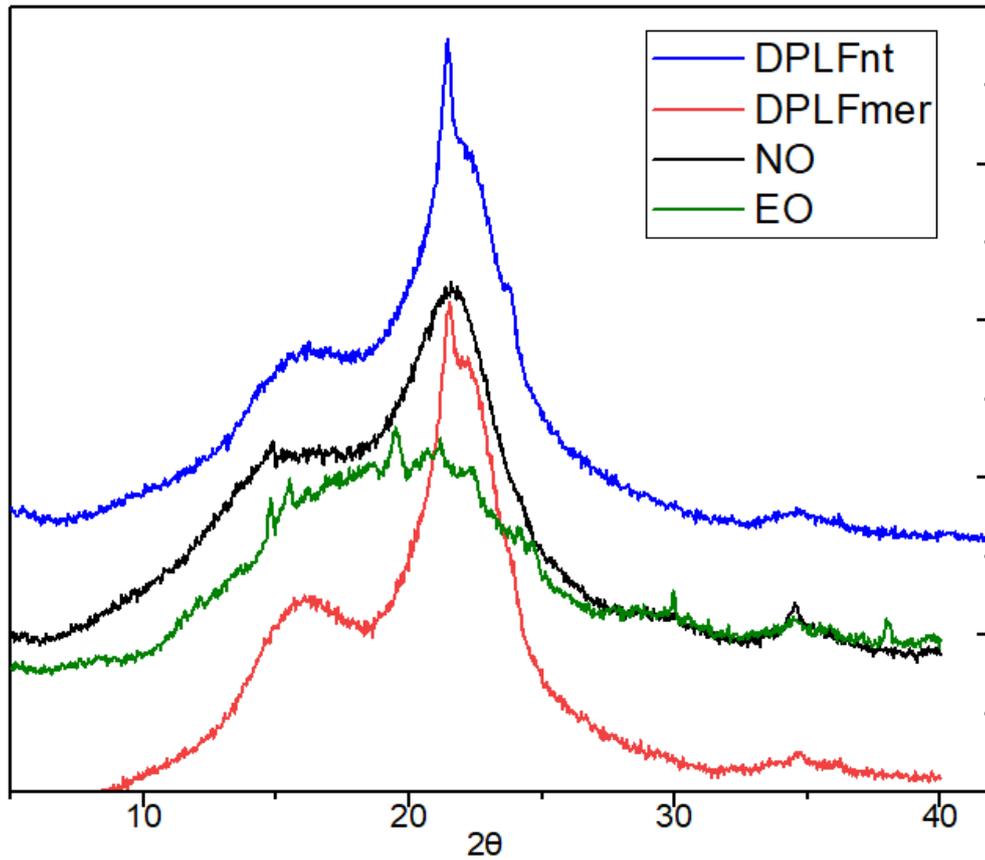


Figure IV.7 : Spectres DRX des fibres DPLF_{NT}, DPLF_{mer6}, EO et NO

Les indices de cristallinité sont calculés et regroupés dans le **tableau IV.2**.

Tableau IV.2 : Indices de cristallinité de la DPLF_{NT}, EO et NO.

Type de renfort	Signe	Indice de cristallinité I _{cr} (%)	Différence (%)*
Fibre de palmier dattier non traitée	DPLF _{NT}	52.3	-
DPLF (Mercerisation 6%)	DPLF _{mer6}	60.9	16.4
Ecorces d'oranges	EO	60.6	15.9
Noix d'olives	NO	58.9	12.6

*La différence a été mesurée par rapport à l'I_{cr} le plus petit (ici celui de la DPLF_{NT})

On remarque que les écorces d'oranges EO ainsi que les noix d'olives ont un indice de cristallinité plus important que la DPLF_{NT}, 15.9% et 12.6% respectivement. Sachant que la DPLF_{mer6} représente l'indice de cristallinité optimum qu'on peut avoir avec une DPLF traitée (60.9%), il a été constaté que l'EO possède un taux de cristallinité presque égal à celui de la DPLF_{mer6} avec un I_{cr} de 60.6% contre 60.9%, ce qui fait que l'EO représente un renfort important à considérer du point de vue cristallinité.

A.2.2 Etude par FTIR

L'analyse des spectres FTIR de la DPLF_{NT}, l'EO et les NO représentés dans la **figure IV.8** montrent la même allure des bandes d'absorption et avec différentes intensités.

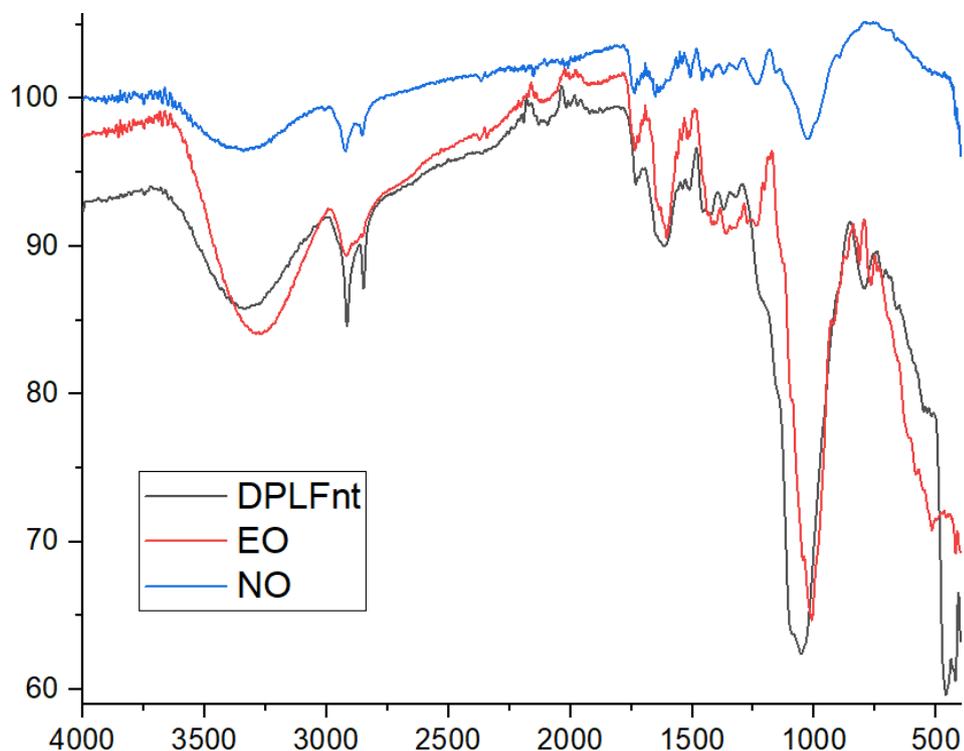


Figure IV.8 : Spectres FTIR des fibres DPLF_{NT}, EO et NO.

Contrairement à la DPLF_{NT} et les NO, le spectre de l'EO indique une bande de groupement hydroxyle –OH plus large et intense avec un petit décalage du pic du 3332 cm⁻¹ vers 3268 cm⁻¹. La largeur et l'intensité du pic peuvent être expliquées par le fait que les écorces d'oranges sont riches en composé phénolique ce qui contribue à rendre la bande caractéristique des –OH plus intense, le décalage du pic vers 3268 cm⁻¹ est attendu dans les composés portant la fonction carboxyle tel l'acide citrique. [4]

Le spectre des NO possède la même allure avec celui de la DPLF_{NT} mais avec beaucoup moins d'intensité dans tous les groupes présents notamment le groupe hydroxyle.

A.3 Caractérisation des fibres utilisées dans les composites à matrices PVC

A.3.1 Etude par DRX

Les autres fibres utilisées dans cette étude ont été utilisées sans modification de surface, la **figure IV.9** regroupe les spectres DRX de ces fibres dans un graphique à lignes empilées pour comparaison des allures des spectres.

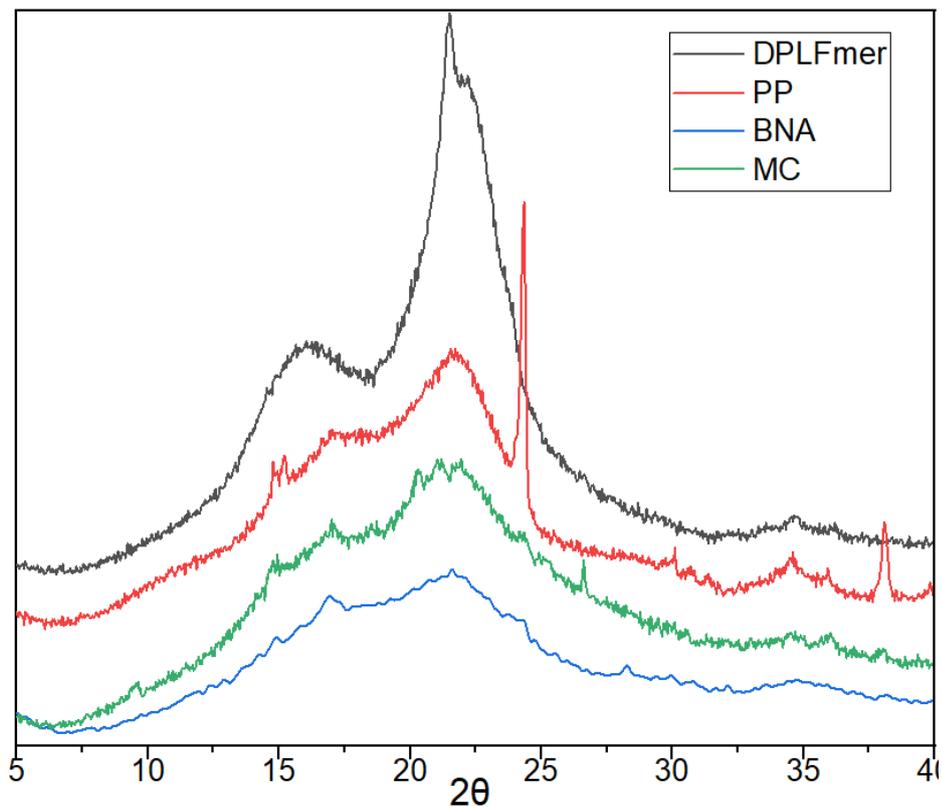


Figure IV.9 : Spectres DRX des fibres PP, BNA et MC et la DPLF_{mer6}

Le **tableau IV.3** regroupe les indices de cristallinités des fibres utilisées comme renfort dans la fabrication des composites à matrices thermoplastique (PVC)

Tableau IV.3 : Indices de cristallinité du MC, PP, BNA.

Type de renfort	Signe	Indice de cristallinité I _{cr} (%)	Différence (%)*
Marc de café	MC	42.2	-
cosses de petits pois	PP	51.8	22
Ecorces de banane	BNA	49.4	17
DPLF (Mercerisation 6%)	DPLF _{mer6}	60.9	44

*La différence a été mesurée par rapport à l'I_{cr} le plus petit (ici celui du MC)

A.3.2 Etude par FTIR

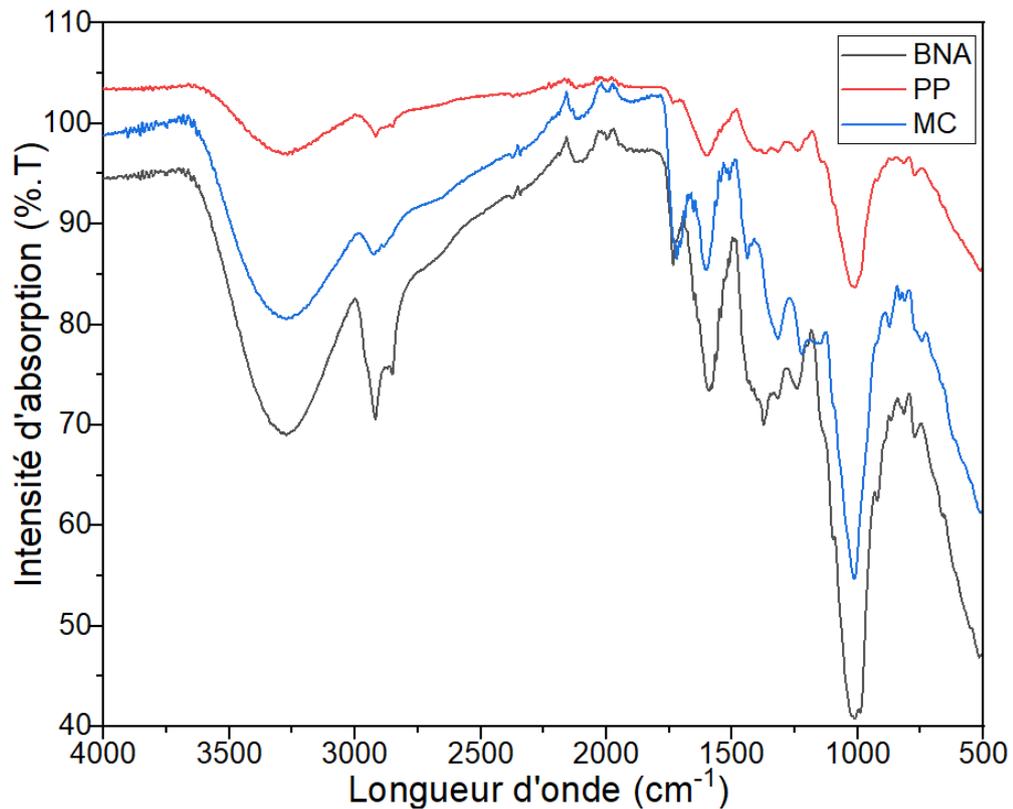


Figure IV.10 : Spectres FTIR des fibres BNA, PP et MC

La **figure IV.10** regroupe les spectres FTIR du PP, MC et du BNA, on peut voir que les trois possèdent la même allure avec les spectres discutés précédemment (DPLF, EO et NO), avec une bande caractéristique des groupes hydroxyles beaucoup moins large et moins intense que celles du BNA et le MC, de même, on peut remarquer que la forte intensité de l'élongation C-O vers 1030 cm^{-1} est présente dans les 3 spectres, mais elle est remarquablement plus intense avec la BNA qu'avec le MC et le PP, ce qui peut être expliqué par la faible quantité de la lignine rentrant dans la composition du PP.

Partie B : Caractérisation des composites à matrice polyester insaturé

B.1 Interférence de la DPLF_{NT}, l'EO et les NO dans le processus de réticulation

Comme le processus de réticulation de la résine polyester instaurée (RPI) est un processus à une chaîne de réactions chimiques exothermiques, qui commence par l'ajout du catalyseur, en passant par la gélification et se terminant par la solidification à la fin de réaction, la présence d'une interférence des fibres utilisées avec la réticulation de l'RPI a été vérifiée. Les paramètres de durcissement calculés sont énumérés dans le **tableau IV.4**.

Tableau IV.4 : Paramètres de durcissement de la RPI avec 5% et 10% de renfort naturel.

	Temps de gel (min)	Température de gel (°C)	Temps du pic (min)	Température de pic (°C)	gel à pic (min)	Ttaux (°C/min)
RPI	10.4	32.5	21	98.5	11	6.0
10% DPLF	11	32	20	100	12	5.7
5% NO	11	31	21	99	10	6.8
10% NO	11	31	22.5	100	11.5	6.0
5% EO	12	31	22	107	10	7.6
10% EO	31	32	72	59	41	0.7

La **figure IV.11** montre un graphique des données collectées durant l'analyse de durcissement de la RPI avant et après l'ajout des différents renforts.

D'après les résultats, on peut conclure que la résine RPI utilisée dans cette étude a un temps de gélification t_{gel} de 10.4min, et que la DPLF et les NO ajoutés à un taux de 5% et 10% n'ont pas une influence remarquable sur le processus de durcissement de la RPI, par contre, l'analyse des paramètres de durcissement avec 5% et 10% d'EO a montré la présence d'une interférence avec la réaction de réticulation de la RPI après l'ajout du MEKP, l'ajout de 5% d'EO a augmenté le t_{gel} par 15.38% (de 10.4 min à 12 min) et a remarquablement augmenté la température du pic exothermique (T_{pic}) de 98.5°C à 107°C, ce qui fait que le taux d'augmentation de température moyen est de 7.6 °C/min contre 6.0 °C/min avec la RPI pure (augmentation de 26.6 %).

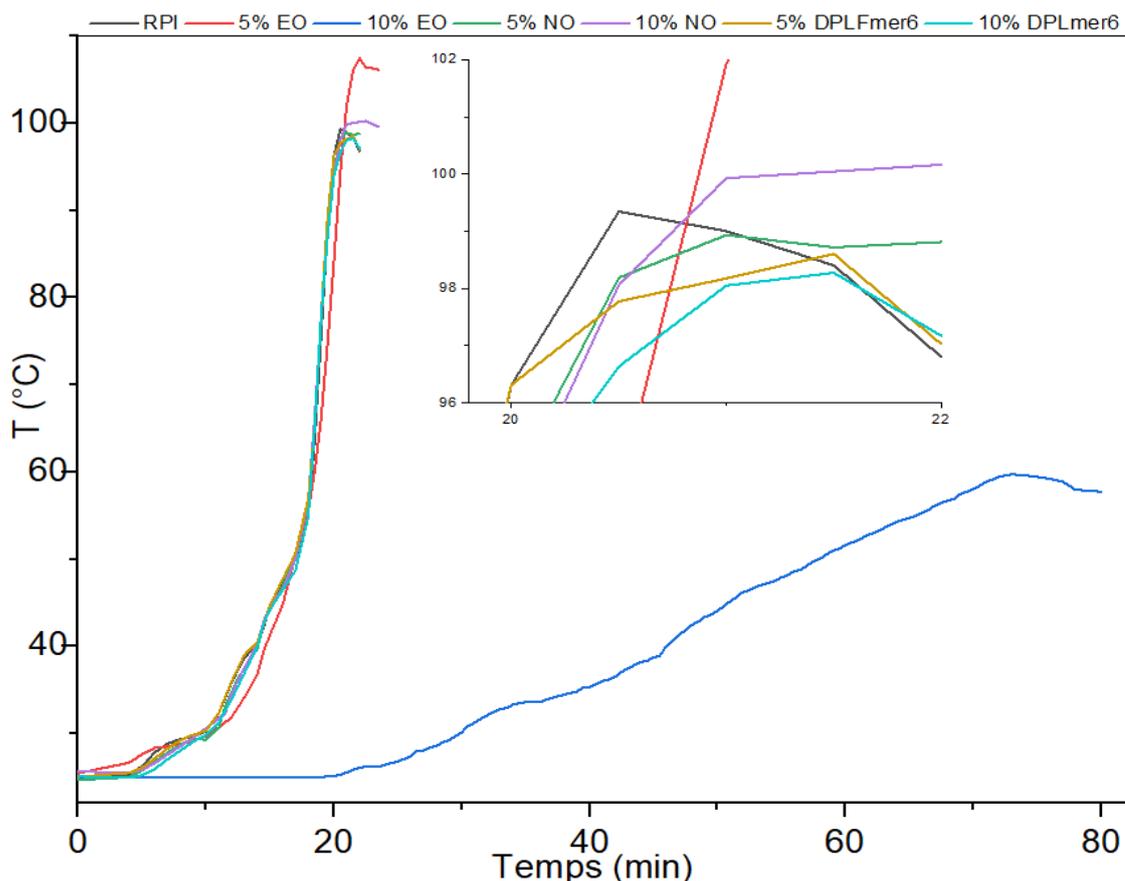


Figure IV.11 : Evolution de la température de la RPI pendant le durcissement.

L'ajout de 10% d'EO a notablement influencé le t_{gel} avec une augmentation de 198.07% (de 10.4 min à 31 min) et a significativement réduit la T_{pic} de 98.5 °C à 59 °C (-40%), la diminution de la T_{pic} peut être expliquée par le temps de pic qui vaut 72 min contre 21 min avec la RPI pure, ce qui fait que la vitesse moyenne d'augmentation de température (VT) durant la réticulation était de 0.7 °C/min contre 6 °C/min avec la RPI seule, une petite VT laisse le temps à la RPI d'échanger la chaleur avec son environnement et ainsi la T_p est 40% moins que celle de la RPI seule. [8, 9]

L'effet de retardement de la réaction de polymérisation est autrement dit une inhibition de la réaction chimique exothermique qui peut être expliqué par la présence de composés phénoliques dans la composition des écorces d'orange, sachant que certains des inhibiteurs de durcissement des RPI connus industriellement sont aussi des inhibiteurs à composition phénolique, mais l'interférence des extraits des EOs avec la réaction de réticulation des RPIs n'a pas été étudiée avant et ce à notre connaissance, cette interférence agit comme une inhibition des réactions de réticulation probablement par la consommation

des radicaux libres du MEKP, sachant que les paramètres de réticulation ont une grande influence sur les propriétés des composites à fabriquer [8-10]

B.2 Les essais de traction

Les composites RPI préparés ont été testé mécaniquement comme décrit précédemment, au moins trois éprouvettes ont été testées pour chaque composite RPI préparé, les résultats, en valeurs moyennes, de chaque composite ont été calculés et rapportés dans le **tableau IV.5**.

Tableau IV.5 : Résistances à la traction et allongement à la rupture des composites RPI hybrides.

Composite	Formulation (%)				Résistance à la rupture (MPa)	L'allongement à la rupture (%)
	RPI	DPLF _{mer6}	NO	EO		
C0	100	0	0	0	22.8	3.1
C1*	90	10	0	-	23.7	4.9
C2*	90	0	10	-	15.5	3.5
C3	90	5	5	-	21.5	3.9
C4	90	2.5	7.5	-	20.8	3.9
C5	90	7.5	2.5	-	21.1	4.1
C6	90	-	10	0	15.5	3.5
C7*	90	-	0	10	32.2	4.8
C8	90	-	5	5	24.4	4.7
C9	90	-	2.5	7.5	32.4	6
C10	90	-	7.5	2.5	18.2	3.6
C11	90	10	-	0	23.7	4.9
C12	90	0	-	10	32.2	4.8
C13	90	5	-	5	24.3	3.8
C14	90	2.5	-	7.5	25.6	4.7
C15	90	7.5	-	2.5	21.3	3.5

* Le C₁ est le même composite C₁₁. Le C₂ est identique au C₆ et le C₇ représente le même composite C₁₂

Les graphiques dans les **figures IV.12, IV.13 et IV.14** illustrent les variations des résistances à la traction et les allongements à la rupture des composites RPI-DPLF/EO, RPI-NO/EO et RPI-DPLF/NO respectivement.

De la **figure IV.12**, on remarque une amélioration de la résistance à la traction (RT) de tous les composites RPI-DPLF-EO et ce par rapport à la RPI seule (C0) à l'exception du composite C15 contenant 7.5% DPLF et 2.5% EO qui a subi une diminution de -6.5%, la résistance à la traction augmente au fur et à mesure que la teneur en DPLF diminue et celle de l'EO augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne la résistance à la traction optimale de 41.2%. Quant à l'allongement à la rupture, il subit une amélioration de +3.9% dans le composite

C11 (10% DPLF) et diminue dans le cas du composite C15, ce dernier augmente ensuite au fur et à mesure que le taux de l'EO est ajouté, la RT optimale est obtenue avec le composite C12 contenant 10% d'EO (+41.22%) Les résultats trouvés sont en accord avec plusieurs travaux précédents.

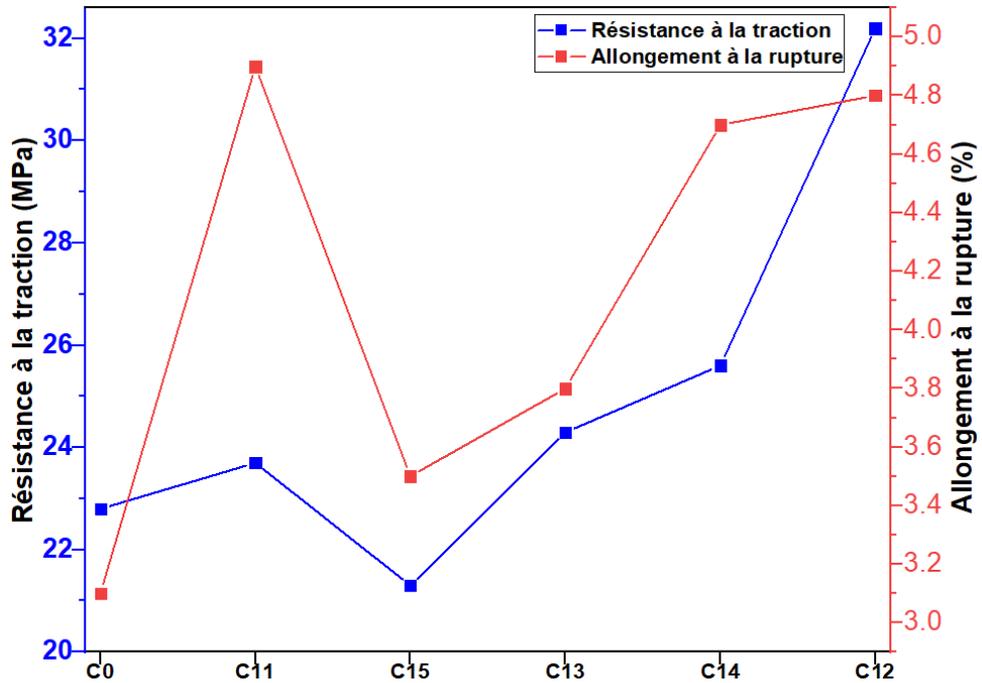


Figure IV.12 : Variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des composites RPI-DPLF-EO

Il a été remarqué qu'en termes de résistance à la traction (RT), les composites hybrides C13 et C14 (contenant 5% et 2.5% DPLF respectivement) ont atteint une RT qui dépasse celle du polyester seul (C0) par 6.6% et 12.3% respectivement.

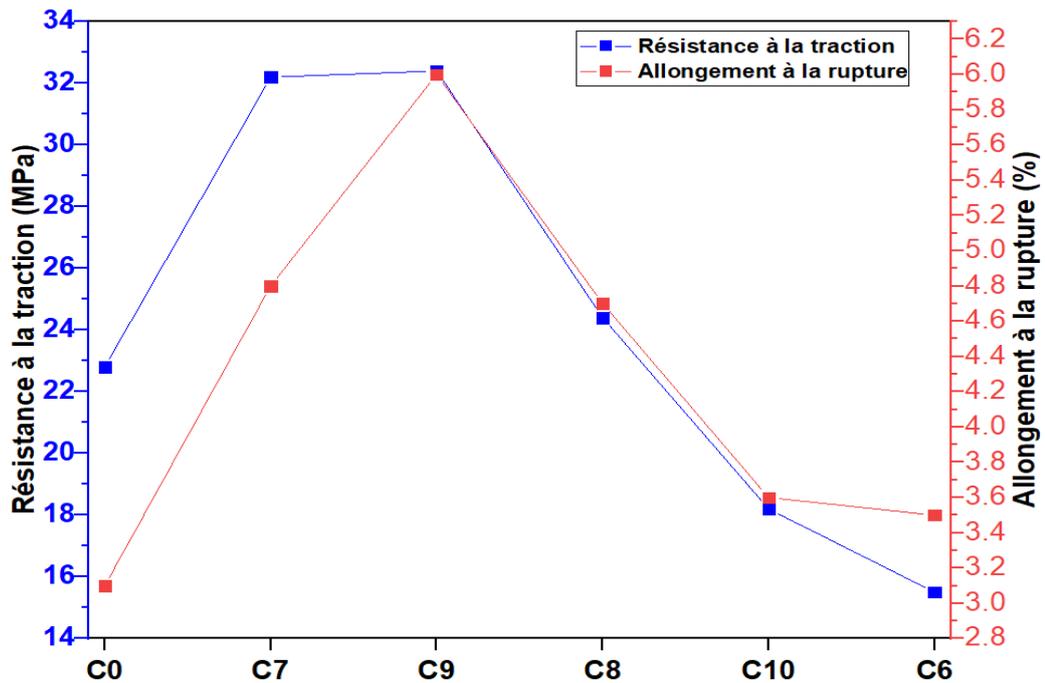


Figure IV.13 : Variation de la résistance à la rupture et l’allongement à la rupture des composites RPI-NO-EO

La **figure IV.13** illustre les résultats trouvés avec les composites à renfort seul et hybride RPI/NO-EO. Comme discuté précédemment, 10% d’EO a causé une augmentation de la résistance à la traction (RT) avec +41.22%. Au début, l’incorporation de 2.5% des NO en C9 n’a causé aucun changement significatif sur la résistance à la traction (RT) et l’allongement à la rupture (AR), mais au-delà de ce taux, la RT et l’AR diminuent au fur et à mesure que le taux de l’EO diminue au profit des NO. Les composites C10 et C6 contenant 7.5% de NO et 10% de NO respectivement ont des RT inférieures à celles des RPI seule, ce qui indique que les propriétés mécaniques des composites contenant des taux élevés des NO ont subi une dégradation qui atteint le minimum de la RT en composite C6 avec une dégradation de -32% par rapport à la RPI seule en C0.

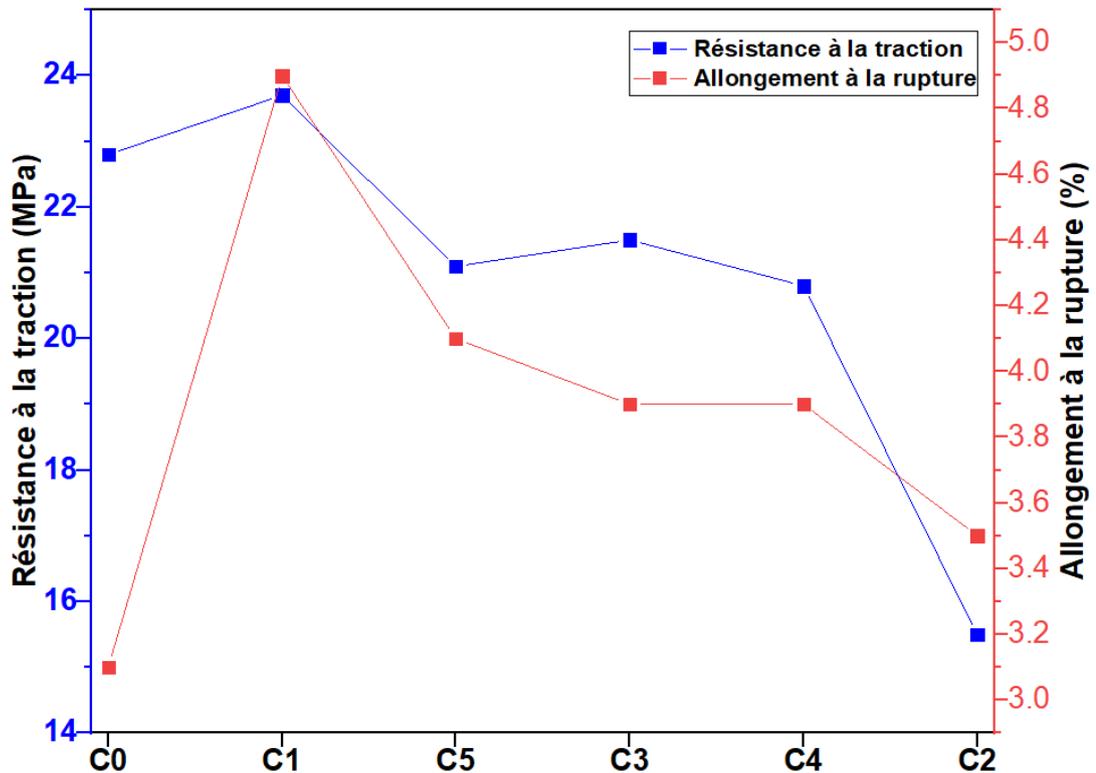


Figure IV.14 : Variation de la résistance à la rupture et l'allongement à la rupture des composites RPI-DPLF-EO

Les composites à matrice RPI et renforts hybrides DPLF-NO n'ont montré aucun effet particulier par rapport aux composites précédents. Comme nous avons déjà vu, avec le composite C1 qui contient 10% de DPLF_{mer6}, y'a une amélioration légère de la RT (+3.9%). En augmentant le taux des NO, la RT continue à diminuer jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur la plus petite enregistrée avec le composite C2 avec une dégradation de -32% par rapport à la RPI seule en C0.

La **figure IV.15** regroupe les RT et les AR de tous les composites RPI préparés afin de pouvoir comparer les différents résultats. On remarque qu'en termes d'allongement à la rupture (représenté par des bars dans la **figure IV.15**) tous les composites RPI ont subi une amélioration de l'AR par rapport à la RPI non renforcée, avec une valeur optimale enregistrée avec le composite C9 contenant un renfort hybride de 7.5% d'EO et 2.5% de NO, ce dernier qui possède une valeur optimale de l'AR est accompagné aussi d'une valeur optimale en termes de la RT (+41.22%), on remarque également que la meilleure hybridation de renforts est celle notée avec les composites contenant les EO et les NO. Ces résultats peuvent être expliqués par l'indice de cristallinité important de l'EO qui vaut 60.6% et celui des NO de 58.9% de partie cristalline. Malgré l'indice de cristallinité important de la DPLF_{mer6}, cette dernière n'a pas donné des composites RPI d'une RT importante, ce qui

indique que d'autres facteurs autres que la cristallinité peuvent jouer un rôle déterminant quand il s'agit du renfort de la RPI, la morphologie des composites préparés va être étudié dans la section suivante pour investir les résultats trouvés dans cette étude mécanique.

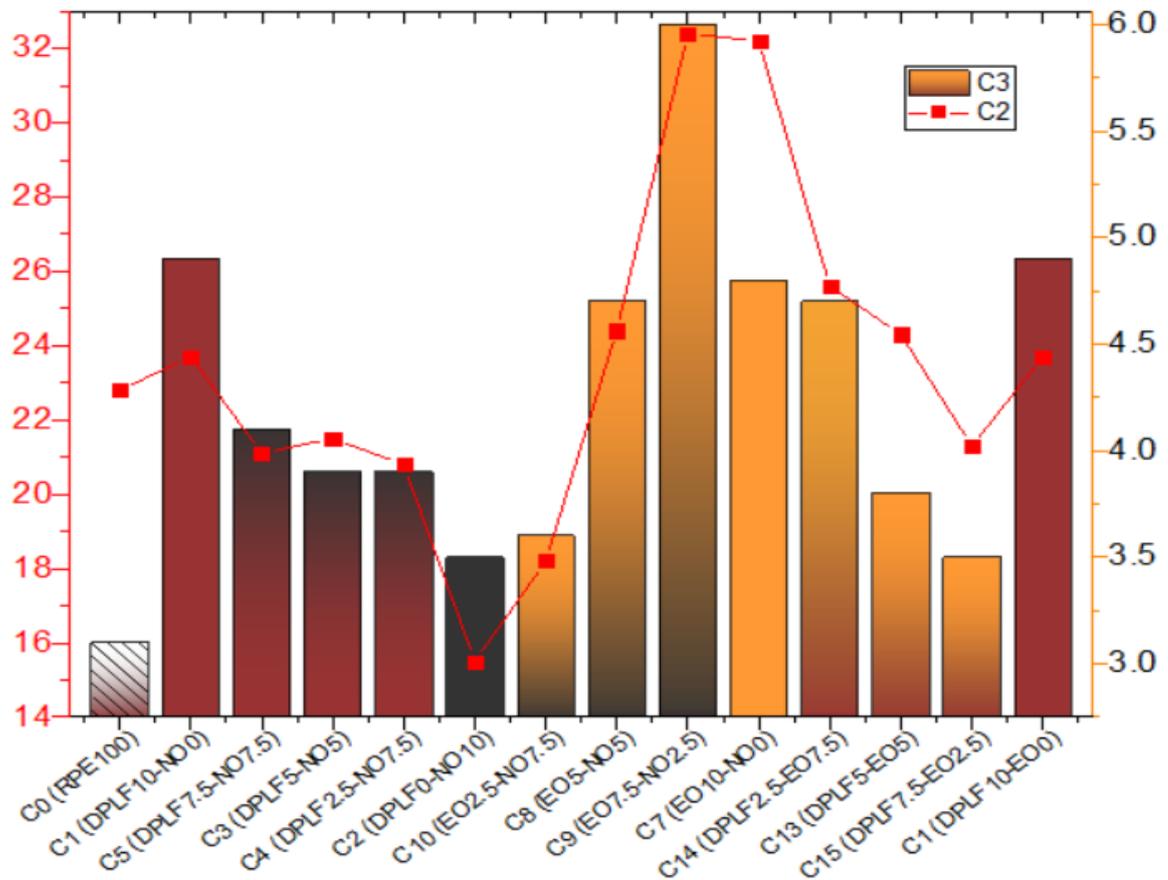


Figure IV.15 : Variation de la résistance à la rupture et l'allongement à la rupture de tous les composites RPI.

B.3 Etude morphologique

Dans ce qui suit, l'interaction entre les fibres utilisées et la matrice RPI va-t-être étudiée. De la **figure IV.16** on voit le micrographe MEB du composite RPI-DPLF_{NT} et le micrographe du composite C1 (RPI-DPLF_{mer6}) dans la **figure IV.17**.

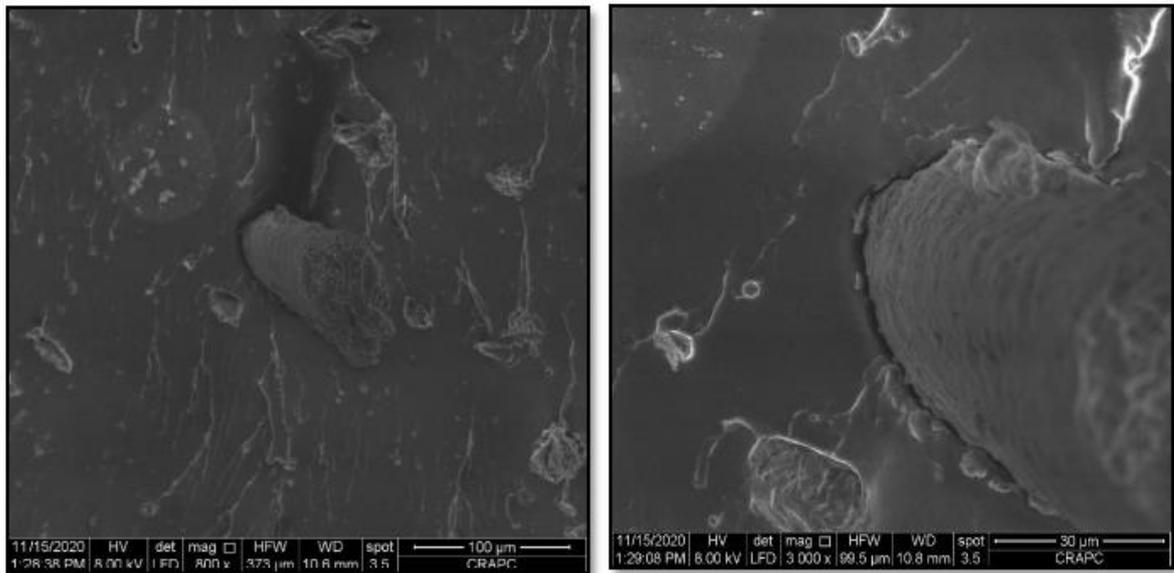


Figure IV.16 : Micrographes MEB de composites RPI-DPLF_{NT}

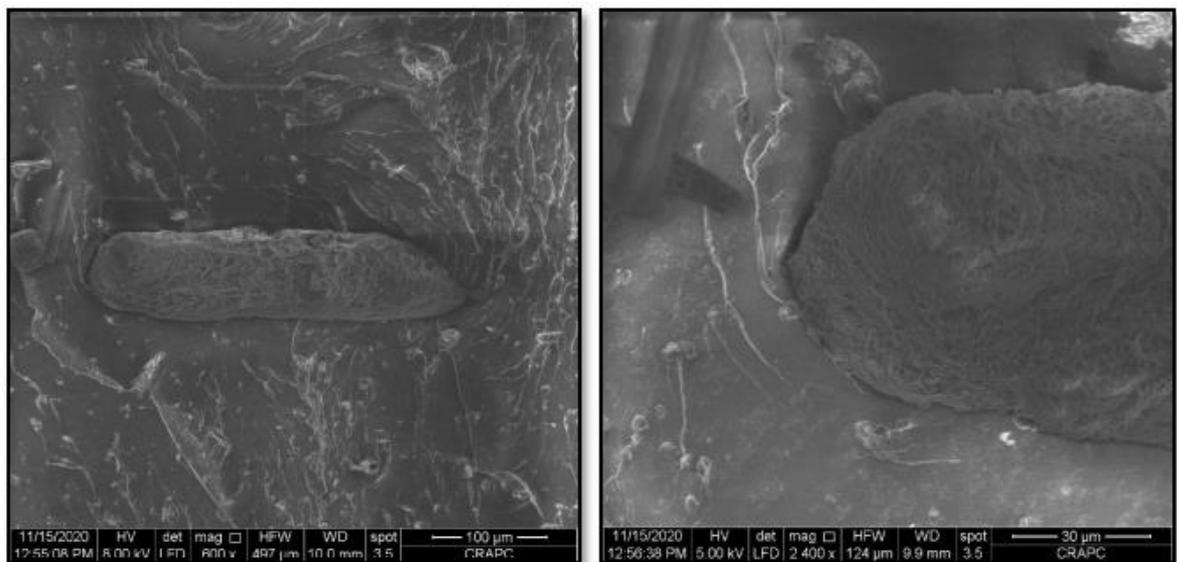


Figure IV.17 : Micrographes MEB de composites RPI-DPLF_{mer6} (C1)

On peut voir dans la **figure IV.16**, que la DPLF_{NT} a subi un retraitement (connu sous le nom pull-out en anglais) dans le point de fracture, avec un détachement très clair de la matrice RPI. Par contre, dans la **figure IV.17**, un changement de la surface de la DPLF a été détecté, on voit que sa surface est plus rugueuse sans pull-out et que la surface de la matrice RPI est plus rugueuse que dans le cas de la DPLF_{NT}, en addition, une adhésion très améliorée a été remarquée entre DPLF_{mer6}-RPI, cette amélioration d'adhésion ainsi que la rugosité de surface sont attendus après le traitement de mercerisation qui a modifié la surface de la DPLF en éliminant une partie de la lignine et de pectine et en laissant plus de groupement hydroxyles exposé sur la surface, ce qui améliore l'interaction DPLF-RPI. [11]

La **figure IV.18** montre la morphologie du composite RPI-EO (C7). Contrairement à la DPLF qui possède une forme longitudinale avec une longueur approximative estimée à 200 μm , l'EO a une forme beaucoup moins longitudinale et qui est souvent aléatoire avec des longueurs qui avoisinent les 70 μm .

La rugosité de surface des EO est très remarquable par rapport à celle de la DPLF_{mer6} avec une adhésion presque complète ce qu'explique les bonnes propriétés mécaniques enregistrées avec les composites contenant de l'EO.

La **figure IV.19** montre la morphologie du composite C2 contenant 10% de NO, il paraît de ces micrographes que la forme du NO est longitudinale comme dans le cas de la DPLF avec une surface plus rugueuse que celle du DPLF, cette rugosité de surface a amélioré l'adhésion avec la matrice RPI ou on peut voir dans le micrographe (A) la trace du frottement avec la matrice ce qui indique la force d'attachement entre NO-RPI.

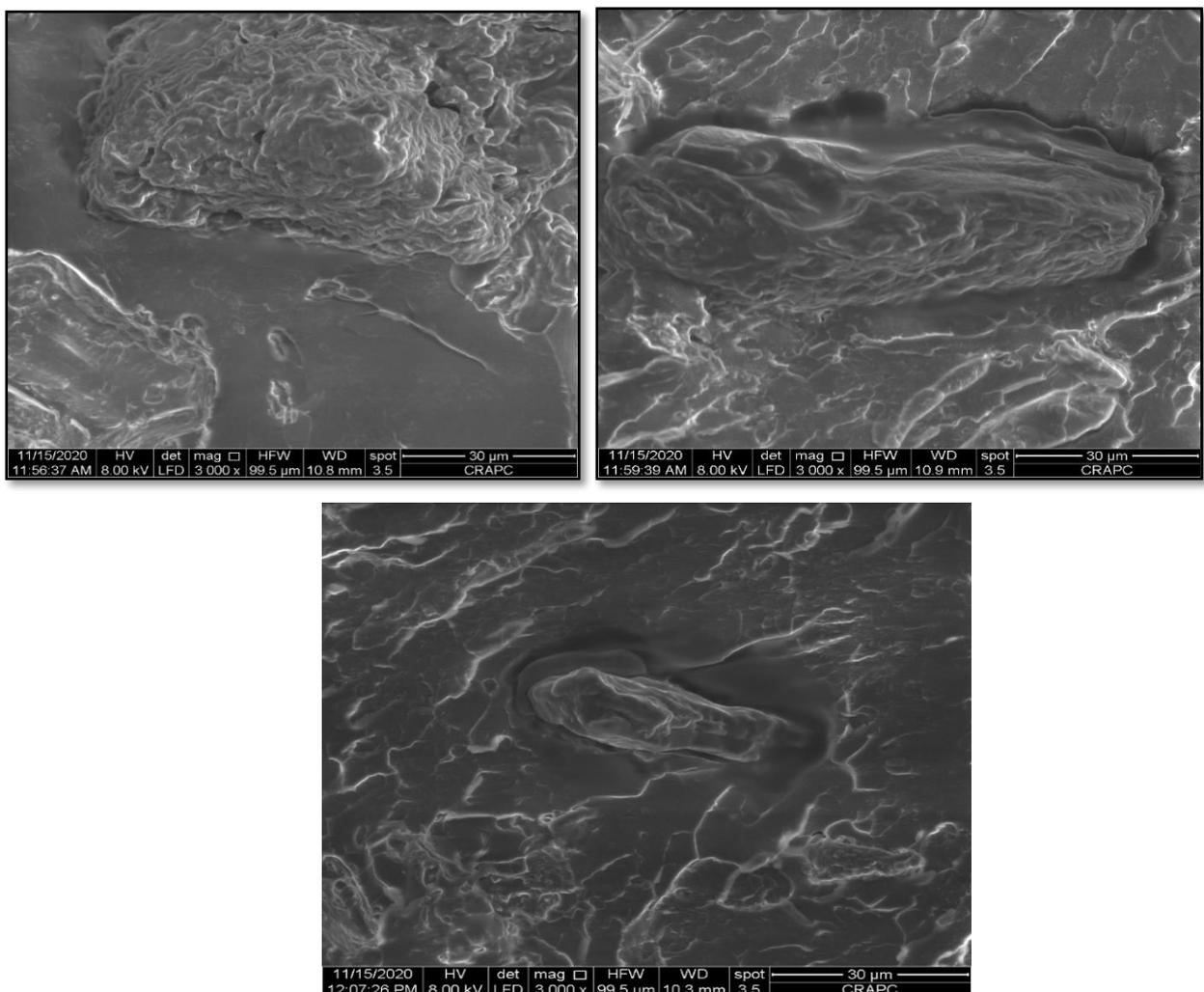


Figure IV.18 : Micrographes MEB du composite RPI-EO (C7)

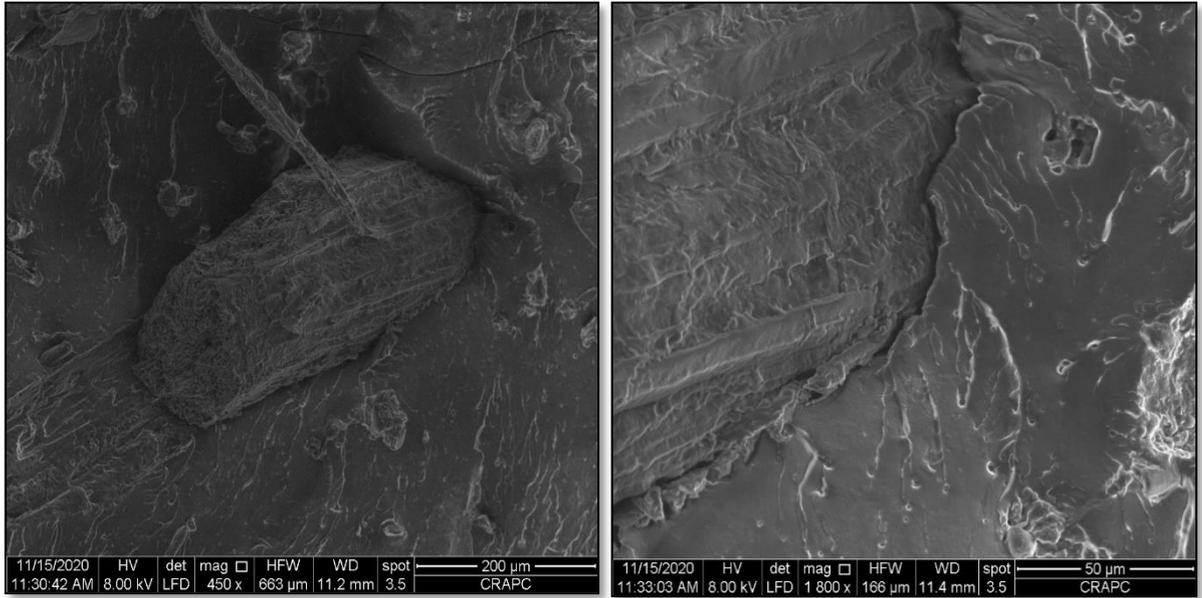


Figure IV.19 : Micrographes MEB du composite RPI-NO (C2)

Le micrographe dans la **figure IV.20** montre la présence de quelques vides dans la structure du composite C10 qui contient un renfort hybride 2.5% EO- 7.5% NO, ces vides sont probablement le produit de formation de bulles d'air après l'augmentation rapide de la température en étape de durcissement ou causés par l'incompatibilité des extraits du NO avec le PI ou l'EO [12].

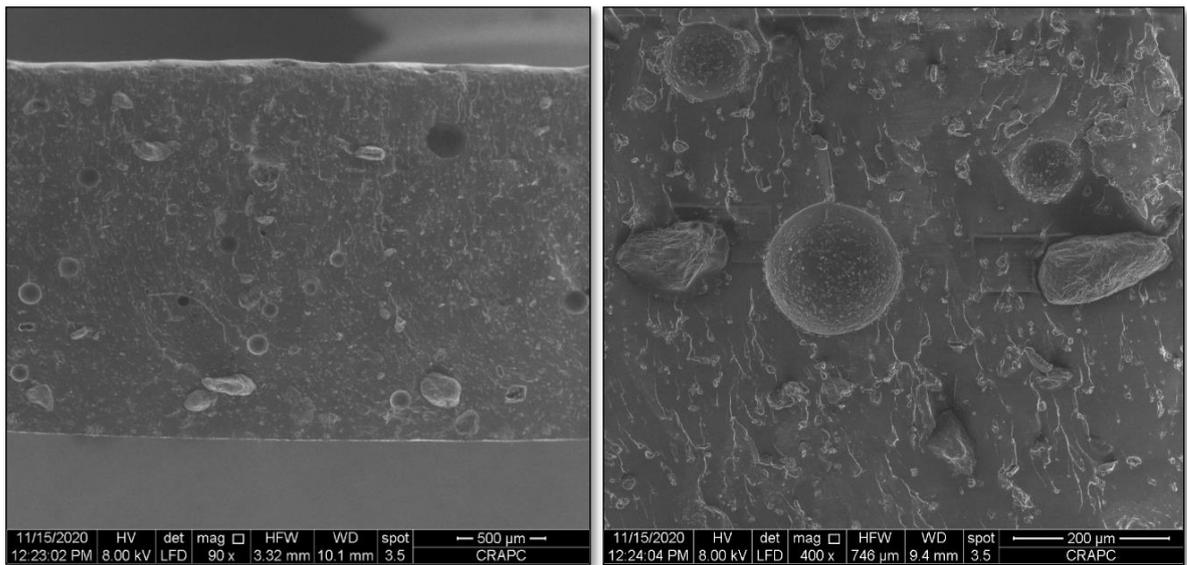


Figure IV.20 : Micrographes MEB du composite C10 (2.5% EO-7.5% NO)

B.4 Analyse thermogravimétrique ATG et DSC

Le comportement thermique des composites RPI à renfort naturelle hybride a été étudié par ATG et DSC, les **figures IV.21** et **IV.22** représentent les thermogrammes ATG des différents composites préparés à matrice RPI.

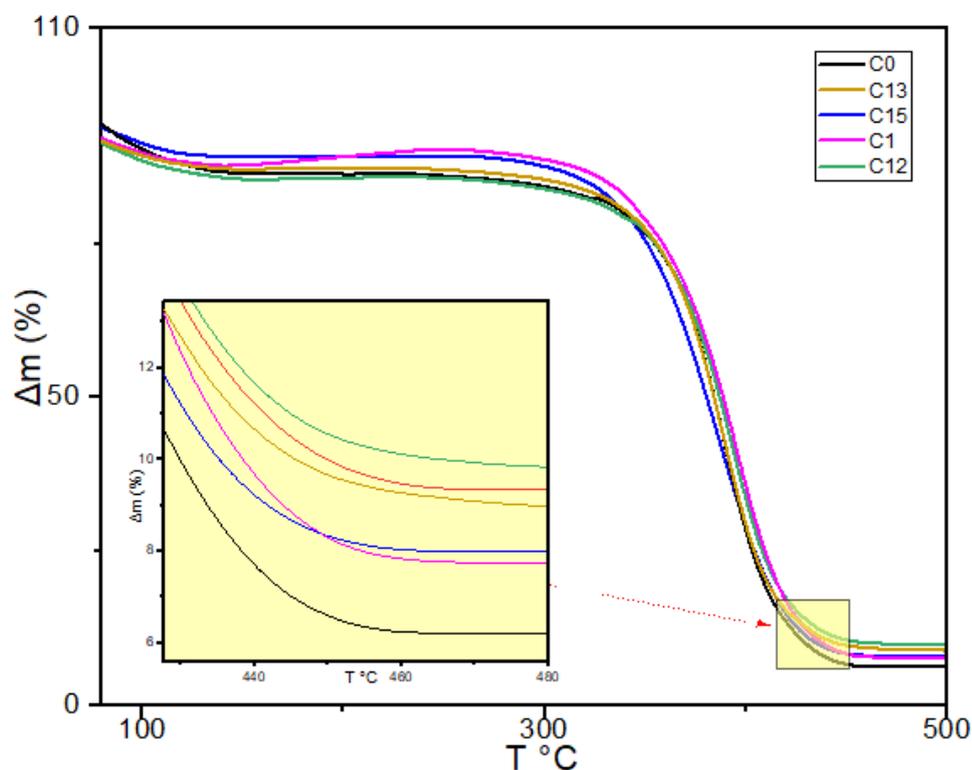


Figure IV.21 : Thermogrammes ATG des composites à matrice RPI et renfort hybride entre $DPLF_{mer}$ et EO.

Tableau IV.6 : Paramètres de dégradation des composites RPI/ $DPLF_{mer6}$ -EO.

	TDI (°C)	T_{50%} (°C)	Inf (°C)	FDT (°C)	Residues (%)
C0 (100%RPI)	359.3	384	391	415	6.24
C1 (10% DPLF)	359	388	394	422	7.76
C13 (5%DPLF-5%OPF)	355	384	389	416	9.1
C7 (10%EO)	361	386	392	417	9.94

De la **figure IV.21**, on constate que tous les composites RPI-DPLF/EO ont des courbes de dégradation similaires, et même superposées dans certains points, une petite perte de masse vers les 100 °C a été notée expliquée par l'évaporation d'eau absorbée par les composites, cette perte vers les 100 °C a été rapportée dans des travaux précédents [13-15]. Le Tableau IV.6 montre que les TDI des composites sont presque similaires par rapport au

composite C0 (RPI seule) la TDI varie de -1.19% à +0.47%, aussi, il est à noter que l'ajout de 10% d'EO ou de DPLF retarde le processus de dégradation, mais l'hybridation de 5% de chacun des deux renforts en C13 accélère le début du processus de dégradation d'une TDI de 359.3 °C à 355 °C, cet effet n'a été détecté qu'en composite à renfort hybride C13, l'influence de l'hybridation sur le $T_{50\%}$ est aussi remarquable, car c'est le seul composite dont la $T_{50\%}$ n'a pas subi un changement et reste égale à 384 °C.

Comme prévu, il a été trouvé que le taux des résidus augmente en incorporant des renforts naturels, et que cette augmentation est maximale et à avoisine les 50% pour les composites contenant des EO, cette augmentation a été attendue, car les EO ont été utilisées sans modification de surface ni élimination d'impuretés.

La **figure IV.22** montre les thermogrammes des composites C0, C6, C8 et C3. Contrairement des thermogrammes de composites DPLF-EO discutés précédemment, les thermogrammes dans ce cas ne sont pas identiques et superposés, notamment dans la phase finale de dégradation, ou les résidus laissés ne sont pas toujours proches.

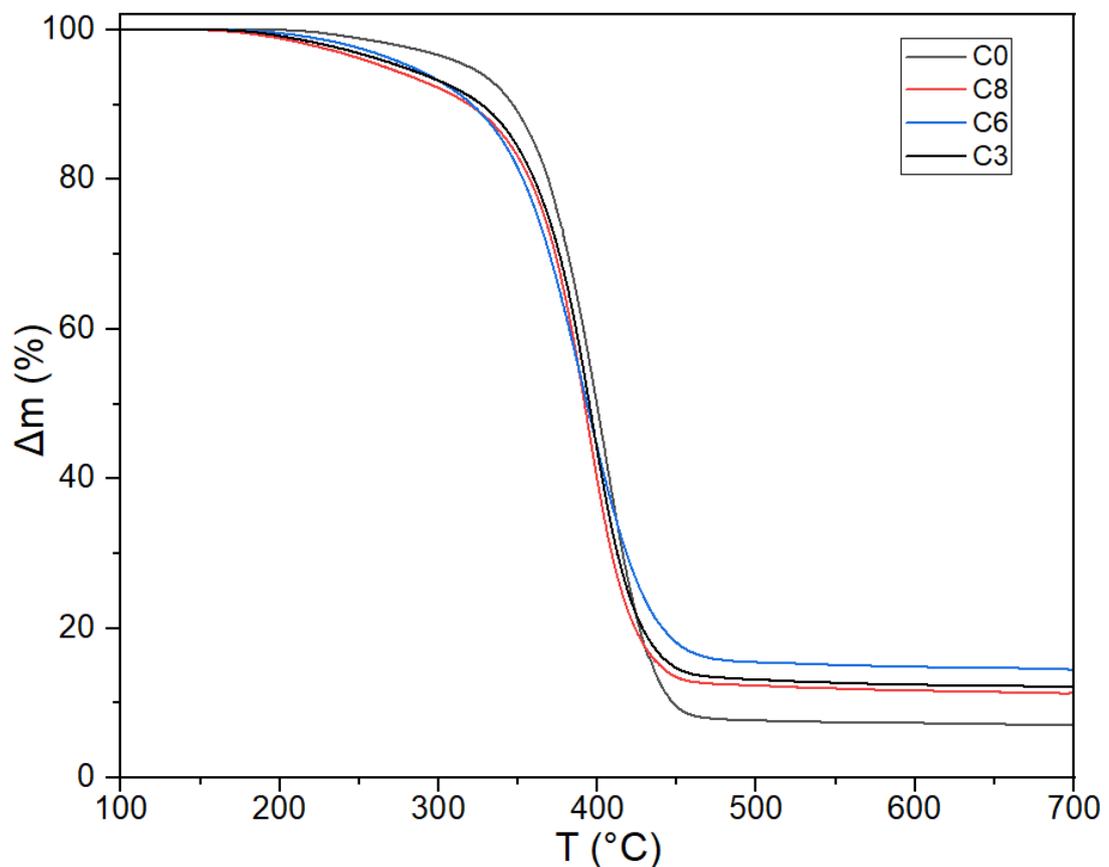


Figure IV.22 : Thermogrammes ATG des composites à matrice RPI et renfort hybride entre NO, EO et DPLF_{mer6}

Du **tableau IV.7**, Il apparait que les NO ont un effet semblable à celui des EO, car ils réduisent la TDI en C6 de 348.06 °C à 342.63 °C et en composite C8 de 348.06 °C à 346.05 °C ce qui est considéré une accélération légère du processus de dégradation, la $T_{50\%}$ et la TFD de tous les composites préparés subissent une baisse qui indique que la RPI non renforcée est légèrement plus stable thermiquement.

Tableau IV.7 : Paramètres de dégradation des composites RPI/DPLF-NO et RPI/NO-EO.

	IDT (°C)	50% (°C)	Inf (°C)	FDT (°C)	Résidus (%)
C0 (100%RPI)	348.06	399	401.7	441	7.28
C6 (10%NO)	342.63	393.19	390.43	432.74	17.07
C8 (5%NO-5%EO)	346.05	387.08	392.4	427.48	14.05
C3 (5%NO-5%DPLF)	344.24	389.15	392.4	440	13.74

La **figure IV.23** présente les thermogrammes de quelques composites RPI fabriqués. Comme prévu et vu la nature amorphe de la matrice therm durcissable, aucune cristallisation n'a été enregistrée durant le test, et toutes les courbes DSC ont les mêmes allures.

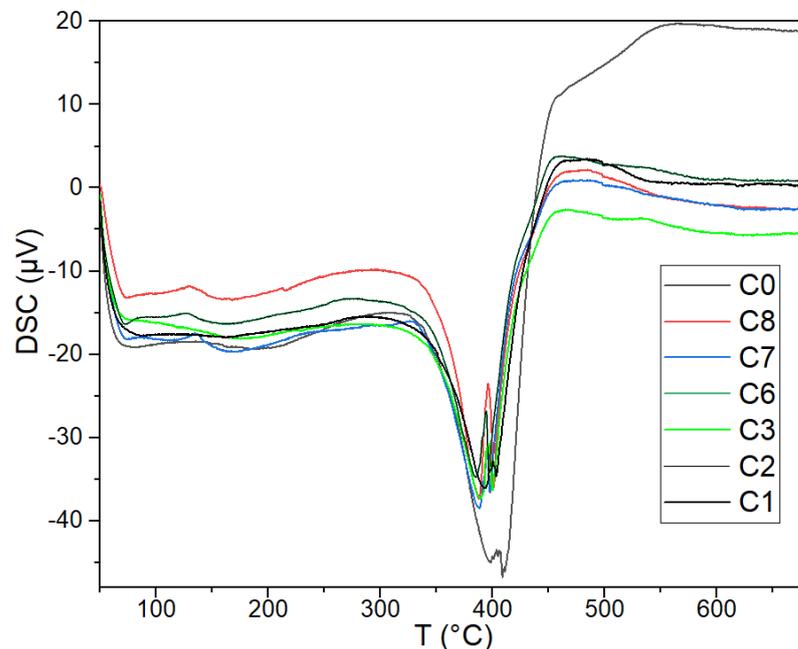


Figure IV.23 : Thermogrammes DSC des composites à matrice RPI et renfort hybride (DPLF-NO-EO)

Le déplacement indiquant la Transition vitreuse T_g est caractérisé par un palier de la courbe DSC dans le sens endothermique sans creux ni crête, les températures de transition vitreuse ont été calculées selon la méthode ASTM, et indiquées dans le **tableau IV.8**.

Tableau IV.8 : Températures de transitions vitreuses des composites RPI.

	T_g	Onset	Endset	Δc_p (μV)	ΔT_g (%) [*]
C0 (100% RPI)	163.35	137.505	183.470	0.933	-
C2 (10% NO)	141.75	126.454	150.127	1.169	-13.22
C7 (10% EO)	149.10	136.828	161.318	2.221	-8.72
C1 (10% DPLF)	106.16	122.245	163.471	0.430	-35.01
C8 (5%NO-5%EO)	144.80	130.799	156.846	154.5	-11.35
C13 (5%DPLF-5%EO)	129.93	87.163	172.7	2.077	-20.46

^{*}le ΔT_g est le pourcentage de changement de la T_g par rapport au composite C0.

Les fibres utilisées à différentes proportions ont des influences différentes sur la T_g mais aussi sur les températures de départ et de fin de l'évènement endothermique associé à la transition vitreuse. Tous les renforts utilisés ont causé une diminution de la T_g des composites par rapport à la RPI non renforcée, une diminution allant de -8.72% à -35.01%, la baisse de la T_g la plus importante a été enregistrée avec le composite C1 qui contient 10% d'EO, cette baisse peut-être le produit de l'interférence des EO avec le processus de réticulation de la RPI, le même effet a été remarqué avec le composite C13 qui contient un mélange hybride entre 5% DPLF et 5% EO avec une baisse de T_g de -20.46%.

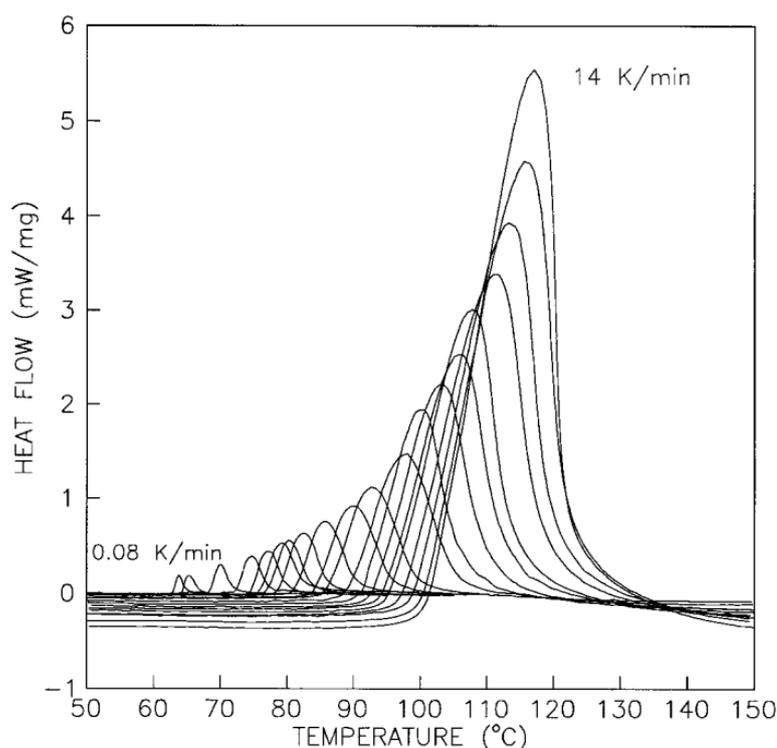


Figure IV.24 : Thermogrammes DSC de résine polyester insaturée à différentes vitesses de chauffe (publié par Xavier et Josep) [16]

Les T_g calculées sont des données valables uniquement pour les conditions opératoires choisies, notamment la vitesse de chauffe qui a une grande influence sur les courbes DSC de résine polyester insaturée, cette influence a été prouvée expérimentalement dans un travail de recherche précédent où la **figure IV.24** montre l'influence considérable de la vitesse de chauffe sur la T_g [16].

B.5 Analyse DMA

Les propriétés mécaniques des composites préparés ont été évaluées en étudiant le module de conservation E' , ce dernier qu'est très utile et donne une idée sur la réponse élastique des composites avec chaque renfort utilisé. La **figure IV.25** montre l'évolution du module de conservation E' en fonction du type et des proportions des composites préparés.

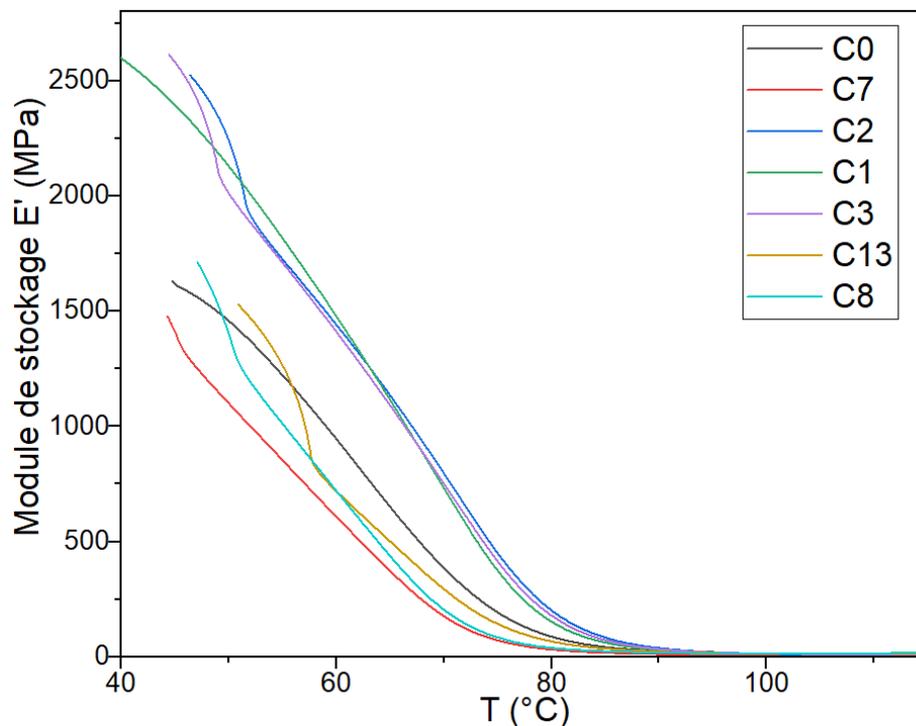


Figure IV.25 : Module de stockage (E') des différents composites RPI.

Le tableau IV.9 montre comment les valeurs du module de stockage ont subi un changement pour chaque composite testé et ce dans 5 températures par incrémentation de 10°C.

Tableau IV.9 : Valeurs de E' des composites à matrice RPI.

Composite	Module de conservation (MPa)				
	A 50°C	A 60°C	A 70°C	A 80°C	A 90°C
C0 (100% RPI)	1443	944	381	88	24
C7 (10% EO)	1091	601	168	33	12
C2 (10% NO)	2217	1442	784	202	38
C1 (10% DPLF)	2122	1456	720	153	23
C3 (5%DPLF-5% NO)	1989	1397	749	177	33
C13 (5%DPLF-5% EO)	1532	722	290	67	22
C8 (5%NO-5% EO)	1315	722	200	33	18

Les valeurs rapportées dans le tableau IV.9 sont extraites de la **figure IV.25** qui indique que tous les composites RPI préparés ont un comportement élastique dans les températures inférieures à 50°C, mais au-delà de 50 °C, une diminution rapide des E' est enregistrée, dans le tableau IV.10 ci-dessous, les taux de diminution du E'/min ont été calculés à titre indicatif, il est à noter que l'allure des courbes de variation des E' sont similaires à d'autres courbes rapportées précédemment dans des travaux de littérature [17]. D'après les données dans le tableau IV.10, tous les composites ont atteint à taux maximale de diminution du module de conservation entre 60°C et 70°C ; sauf dans le cas du composite C13 (5% DPLF- 5% EO) qui atteint le max entre 50°C et 60°C.

Tableau IV.10 : Taux de diminution du module de conservation.

Composite	% de diminution du E' (%)				
	A 50°C	A 60°C	A 70°C	A 80°C	A 90°C
C0 (100% RPI)	-	222	275	138	35
C7 (10% EO)	-	213	215	68	11
C2 (10% NO)	-	221	306	290	82
C1 (10% DPLF)	-	325	368	291	65
C3 (5%DPLF-5% NO)	-	242	309	284	72
C13 (5%DPLF-5% EO)	-	222	188	107	22
C8 (5%NO-5% EO)	-	198	247	82	8

De la **figure IV.25** (variation du module E' par rapport à la température), il est clair que le module de conservation a subi une amélioration dans le cas des composites C2 et C3 contenant 10% de NO et 5%NO-5%DPLF respectivement, mais aussi une amélioration du E' avec les composite C8 contenant un renfort hybride 5% NO-5% EO, C13 contenant 5%DPLF-5%EO ainsi que C1 qui contient 10% DPLF, ce qui est considéré comme amélioration de l'élasticité de ces composites par rapport à la RPI seule , il a été rapporté dans des études précédentes l'amélioration du module de conservation de la résine polyester

instaurée et cette amélioration a été attribuée à la bonne dispersion des charges dans la matrice RPI mais aussi à la bonne interaction matrice-renfort [18]. Il est remarqué aussi que l'incorporation de 10% d'EO attribue moins d'élasticité au composite.

Les figures IV.26 et IV.27 montrent respectivement le module de perte et le rapport du module de perte sur le module de stockage (E''/E') autrement dit delta Tan (noté Tan δ).

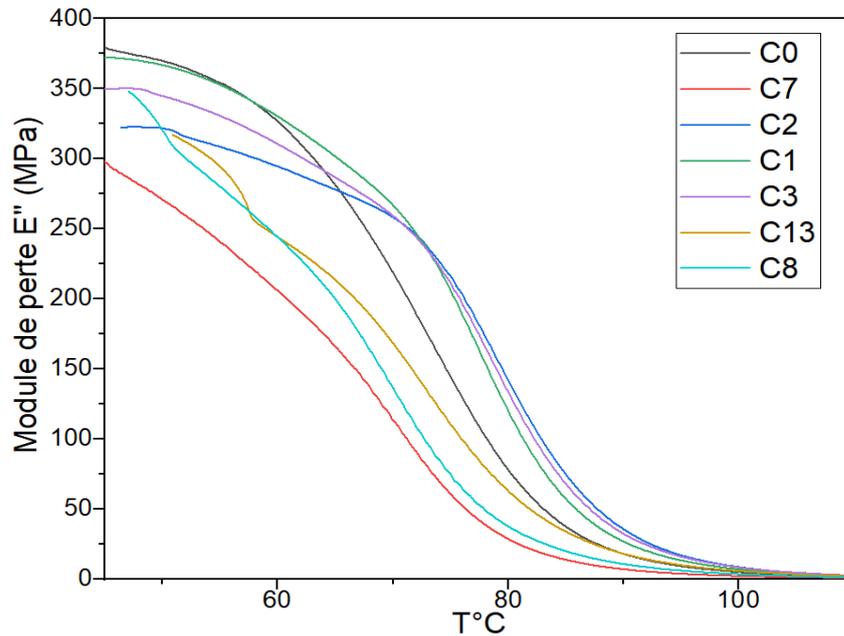


Figure IV.26 : Module de perte (E'') des différents composites RPI.

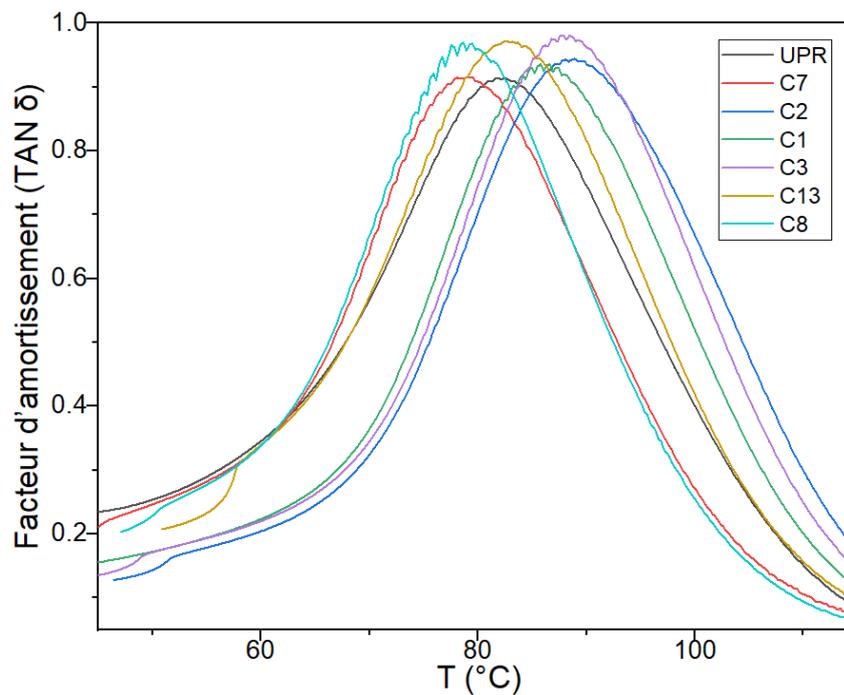


Figure IV.27 : Facteur d'amortissement (TAN δ) des différents composites RPI.

La température de transition vitreuse T_g peut être extraite par deux méthodes différentes et avec différents résultats, généralement la T_g extraite du graphique du module de perte est inférieure à celle extraite du graphique de $\text{Tan } \delta$. Dans notre étude les T_g des composites fabriqués ont été extraites du graphique $\text{Tan } \delta$ et présentées dans le **tableau IV.11**.

Tableau IV.11 : Pic $\text{Tan } \delta$ et T_g des composites RPI.

Composite	Pic $\text{Tan } \delta$	Température de transition vitreuse T_g (°C)	
		A partir de E''	A partir de $\text{Tan } \delta$
C0 (100% RPI)	0.91	< 45°C	82.1
C7 (10% EO)	0.91	< 45°C	78.4
C2 (10% NO)	0.96	< 45°C	88.4
C1 (10% DPLF)	0.93	< 45°C	86.0
C3 (5%DPLF-5% NO)	0.97	< 45°C	88.0
C13 (5%DPLF-5% EO)	0.96	< 55°C	82.6
C8 (5%NO-5% EO)	0.97	< 45°C	78.5

En analysant les données du **tableau IV.11**, on voit qu'à l'exception du composite C7 (contenant 10% d'EO), tous les composites préparés ont une tendance pour la dissipation d'énergie que dans le cas de la RPI non renforcée, en addition, l'analyse des courbes du module de perte E'' montre aussi que les composites C7, C8 et C13 ont une énergie de dissipation plus importante que les autres composites, sachant que ces derniers ont les EO en commun dans leurs compositions, ces résultats renforcent ce qui a été trouvé dans l'étude mécanique et morphologique, et peut être attribué à l'interférence des EO dans le processus de réticulation de la RPI, et fait que les composites contenant les EO présentent moins de comportement visqueux que les composites contenant uniquement les DPLF et les NO.

La température de transition vitreuse T_g de la RPI non chargée C0 est de 82.1 °C, il a été remarqué que tous les composites préparés ont une T_g supérieure à celle du composite C0, sauf dans le cas du C7 (10%EO) où une diminution de la T_g de 82.1 °C à 78.4 °C a été notée, et les deux composites hybrides C8 contenant aussi 5% d'EO dans sa composition, sachant que même le composite C13 qui contient 5%EO-5%DPLF a subi une augmentation beaucoup moins importante que celle notée avec les composites qui ne contiennent pas les EO dans leurs compositions, ces résultats sont semblables aux résultats trouvés dans une étude antérieure publiée [18]

B.6 L'absorption d'eau

Parmi les problèmes majeurs du renforcement des polymères avec des fibres naturelles, on a le caractère hydrophile des fibres naturelles, ce caractère qui sera attribué au composite final une fois les fibres naturelles incorporées dans la matrice polymérique, des tests d'absorption d'eau sont effectués sur les composites préparés afin de vérifier la tendance des composites à garder l'eau, la **figure IV.28** montre les courbes d'absorption d'eau des composites RPI.

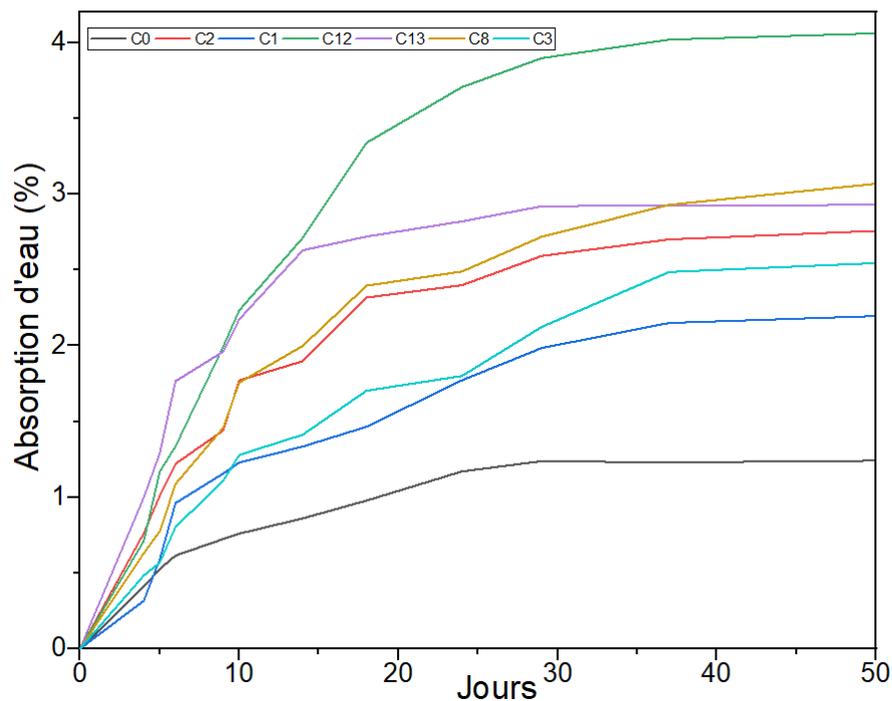


Figure IV.28 : Evolution du taux d'absorption d'eau de quelques composites RPI-DPLF-EO-NO.

Il est clair que tous les composites préparés continuent à absorber l'eau au fur et à mesure que la durée d'immersion est prolongée, mais cette tendance à absorber l'eau devient de plus en plus moins rapide jusqu'à ce que chaque composite atteigne un taux d'absorption maximal (la courbe devient de plus en plus horizontale malgré l'immersion persiste). Tous les composites arrivent à la saturation en eau après un temps d'immersion d'environ 35 jours. Concernant la vitesse d'absorption, il a été remarqué que les composites contenant dans leurs compositions des EO (seules ou hybridées) ont une vitesse d'absorption d'eau plus importante, ces résultats sont attendus, car les EO et les NO ont été utilisées sans traitement de modification chimique.

Comme nous l'avons vu précédemment, les spectres FTIR des fibres naturelles utilisées ont montré que la fonction hydroxyle est fortement présente dans la structure des fibres utilisées, ce groupement fonctionnelle forme des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau ce qui fait que la rétention d'eau est plus importante en incorporant certaines fibres. [19]

Partie C : Caractérisation des composites à matrice Epoxy

C.1 Les essais de traction

Les composites EPO préparés ont été testés mécaniquement, avec au moins trois éprouvettes pour chaque composite EPO préparé, la moyenne des résultats pour chaque composite est calculée et rapportée dans le **tableau IV.12**.

Tableau IV.12 : Résistances à la traction, allongement à la rupture et la dureté des composites EPO hybrides.

Composite	Formulation (%)				Résistance à la rupture (MPa)	L'allongement à la rupture (%)	la dureté Shore D
	EPO	DPLF _{mer6}	NO	EO			
EPO0	100	0	0	0	27.2	16.2	97.0
EPO1*	90	10	0	-	33.7	6.2	99.1
EPO2*	90	0	10	-	35.6	6.1	94.6
EPO3	90	5	5	-	27.1	4.1	98.6
EPO4	90	2.5	7.5	-	27.5	4.7	98.3
EPO5	90	7.5	2.5	-	28.9	8.6	98.2
EPO6	90	-	10	0	35.6	6.1	94.6
EPO7*	90	-	0	10	36	6.9	89.6
EPO8	90	-	5	5	27.5	5.1	94.9
EPO9	90	-	2.5	7.5	30.4	5.7	98.3
EPO10	90	-	7.5	2.5	29.2	4.5	97.7
EPO11	90	10	-	0	33.7	6.2	99.1
EPO12	90	0	-	10	36	6.9	89.6
EPO13	90	5	-	5	32	8.4	94.5
EPO14	90	2.5	-	7.5	34.3	5.1	94.6
EPO15	90	7.5	-	2.5	31.5	4.5	96.8

* Le EPO1 est le même composite EPO11. L'EPO2 est identique à l'EPO6 et l'EPO7 représente le même composite EPO12

La **figure IV.29** montre la variation de la résistance à la traction RT et de l'allongement à la rupture AR des composites à matrice époxy à renforts hybrides DPLF-EO

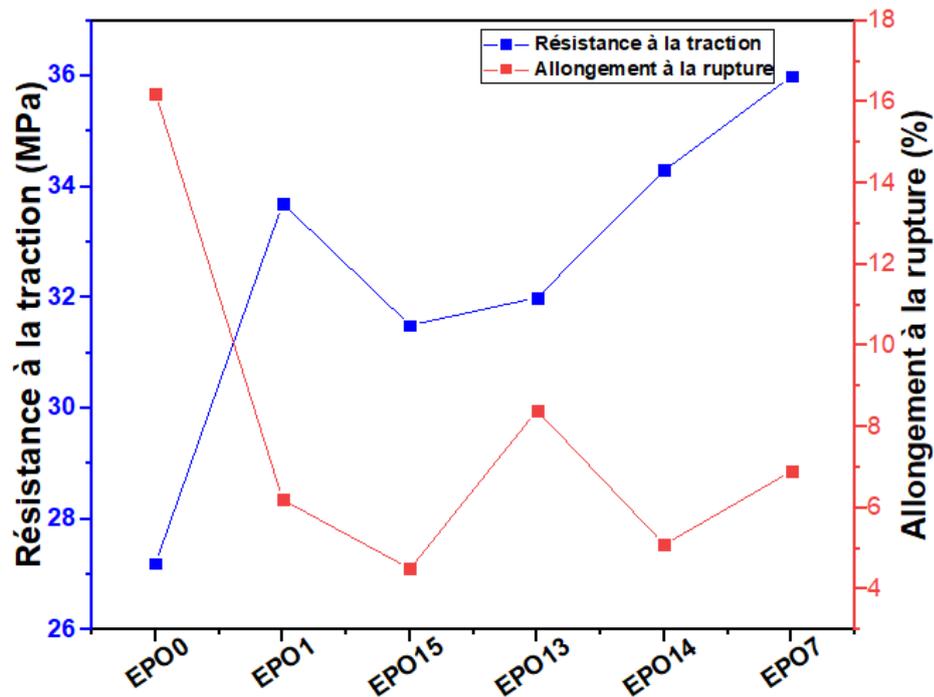


Figure IV.29 : Variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des composites EPO-DPLF-EO.

On voit que la contrainte à la rupture a subi une amélioration avec 10% DPLF_{meré} dans le cas du composite EPO11, mais dès l'incorporation des EO, une légère diminution est notée au fur et à mesure que le taux des EO est augmenté, la contrainte à la rupture augmente aussi jusqu'à ce qu'elle atteigne un optimum avec le composite EPO12 contenant 10% d'EO (+32.3%), on remarque aussi que le composite EPO14, contenant un renfort hybride entre 2.5% DPLF et 7.5% d'EO. a présenté une résistance à la contrainte dépassant celle relative au composite EPO11. Pour l'allongement à la rupture AR, tous les composite préparés ont présenté une diminution remarquable de l'AR ou le minimum a été enregistré avec le composite EPO15 (7.5% DPLF-2.5% EO) avec une diminution de -72% par rapport à l'époxy non chargé EPO0.

La **figure IV.30** illustre le changement de la contrainte à la rupture des composites à matrice époxy et a renfort hybride entre NO et EO.

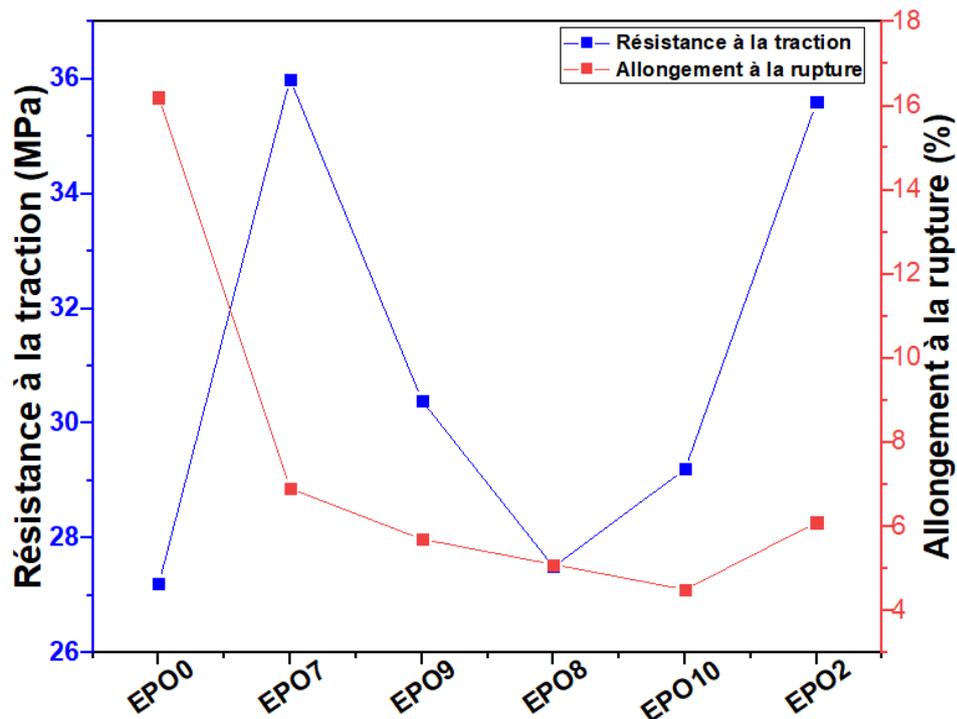


Figure IV.30 : Variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des composites EPO-NO-EO

Les composites EPO6 et EPO7 chargés respectivement par 10% de NO et 10% d'EO, ont presque les mêmes résistances à la contrainte avec une amélioration respective de +32.3% et de 30.8%, quant à l'AR, le même effet a été remarqué qu'avec les composites EPO-DPLF-EO, où tous les composites ont subi une diminution de l'AR avec un minimum enregistré sur le composite EPO10 (7.5% NO-2.5% EO) de -72%.

La **figure IV.31** illustre la variation de la contrainte à la rupture des composites à matrice époxy et a renfort hybride entre NO et DPLF_{mer6}. L'effet de 10% de DPLF_{mer6} et de 10% de NO sur le comportement mécanique des composites fabriqués a été déjà discuté précédemment, ou les composites à charge hybride de DPLF_{mer6} et NO n'ont montré aucun comportement particulier.

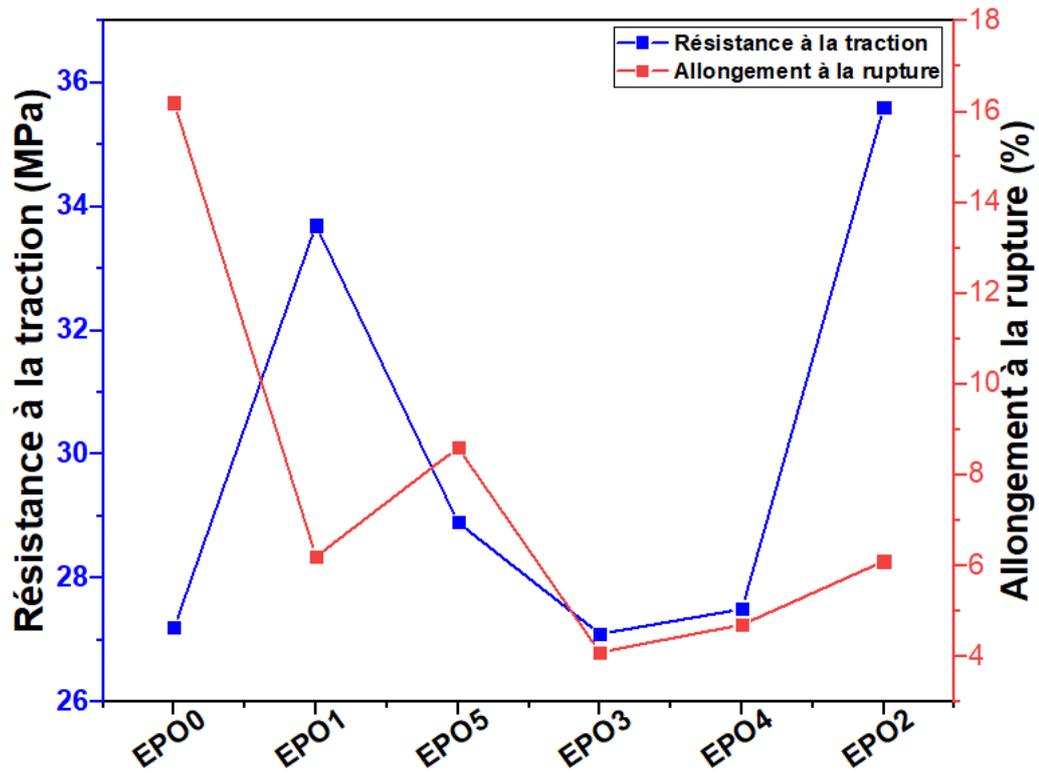


Figure IV.31 : Variation de la résistance à la traction et l’allongement à la rupture des composites EPO-DPLF-NO

La **figure IV.32** regroupe la variation de tous les composites fabriqués à matrice époxy afin de pouvoir comparer les résultats. Ainsi, en analysant la variation de la résistance à la rupture dans la **figure IV.32**, on peut conclure que les meilleurs résultats en termes de résistance à la contrainte sont enregistrés avec des composites à renfort unique (pas d’hybridation). Il est clair aussi, qu’il est clair que l’hybridation des renforts DPLF-NO et EO-NO donne des résultats proches et moins importants que les résultats trouvés après hybridation DPLF-EO.

La **figure IV.33** regroupe les RT et les AR trouvés avec tous les composites RPI et les composites EPO fabriqués.

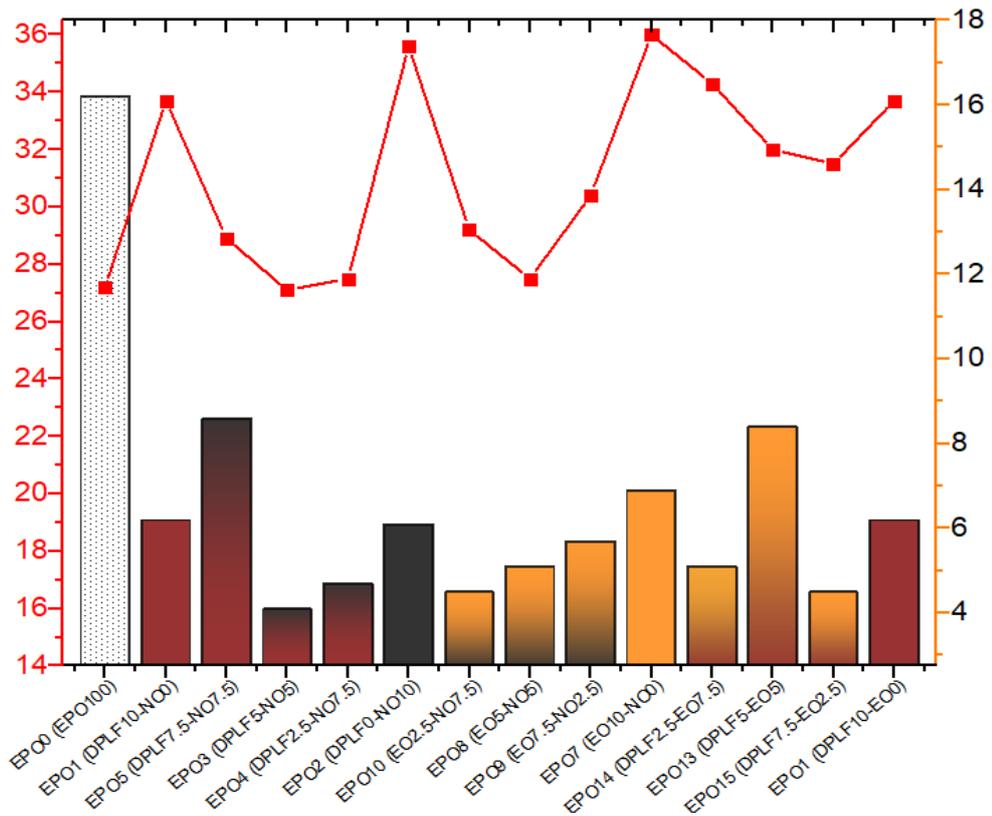


Figure IV.32 : Variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture de tous les composites EPO.

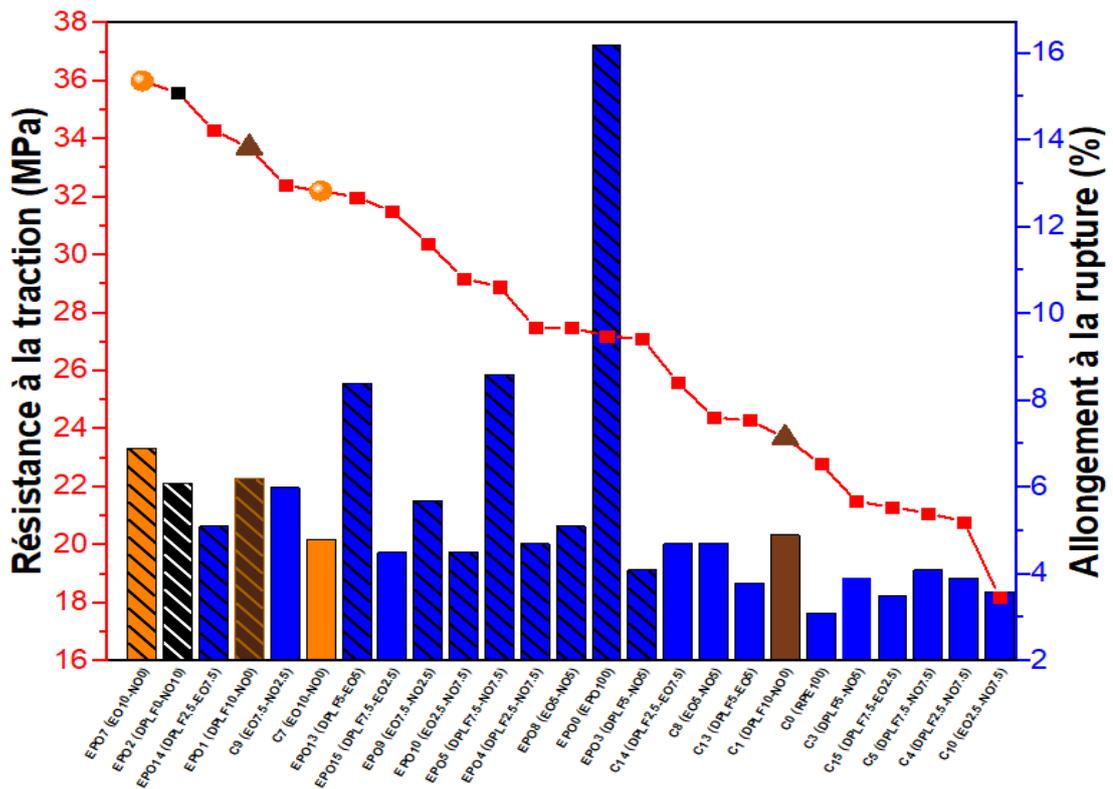


Figure IV.33 : Classement décroissant des résistances à la traction de tous les composites EPO et RPI.

C.2 Analyse DMA

Comme il a été étudié dans la section dédiée à la résine polyester insaturé, les propriétés mécaniques des composites EPO préparés ont été évaluées en étudiant les différents modules de perte E'' , de conservation E' et les facteurs d'amortissements, La **figure IV.34** montre l'évolution du module de conservation E' en fonction du type et des proportions des composites préparés ce qui montre l'influence de chaque type de renforts et les différentes proportions sur le comportement élastique des composites EPO.

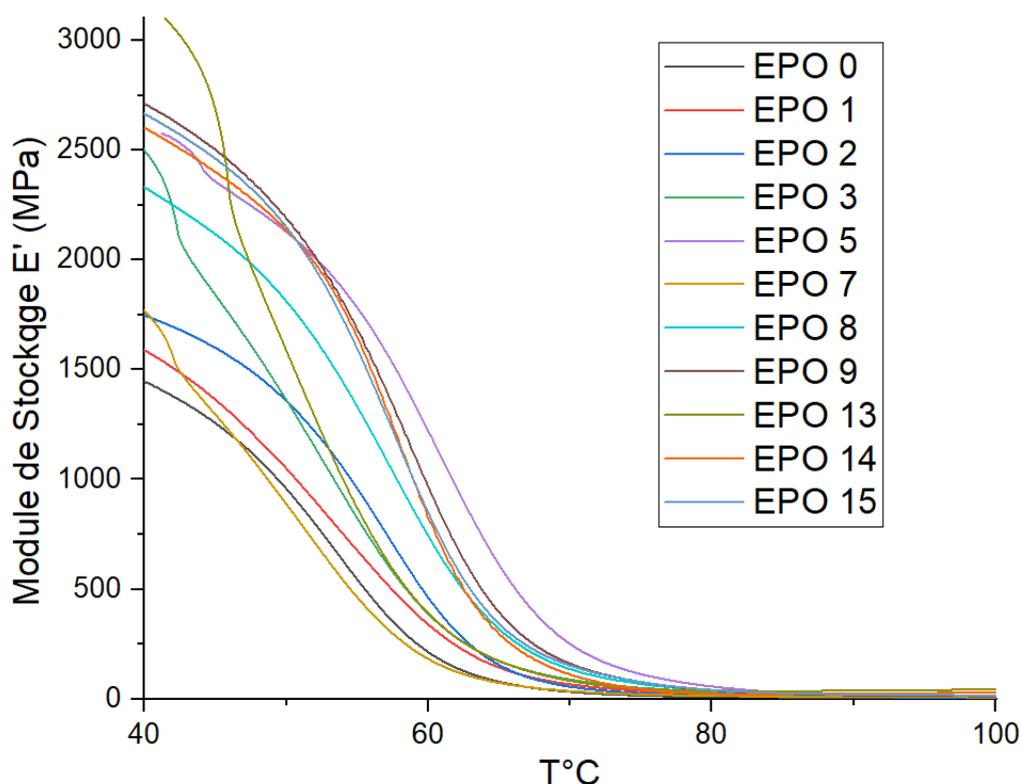


Figure IV.34 : Module de stockage (E') des différents composites EPO.

Le **tableau IV.13** montre comment les valeurs du module de stockage ont subi un changement pour chaque composite testé et ce dans 5 températures incrémentées par 10°C.

Les valeurs rapportées dans le **tableau IV.13** sont extraites de la **figure IV.25** qui indique que tous les composites EPO préparés ont un module de conservations plus importants que celui de l'EPO0 (époxy non renforcé), tous les composites sont rigides et compacts dans la première phase ce qui est expliqué par la rigidité des chaînes polymériques, une fois les températures incrémentées avoisinent la T_g et due à la mobilité des chaînes moléculaires, les modules de stockages subissent une baisse importante ce qui résulte un affaiblissement dans les propriétés mécaniques des composites expliqué par le fait que les

mouvements moléculaires causent un détachement des fibres de renforts. On peut voir dans la **figure IV.25** que les composites à renforts uniques (EPO1, EPO2 et EPO7) ont des modules de conservation légèrement supérieurs à celui de l'EPO0 mais qui sont remarquablement inférieurs aux composites hybrides.

Tableau IV.13 : Valeurs de E' des composites à matrice EPO.

Composite	Module de conservation (MPa)				
	A 50°C	A 60°C	A 70°C	A 80°C	A 90°C
EPO0 (100% EPO)	942.4084	211.7402	032.1326	10.1053	07.80192
EPO1 (10% DPLF)	1040.411	333.7247	65.98585	23.7000	13.45304
EPO2 (10% NO)	1350.794	443.4028	056.4502	16.1291	08.97288
EPO3 (5%DPLF-5%NO)	1340.910	387.8798	86.7835	31.6471	17.90627
EPO4 (2.5%DPLF-7.5%NO)	1348.412	604.2611	120.3439	22.3667	10.10457
EPO5 (7.5%DPLF-2.5%NO)	2123.994	1220.900	249.6863	56.6166	20.52659
EPO7 (10% EO)	880.8759	176.1594	036.3615	14.7218	09.79993
EPO8 (5% NO-5% EO)	1798.693	738.5437	135.4561	37.4325	17.59517
EPO9 (2.5%NO-7.5%EO)	2183.633	932.9061	161.1587	39.6443	17.16804
EPO10 (7.5%NO-2.5%EO)	1289.412	501.7059	063.3786	14.7809	08.74585
EPO13 (5% DPLF-5%EO)	1563.573	378.6676	082.5655	37.7837	38.01364

Dans le **tableau IV.14**, les taux de diminution du E'/min ont été calculés et rapportés en termes de pourcentages, il est à noter que les allures des courbes de variation des E' sont similaires à d'autres courbes rapportées précédemment dans des travaux de littérature [17]. D'après les données dans le **tableau IV.14**, dans la température de 60°C tous les composites possèdent un pourcentage de perte inférieur à celui de l'EPO0 sauf le composite EPO7 qui perd 80% de sa valeur initiale du module de stockage.

Tableau IV.14 : Taux de diminution du module de conservation.

Composite	Taux de diminution du E' (%)				
	A 50°C	A 60°C	A 70°C	A 80°C	A 90°C
EPO0 (100% EPO)	-	77.5%	96.6%	98.9%	99.2%
EPO1 (10% DPLF)	-	67.9%	93.7%	97.7%	98.7%
EPO2 (10% NO)	-	67.2%	95.8%	98.8%	99.3%
EPO3 (5%DPLF-5%NO)	-	71.1%	93.5%	97.6%	98.7%
EPO4 (2.5%DPLF-7.5%NO)	-	55.2%	91.1%	98.3%	99.3%
EPO5 (7.5%DPLF-2.5%NO)	-	42.5%	88.2%	97.3%	99.0%
EPO7 (10% EO)	-	80.0%	95.9%	98.3%	98.9%
EPO8 (5% NO-5% EO)	-	58.9%	92.5%	97.9%	99.0%
EPO9 (2.5%NO-7.5%EO)	-	57.3%	92.6%	98.2%	99.2%
EPO10 (7.5%NO-2.5%EO)	-	61.1%	95.1%	98.9%	99.3%
EPO13 (5% DPLF-5%EO)	-	75.8%	94.7%	97.6%	97.6%

La **figure IV.35** et la **figure IV.36** montrent respectivement le module de perte et le rapport du module de perte sur le module de stockage (E''/E') autrement dit delta Tan et noté **Tan δ** .

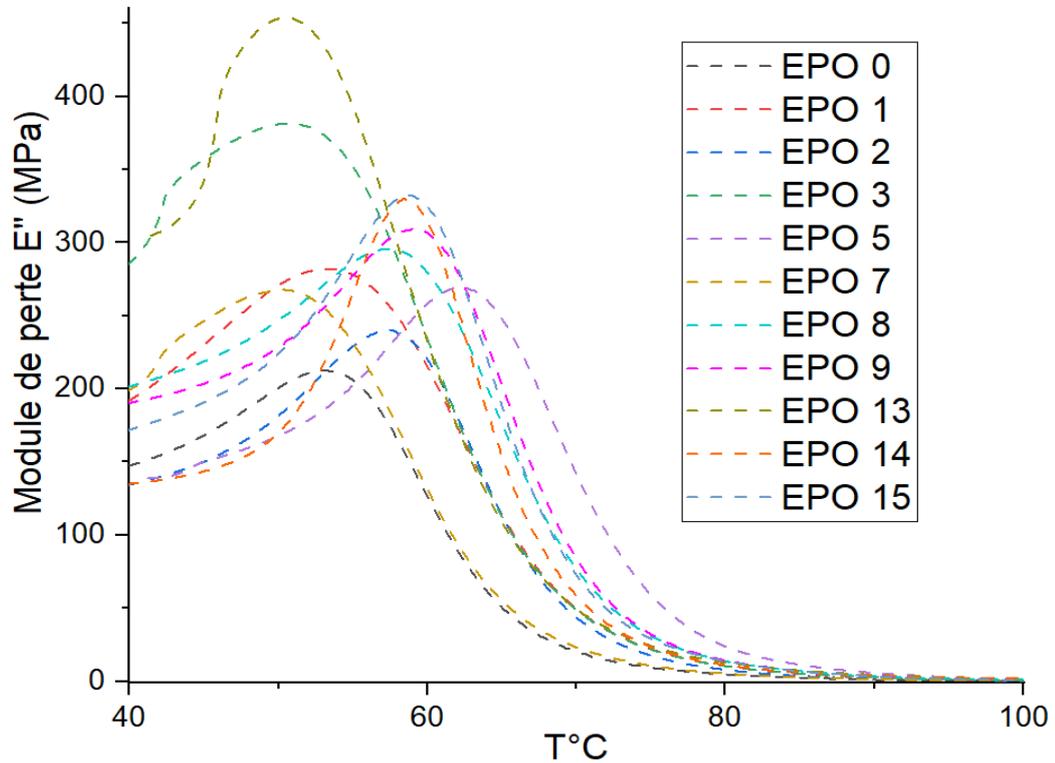


Figure IV.35 : Module de perte (E'') des différents composites EPO.

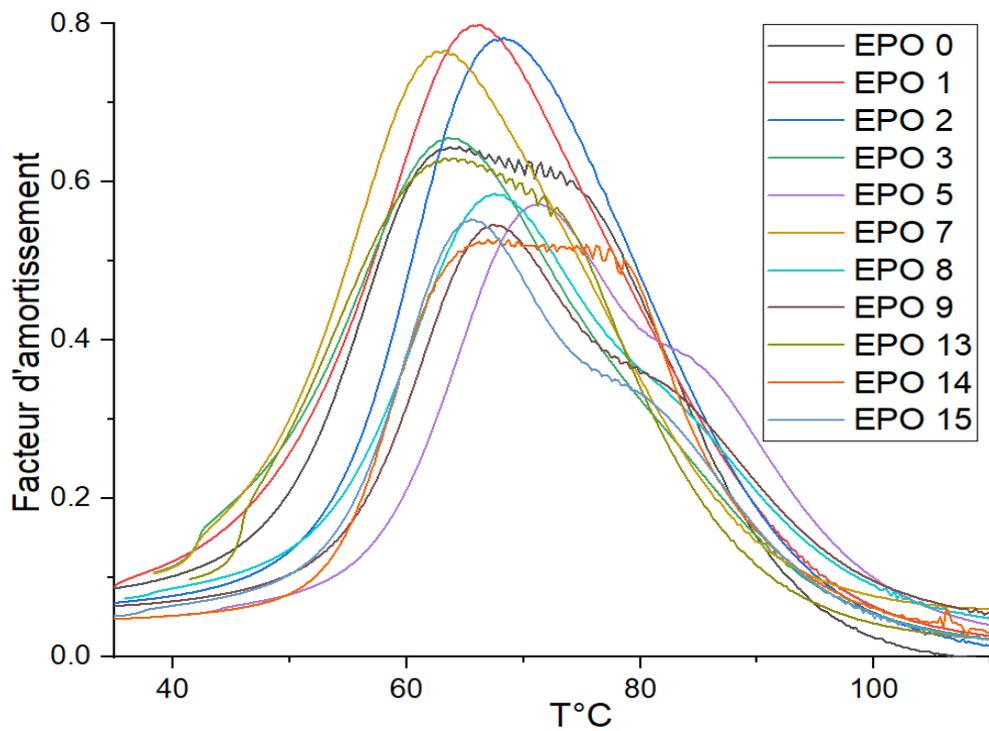


Figure IV.36 : Facteur d'amortissement (TAN δ) des différents composites EPO.

Comme il a été étudiée précédemment dans le cas des composites à matrice RPI, les Tg des composites EPO ont été extraites du graphique du module de perte E'' et sont comparées aux valeurs des Tg extraites du graphique de la Tan δ , le **tableau IV.15** regroupe les valeurs trouvées.

Tableau IV.15 : Pic Tan δ et Tg des composites EPO.

Composite	Pic Tan δ	Températures de transition vitreuse Tg (°C)	
		A partir de E''	A partir de la Tan δ
EPO0 (100% EPO)	0.6129	52.92	73.15
EPO1 (10% DPLF)	0.7937	52.75	67.08
EPO2 (10% NO)	0.7818	57.43	68.33
EPO3 (5%DPLF-5%NO)	0.6560	50.64	63.53
EPO4 (2.5%DPLF-7.5%NO)	0.4837	57.40	67.89
EPO5 (7.5%DPLF-2.5%NO)	0.5720	62.14	71.42
EPO7 (10% EO)	0.7659	50.30	63.15
EPO8 (5% NO-5% EO)	0.5854	57.25	67.53
EPO9 (2.5%NO-7.5%EO)	0.5459	59.13	67.21
EPO10 (7.5%NO-2.5%EO)	0.7818	56.54	67.89
EPO13 (5% DPLF-5%EO)	0.6295	50.35	63.34

En analysant les données dans le **tableau IV.15** et en commençant par les Tg extraites des courbes E'', on voit que l'incorporation de 10% de DPLF dans l'EPO1 n'a pas d'influence sur la Tg (~52 °C), on voit aussi qu'à l'exception de l'EPO3, tous les autres composites contenant le renfort NO (seul ou hybridé) ont des Tg déplacées vers des valeurs plus élevées avec une Tg maximale noté dans l'EPO 5 (62.14 °C contre 52.92 °C dans le cas de l'EPO0) sachant que ce déplacement vers des valeurs plus élevées peut être corrélé avec la bonne adhésion fibre-matrice [20], par contre, l'EPO3/7 et l'EPO13 ont des Tg inférieurs.

Les valeurs des Tg extraites des courbes Tan δ montrent que tous les composites fabriqués possèdent des Tg inférieurs à celle de l'EPO0.

C.3 L'absorption d'eau

La **figure IV.37** montre l'évolution du taux d'absorption d'eau en fonction du temps d'immersion, les allures générales des courbes sont similaires à celles obtenues avec les composites à matrice RPI déjà discuté dans la section **B6**.

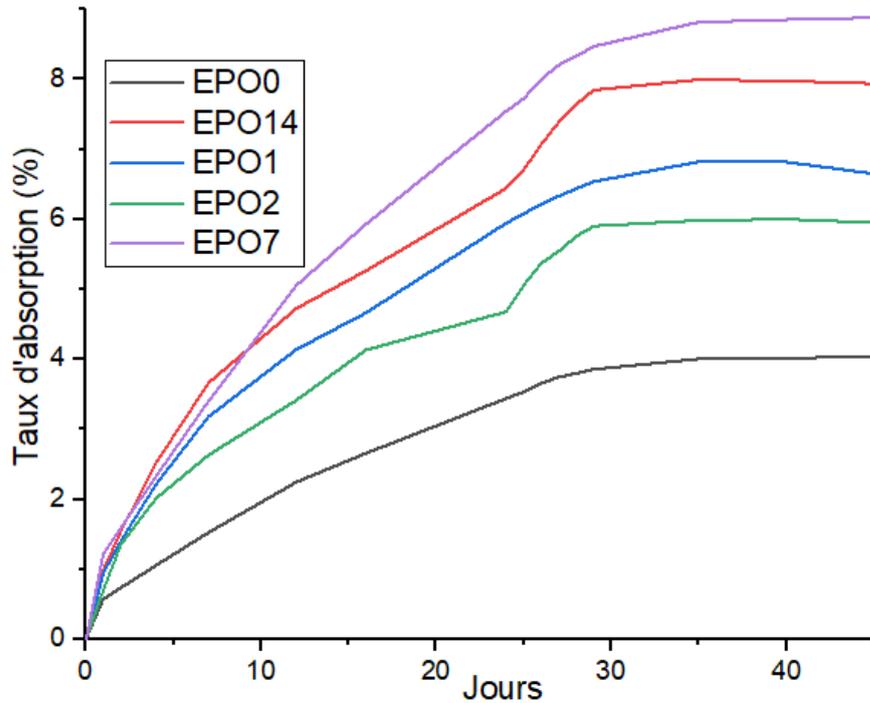


Figure IV.37 : Evolution du taux d'absorption d'eau de quelques composites EPO hybrides.

Tous les composites testés ont atteint la saturation après 30 jours, dont l'EPO0 (époxy non renforcé) ayant le taux d'absorption le plus petit (4.03%), comme dans le cas de la RPI, le composite EPO7 contenant 10% d'EO a eu le taux d'absorption d'eau le plus élevé (8.87%) suivi de l'EPO 14 (7.5% EO) avec un taux d'absorption de 7.93%. Quant à l'EPO1 et l'EPO2 (10% DPLF et 10% NO respectivement) ont des taux d'absorptions proches (6.64% et 5.95% respectivement).

Partie D : Caractérisation des composites à matrice PVC

D.1 Les essais de traction

Les composites préparés à matrice PVC ont été testés mécaniquement, au moins trois éprouvettes sont testées pour chaque composite PVC préparé, la moyenne des résultats de chaque composite est calculée et rapportée dans le **tableau IV.16**.

Tableau IV.16 : Résistances à la traction, allongement à la rupture et la dureté des composites PVC à renfort unique.

Code	Fibre et traitement	Formulation (%)		Résistance à la rupture (MPa)	L'allongement à la rupture (%)	la dureté Shore D
		PVC	Renfort			
PVC0	-	100	0	15.5	307.8	89.1
PVC1	DPLF _{NT}	90	10	8.65	117.1	92.3
PVC2	DPLF _{mer}	90	10	10.6	159	92.8
PVC3	DPLF _{sil1}	90	10	11.1	183	92.8
PVC4	DPLF _{sil2}	90	10	8.9	140	94.4
PVC5	DPLF _{mix1}	90	10	10.3	182.3	92.7
PVC6	DPLF _{mix2}	90	10	10.1	170.9	91.2
PVC7	DPLF _{Cl}	90	10	9.94	154	93.8
PVC8	DPLF _{per}	90	10	10.8	163	91.2
PVC9	EO	90	10	11.4	180	91.4
PVC10	NO	90	10	12.2	195	89.5
PVC11	PP	90	10	11.6	153	92.2
PVC12	BNA	90	10	11.7	204	90.7
PVC13	MC _{NT}	90	10	7.89	142	89.2
PVC14	MC _{mer}	90	10	9.31	166	88.9
PVC15	MC _{hyp}	90	10	8.68	168	89.1
PVC16	MC _{sox}	90	10	7.92	142	91.3

Les résultats des essais de traction et des duretés des composites PVC-DPLF sont reportés dans un graphique (**figure IV.38**), d'après ces résultats, on voit que l'incorporation de 10% de DPLF_{NT} implique une diminution considérable de la résistance à la traction RT du composite PVC1 avec une dégradation de -44.2% par rapport au PVC0 qu'est le PVC non renforcé, et une baisse de -61.9% en allongement à la rupture, ce qui indique une mauvaise adhésion entre la DPLF_{NT} et le PVC. Comme prévu, le traitement de la DPLF par mercerisation a amélioré la RT par +22.5% par rapport au PVC1 et par +22.8% dans le cas du PVC8 qui contient 10% de DPLF_{per}, la RT optimale a été obtenue avec le composite PVC3 contenant 10% de DPLF_{sil1}, le PVC4 contenant 10% de DPLF_{sil2} a montré une RT très proche à celle du DPLF_{NT}, ce qui indique que le meilleur choix d'organosilane pour le

DPLF-PVC est le Sil1 qu'est le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate, de même l'optimale en AR qui a été obtenu avec le PVC4 ce qui veut dire que le traitement par silanisation de type A174 a donné un optimal en RT et en AR mais aussi la valeur de dureté la plus élevée (94.4 qui représente un durcissement de 5.9% par rapport au PVC0).

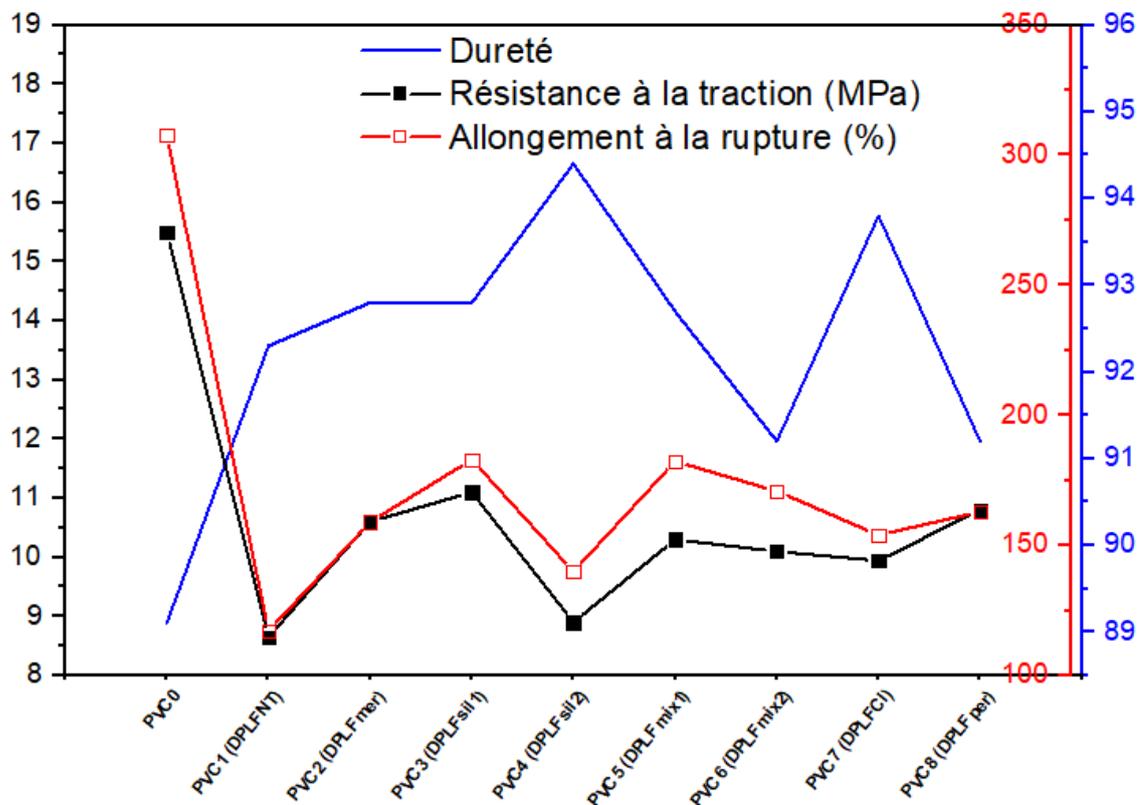


Figure IV.38 : Variation de la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et la dureté des composites PVC-DPLF.

Le tableau IV.17 donne les pourcentages de hausse et de baisse des RT, AR et de la dureté des composites PVC-DPLF par rapport au PVC 0.

Tableau IV.17 : Variations en pourcentage des propriétés mécaniques des composites PVC/DPLF par rapport au PVC non renforcé.

Code	Fibre et Traitement	Variation en pourcentage (%)		
		RT	AR	Dureté
PVC0	-	0	0	0
PVC1	DPLF _{NT}	-44.2	-62.0	3.6
PVC2	DPLF _{mer}	-31.6	-48.3	4.2
PVC3	DPLF _{sil1}	-28.4	-40.5	4.2
PVC4	DPLF _{sil2}	-42.6	-54.5	5.9
PVC5	DPLF _{mix1}	-33.5	-40.8	4.0
PVC6	DPLF _{mix2}	-34.8	-44.5	2.4
PVC7	DPLF _{Cl}	-35.9	-50.0	5.3
PVC8	DPLF _{per}	-30.3	-47.0	2.4

Le graphique dans la **figure IV.39** montre la variation des RT, AR et de la dureté des composites PVC-MC avec différents traitement du MC.

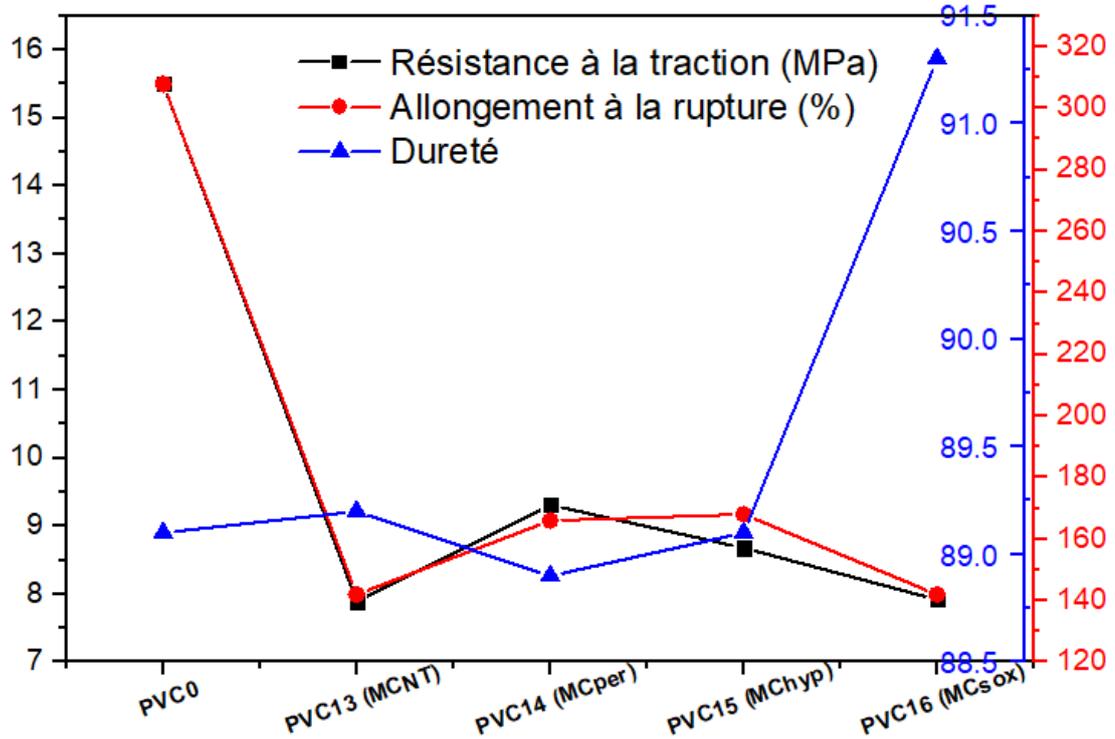


Figure IV.39 : Variation de la résistance à la rupture, l'allongement à la rupture et la dureté des composites PVC-MC.

L'incorporation du MC avec différents types de traitement de modification de surface a causé une dégradation des propriétés mécaniques des composites, engendrant une baisse de la résistance à la traction (RT) entre -39.9% et -49%. Le traitement par mercerisation a amélioré la structure du MC en donnant un composite avec une RT optimale (9.31 MPa). On remarque aussi que le MC_{NT}, le MC_{mer} et le MC_{hyp} n'influencent pas la dureté des composites fabriqués avec une charge de 10%. Ces résultats peuvent être attribués au faible indice de cristallinité du MC ($I_{cr} = 42.2\%$) et/ou à la mauvaise dispersion dans la matrice PVC comme il a été conduit dans des travaux de recherches précédents ou des agents de couplages ont été utilisés pour améliorer l'adhésion entre le MC et la matrice polypropylène) [21]

Afin d'étudier l'influence de l'hybridation de quelques fibres dans la matrice PVC, les composites PVC17, PVC18, PVC19 et PVC20 ont été fabriqués et ce sans l'incorporation du MC qui a donné de mauvais résultats, les résultats des essais de traction et de dureté sont résumés dans le **tableau IV.18**.

Tableau IV.18 : Résistances à la traction, allongements à la rupture et la dureté des composites PVC hybrides.

Code	Fibre et traitement	Formulation (%)			Résistance à la rupture (MPa)	L'allongement à la rupture (%)	la dureté Shore D
		PVC	Fibre 1	Fibre 2			
PVC17	DPLF _{NT} / EO	90	5	5	11.9	172	92.8
PVC18	DPLF _{NT} / NO	90	5	5	9.21	170	92.1
PVC19	DPLF _{NT} / PP	90	5	5	10.3	199	91.4
PVC20	DPLF _{NT} / BNA	90	5	5	11.5	178	90.8

La **figure IV.40** porte le graphique des RT, AR et de la dureté des composites PVC-fibre hybride ainsi que les composites a charge non hybride pour comparaison.

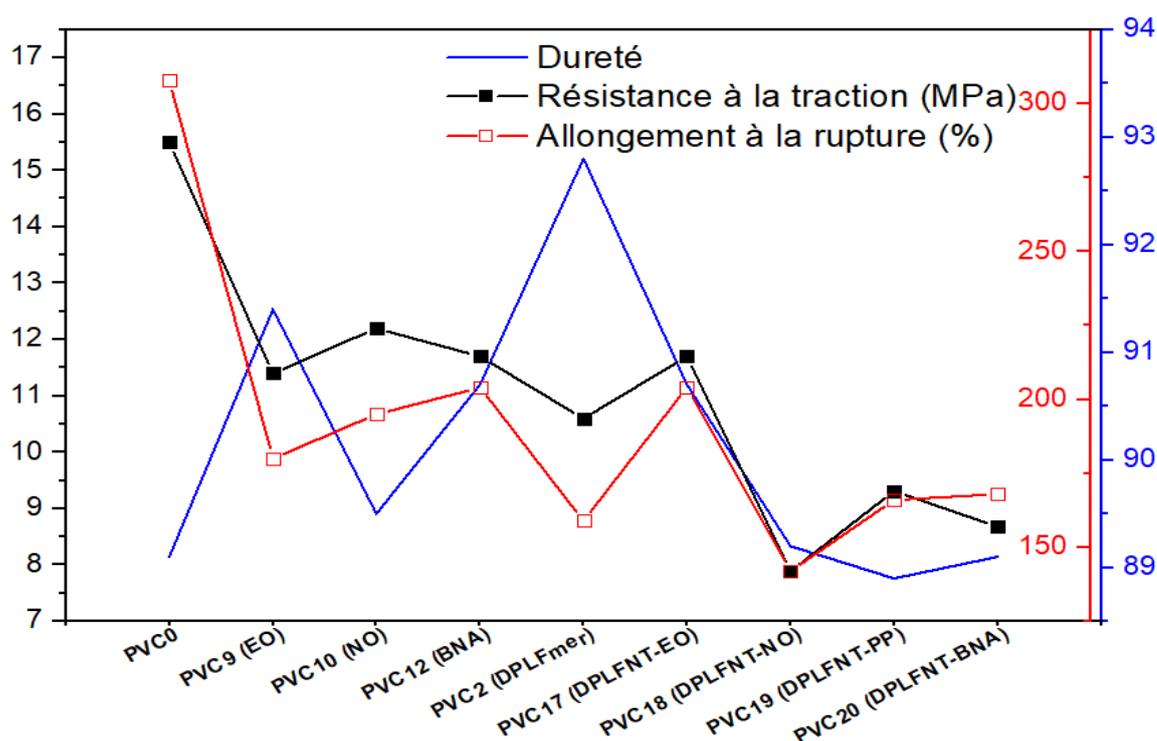


Figure IV.40 : Variation de la résistance à la rupture, l'allongement à la rupture et la dureté des composites PVC-renfort hybride.

En analysant les résultats on note que le PVC10 a la meilleure RT (12.2 MPa) parmi tous les composites fabriqués et une dureté de 89.5 (seulement 0.4% plus dure que le PVC0 seul), ce qui fait que les NO sont la meilleure charge en termes de compatibilité avec la matrice PVC en assurant une dégradation minimale de la RT et une dureté presque identique à celle du PVC non renforcé, et que l'AR du PVC10 a subi une baisse considérable de 307.8% à 195% ce qui considéré une baisse de 36.6%. Le composite le plus dur est le PVC2 contenant uniquement la DPLF_{mer6} avec une hausse de dureté de 4.1%, le **tableau IV.19**

donne les pourcentages de hausse ou de baisse de chaque paramètre par rapport au PVC0 non renforcé.

Tableau IV.19 : Variations en pourcentage des propriétés mécaniques des composites PVC é renfort unique et hybride par rapport au PVC non renforcé.

Code	Fibre et Traitement	Variation en pourcentage (%)		
		RT	AR	Dureté
PVC0	-	0	0	0
PVC2	DPLF _{mer}	-31.6	-48.3	4.2
PVC9	EO	-26.5	-41.5	2.6
PVC10	NO	-21.3	-36.6	0.4
PVC11	PP	-25.2	-50.3	3.5
PVC12	BNA	-24.5	-33.7	1.8
PVC17	DPLF _{NT} / EO	-23.2	-44.1	4.2
PVC18	DPLF _{NT} / NO	-40.6	-44.8	3.4
PVC19	DPLF _{NT} / PP	-33.5	-35.3	2.6
PVC20	DPLF _{NT} / BNA	-25.8	-42.2	1.9

Les données dans le **tableau IV.19** montrent que l'hybridation des fibres utilisée n'apporte pas grande chose dans le cas d'une matrice PVC et serait préférable dans ce cas de travailler avec une charge unique afin d'atteindre des résultats optimaux en termes de RT, d'AR et de dureté, l'exception peut être donnée pour le PVC17 contenant un mélange hybride entre la DPLF_{mer} et les EO dans le cas où une grande valeur de dureté est voulu avec une RT très proche à l'optimal obtenu avec le PVC10 chargé de 10% par des NO.

Les indices de cristallinités des renforts utilisés ici sont rappelés dans le tableau IV.20, on voit que malgré la DPLF_{mer6} possède l'I_{cr} le plus élevé, les résultats mécaniques demeurent mauvais, d'un autre côté, le BNA donne des résultats impressionnants malgré son I_{cr} très faible, ce montre que l'attention est indiquée à d'autres propriétés et caractéristiques de renfort sans toutefois négliger le I_{cr}.

Tableau IV.20 : Indices de cristallinité des renforts utilisés.

Type de renfort	Signe	Indice de cristallinité I _{cr} (%)
Folioles de palmier dattier	DPLF _{mer6}	60.9
Ecorces d'oranges	EO	60.6
Noix d'olives	NO	58.9
cosses de petits pois	PP	51.8
Ecorces de banane	BNA	49.4
Marc de café	MC	42.2

Dans ce qui suit nous allons voir les micrographes MEB des quelques composites à matrices PVC.

D.2 Etude morphologique

Dans la **figure IV.41** on voit le micrographe MEB du composite PVC1.

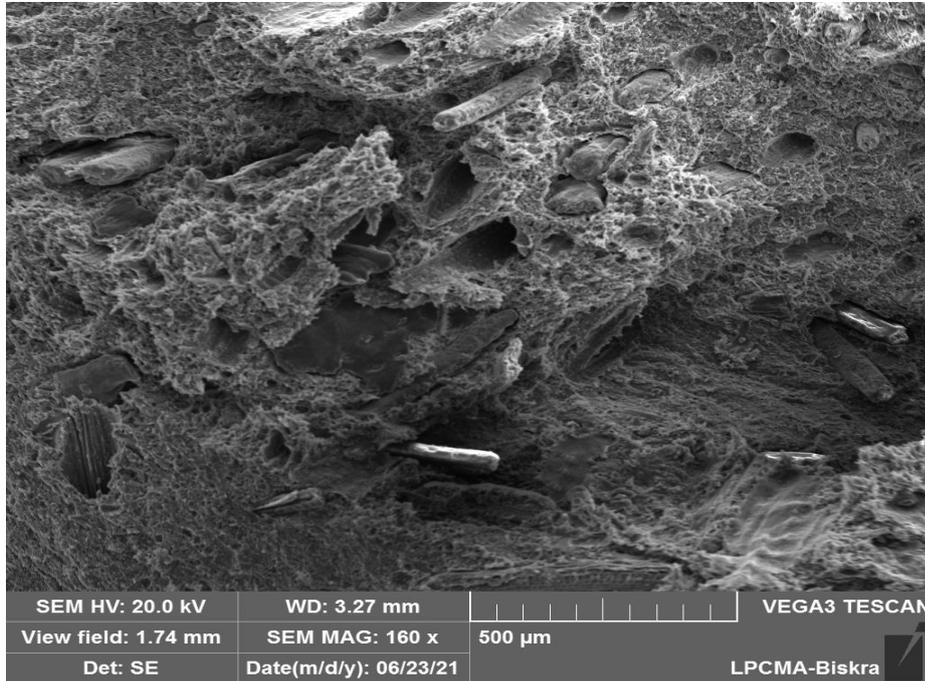


Figure IV.41 : Micrographe MEB du composite PVC1 (10% DPLF_{NT})

L'image MEB du composite PVC1 chargé par la DPLF_{NT} montre la présence d'agglomération de fibres DPLF, avec le pull-out de certaines particules et une mauvaise dispersion, une pauvre adhésion entre les fibres et le PVC a été remarquée ce qui explique les résultats.[22]

Contrairement à l'image morphologique dans le cas du PVC1, la **figure IV.42** représente à gauche le micrographe du PVC3 (10% DPLF_{Sil1}) et l'image MEB du micrographe du PVC4 (10% DPLF_{Sil2}). Moins de vides sont remarqués dans le cas du PVC3 avec l'absence des retirements (détachement de fibres par pull-out) et une adhésion remarquablement améliorée entre le PVC et la DPLF_{Sil1} ce qui indique que l'agent de couplage SILANE A174 a assuré le pont entre le PVC et la DPLF_{Sil1} avec succès. Par contre, le micrographe du PVC4 qui contient de la DPLF traitée par l'agent de couplage de type SILANE A189 et qui contient la fonction mercapto, des vides et des pull-out de clair de DPLF. Ces résultats sont en accordance ceux trouvés dans la partie d'analyse mécanique.[11, 23]

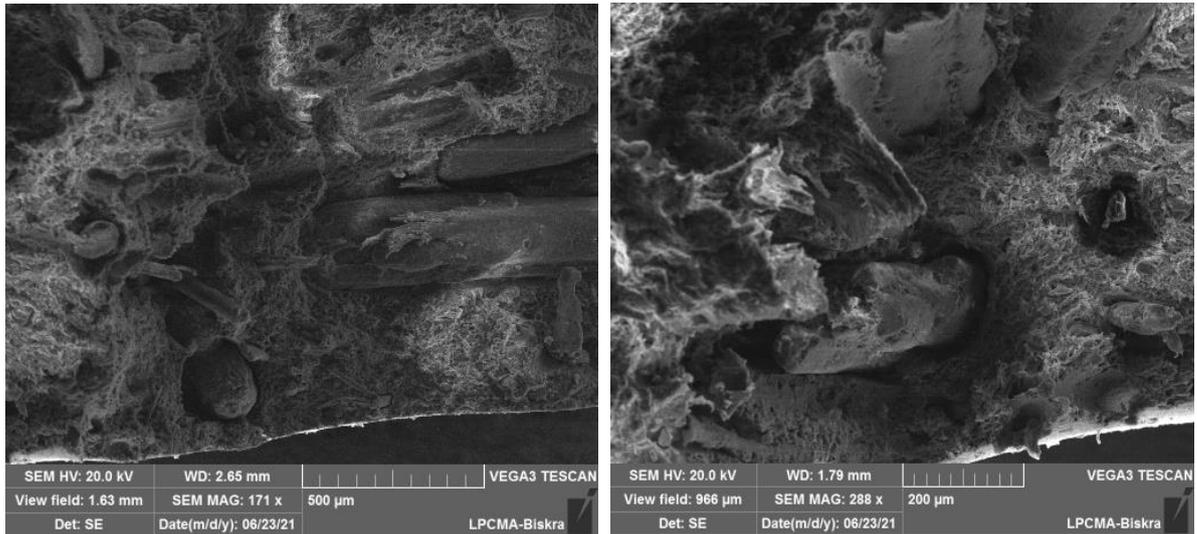


Figure IV.42: Micrographes MEB des composites contenant 10% de : (G) DPLF_{sil1} et (D) DPLF_{sil2}.

La **figure IV.43** illustre le micrographe du PVC9 qui contient 10% des EO, la rugosité des particules d'EO ainsi que la bonne adhésion entre la fibre et la matrice sont très remarquables, on remarque aussi l'absence des vides, et du pull-out dans la microstructure du PVC9, cette rugosité reflète les bonnes propriétés mécaniques de ce composite notamment la résistance à la contrainte [19, 22].

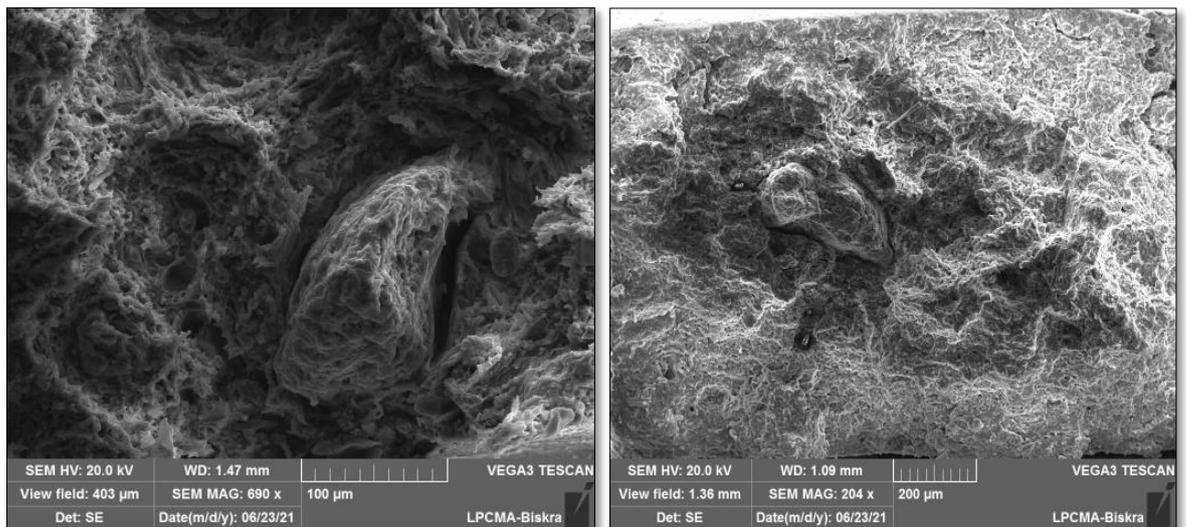


Figure IV.43 : Micrographes MEB du composite PVC-EO (PVC9).

Sachant que le PVC10 (10% NO) a donné les meilleurs résultats mécaniques parmi tous les composites fabriqués, ces micrographes dans la **figure IV.44** montrent une adhésion exceptionnelle entre le PVC et les NOs, absence totale des pull-outs avec l'aspect d'une sorte de fusion entre la matrice et le PVC. La **figure IV.45** montre les micrographes du PVC12 (10% BNA) qui a une apparence presque identique à celle du PVC9 et avec plus de rugosité de fibre que dans le cas des NO et une adhésion moyenne avec la matrice PVC [19].

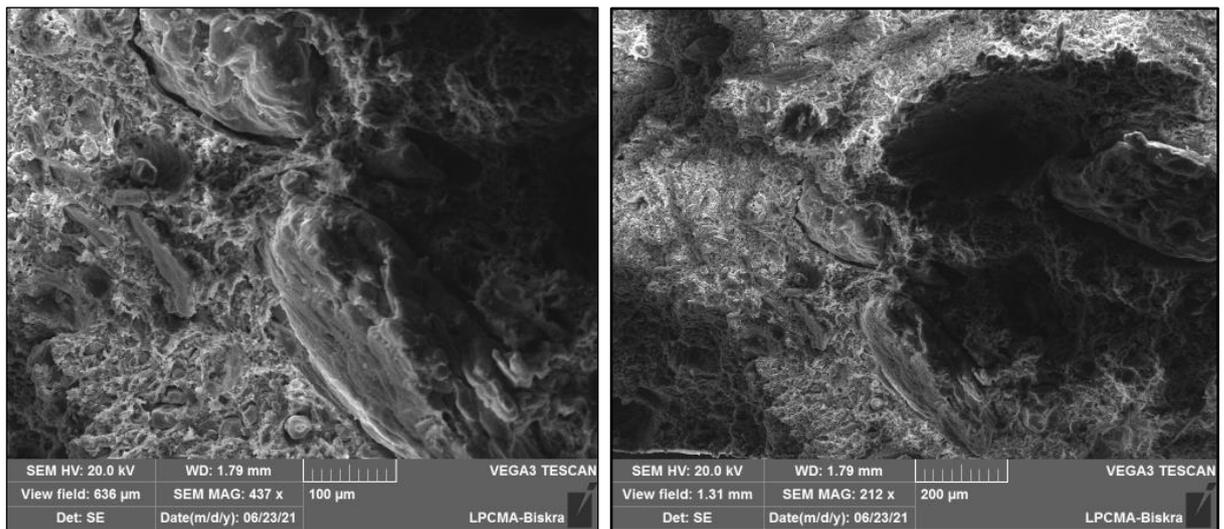


Figure IV.44 : Micrographes MEB du composite PVC-NO (PVC10).

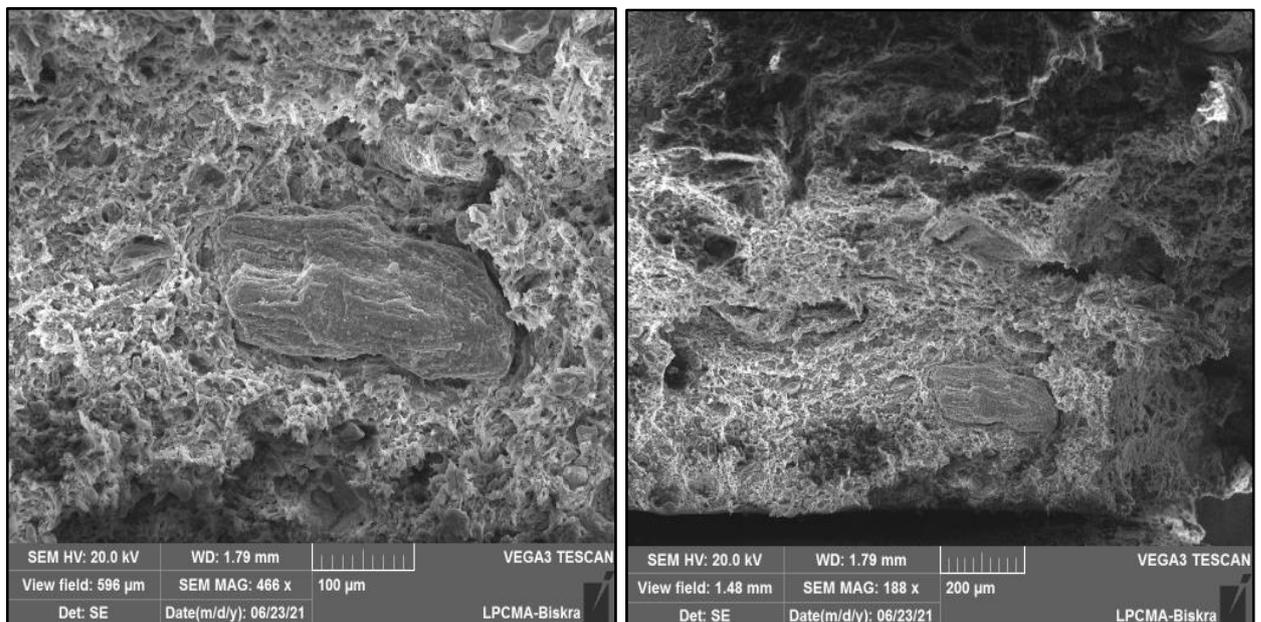


Figure IV.45 : Micrographes MEB du composite PVC-BNA (PVC12).

Le micrographe du PVC11 (10% PP) montre des particules de formes et de rugosité semblables aux EO dans le PVC9 mais avec adhésion moindre et la présence de certains retirements (**figure IV.46**) ce qui explique sa bonne résistance à la traction [19].

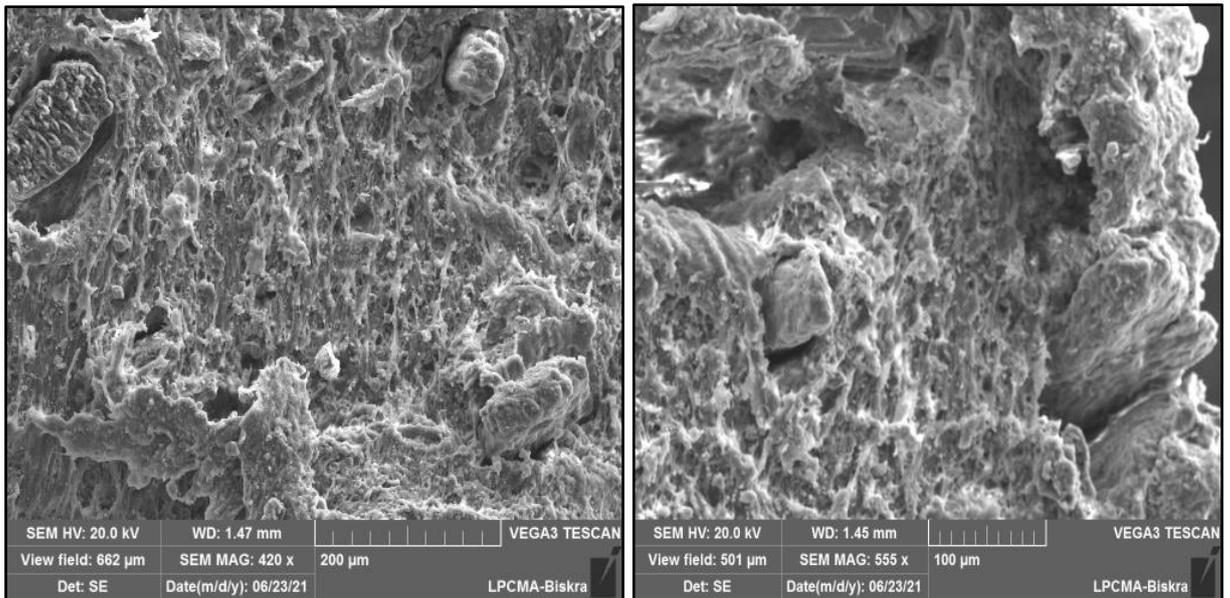


Figure IV.46 : Micrographes MEB du composite PVC-PP (PVC11).

D.3 L'absorption d'eau

Les taux d'absorptions d'eau des différents composites à matrice PVC et renfort hybride sont illustrés dans la **figure IV.47**.

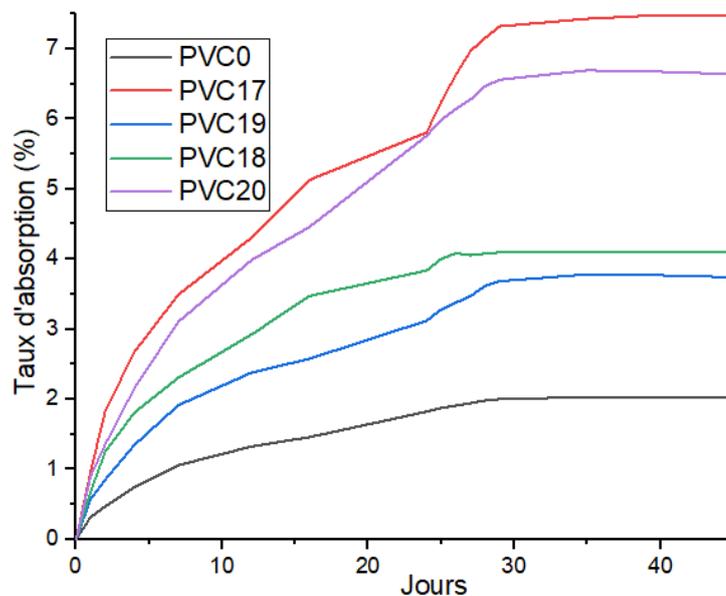


Figure IV.47 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC hybrides.

On voit que tous les composites testés arrivent à la saturation en eau après environ 30 jours, et que les composites PVC17 et PVC20 contenant 5% d'EO et 5% de BNA respectivement, absorbent le plus d'eau (7.47% et 6.63% respectivement). Par contre, les composites PVC18 et PVC19 contenant 5% de NO et 5% de PP ont absorbé moins d'eau après saturation (4.10% et 3.74% respectivement).

Références

- [1] Hao, L.C., S.M. Sapuan, M.R. Hassan, and R.M. Sheltami, 2 - Natural fiber reinforced vinyl polymer composites, in *Natural Fibre Reinforced Vinyl Ester and Vinyl Polymer Composites*, S.M. Sapuan, H. Ismail, and E.S. Zainudin, Editors. 2018, Woodhead Publishing. p. 27-70. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102160-6.00002-0>.
- [2] Kakroodi, A.R., Y. Kazemi, A. Cloutier, and D. Rodrigue, 9 - Mechanical performance of polyethylene (PE)-based biocomposites, in *Biocomposites*, M. Misra, J.K. Pandey, and A.K. Mohanty, Editors. 2015, Woodhead Publishing. p. 237-256. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-373-7.00003-2>.
- [3] John, M.J. and R.D. Anandjiwala, 1 - Surface modification and preparation techniques for textile materials, in *Surface Modification of Textiles*, Q. Wei, Editor. 2009, Woodhead Publishing. p. 1-25. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845696689.1>.
- [4] Bakri, M.K. and E. Jayamani, Comparative Study Of Functional Groups In Natural Fibers: Fourier Transform Infrared Analysis (FTIR). 2016. p. 167-174.
- [5] Jayamani, E., S. Hamdan, K. Soon, M. Rahman, M.K. Bakri, and A. Kakar, (2014) The Effect of Natural Fibres Mercerization on Natural Fibres/Polypropylene Composites: A Study of Thermal Stability, Morphology and Infrared Spectrum. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **8**: p. 332-340.
- [6] John Wiley & Sons, I. Spectrum ID=BCTeh3nljNO. 2022 [cited 2022 8/29/2022]; John Wiley & Sons, Inc:[Available from: <https://spectrabase.com/spectrum/BCTeh3nljNO>.
- [7] John Wiley & Sons, I. Spectrum ID=DLHZISu9fdi. 2022 [cited 2022 8/29/2022]; John Wiley & Sons, Inc:[Available from: <https://spectrabase.com/spectrum/DLHZISu9fdi>.
- [8] Shukla, B., A.K. Shukla, P.K. Singh, R. Singhal, and A.K. Nagpal, (2006) Effects of Concentrations of Methyl Ethyl Ketone Peroxide on Gelation Characteristics and Shrinkage of Solventless Polyester Varnish. *Journal of Oleo Science*, **55**: p. 299-303. DOI: 10.5650/jos.55.299.
- [9] Mohamed, F., S. Lhasnaoui, A. Anouar, S. Chah, S. Dagdag, and M. Bouzziri, (2020) Experimental Evaluation of the Curing of Unsaturated Polyester Resin at Various Amounts of Methyl Ethyl Ketone Peroxide, Cobalt Octoate and Porcelain Powder. *Revista de Chimie*, **71**: p. 58-66. DOI: 10.37358/RC.20.10.8350.
- [10] Silva, M.P., P. Santos, J.M. Parente, S. Valvez, P.N.B. Reis, and A.P. Piedade, (2020) Effect of Post-Cure on the Static and Viscoelastic Properties of a Polyester Resin. **12**(9): p. 1927.
- [11] Pai, A. and R.N. Jagtap, (2015) Surface morphology & mechanical properties of some unique natural fiber reinforced polymer composites-a review. *Journal of Materials and Environmental Science*, **6**: p. 902-917.
- [12] Atmakuri, A., A. Palevicius, A. Vilkauskas, and G. Janusas, (2022) Numerical and Experimental Analysis of Mechanical Properties of Natural-Fiber-Reinforced Hybrid Polymer Composites and the Effect on Matrix Material. **14**(13): p. 2612.
- [13] Monteiro, S.N., V. Calado, R.J.S. Rodriguez, and F.M. Margem, (2012) Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. *Materials Science and Engineering: A*, **557**: p. 17-28. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.109>.
- [14] Nurazzi, N.M., et al., (2021) Thermogravimetric Analysis Properties of Cellulosic Natural Fiber Polymer Composites: A Review on Influence of Chemical Treatments. *Polymers (Basel)*, **13**(16). DOI: 10.3390/polym13162710.
- [15] Monteiro, S.N., V. Calado, R.J.S. Rodriguez, and F.M. Margem, (2012) Thermogravimetric Stability of Polymer Composites Reinforced with Less Common Lignocellulosic Fibers – an Overview. *Journal of Materials Research and Technology*, **1**(2): p. 117-126. DOI: [https://doi.org/10.1016/S2238-7854\(12\)70021-2](https://doi.org/10.1016/S2238-7854(12)70021-2).

- [16] Ramis, X. and J. Salla, (1997) Time-Temperature Transformation (TTT) Cure Diagram of an Unsaturated Polyester Resin. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, **35**: p. 371-388. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(19970130)35:23.3.CO;2-6.
- [17] Hashemi, M. and A. Shojaei, (2017) Morphology development and mechanical properties of unsaturated polyester resin containing nanodiamonds. **66**(6): p. 950-959. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.5343>.
- [18] Haris, N.I.N., et al., (2021) Dynamic Mechanical Properties and Thermal Properties of Longitudinal Basalt/Woven Glass Fiber Reinforced Unsaturated Polyester Hybrid Composites. **13**(19): p. 3343.
- [19] Verma, D. and K.L. Goh, (2021) Effect of Mercerization/Alkali Surface Treatment of Natural Fibres and Their Utilization in Polymer Composites: Mechanical and Morphological Studies. **5**(7): p. 175.
- [20] Nurazzi, N.M., A. Khalina, S.M. Sapuan, R.A. Ilyas, S.A. Rafiqah, and Z.M. Hanafee, (2020) Thermal properties of treated sugar palm yarn/glass fiber reinforced unsaturated polyester hybrid composites. *Journal of Materials Research and Technology*, **9**(2): p. 1606-1618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.086>.
- [21] R, V., (2014) Preliminary Studies of the Effect of Coupling Agent on the properties of Spent Coffee Grounds Polypropylene Bio-Composites. *International Journal of Engineering Research and Technology*, **7**: p. 9-16.
- [22] Balaji, A., et al., (2019) Study on mechanical and morphological properties of sisal/banana/coir fiber-reinforced hybrid polymer composites. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, **41**(9): p. 386. DOI: 10.1007/s40430-019-1881-x.
- [23] Anand, P.B., A. Lakshmikanthan, M.P. Gowdru Chandrashekarappa, C.P. Selvan, D.Y. Pimenov, and K. Giasin, (2022) Experimental Investigation of Effect of Fiber Length on Mechanical, Wear, and Morphological Behavior of Silane-Treated Pineapple Leaf Fiber Reinforced Polymer Composites. **10**(7): p. 56.

**CONCLUSION
GENERALE**

CONCLUSION GENERALE

Les matériaux polymères sont largement utilisés dans tous les domaines, englobant la vie quotidienne et surtout le domaine industriel ce qui porte atteinte à l'environnement, cette étude a été faite dans le but de trouver des solutions qui préservent l'environnement des polluants.

L'étude est basée sur trois matrices polymères dont deux sont thermodurcissables (la résine polyester insaturé RPI et l'époxy EPO) et un thermoplastique qu'est le chlorure de polyvinyle plastifié (PVC), une attention particulière a été donnée à la fibre des folioles du palmier dattier (DPLF) compte tenu de son abondance dans le désert Algérien mais aussi parce que la DPLF attire plus d'attention dans les travaux de recherches publiés récemment.

Le travail antérieur de caractérisation des fibres naturelles utilisées a servi à bien comprendre et interpréter les résultats de l'étude. L'étude par DRX a permis de comparer les fibres utilisées de point de vue du taux de cristallinité, il a été trouvé que la DPLF mercerisée possède le meilleur indice de cristallinité, par contre les écorces d'orange (EO) et les noix d'olives (NO) ont été étudiées sans traitement chimique, et ont donné des indices de cristallinités très proches à celui de la DPLF mercerisée.

Les analyses par FTIR et EDX ont permis de valider la procédure utilisée dans la silanisation de la DPLF avec confirmation de présence des silanes sur sa surface et que le silane A174 possède plus d'affinité avec la surface de la DPLF que le silane A189. Le résultat a montré que le traitement mixte (mercerisation et silanisation) est plus efficace.

La deuxième partie du travail a été consacrée aux composites à matrice RPI en commençant par l'étude d'interférence des fibres utilisées ($DPLF_{mer6}$, EO et NO) sur le processus de réticulation, cette étude a révélé que les NO et la DPLF n'ont aucune influence sur ce processus, par contre, les EO ont montré une influence considérable en agissant comme inhibiteur de réticulation. Pour autant que l'on sache, cette dernière interférence n'a pas fait objet d'études préalables, et peut être expliquée par la présence des polyphénols dans la composition des EO.

L'étude des propriétés mécaniques des composites RPI a révélé qu'en employant 10% d'un renfort seul, le composite renforcé par les EOs possède la meilleure résistance à la

traction (32.2 MPa) suivi du composite renforcé par 10% de DPLF (23.7 MPa) et enfin celui des NO (15.5 MPa). Sur le plan d'allongement à la rupture, le composite avec 10% de DPLF et le composite avec 10% d'EO ont donné des résultats très proches avec 4.9% et 4.8% respectivement, mais le composite avec 10% de NO possède un allongement à la rupture bas (3.5%), il a été trouvé que l'hybridation NO/EO n'implique aucune dégradation en matière de résistance à la rupture mais améliore en revanche considérablement l'allongement à la rupture.

L'étude morphologique sur les composites RPI a montré que le traitement de mercerisation de la DPLF améliore l'adhésion fibre-matrice, en outre l'adhésion remarquée entre l'EO et la matrice RPI est meilleure ce qui explique les propriétés mécaniques supérieures des composites qui en contiennent. L'analyse thermogravimétrique ATG et DSC a indiqué que l'interférence des EOs avec la RPI n'a entraîné aucun changement dans le comportement thermiques des composites. L'analyse DMA des composites RPI a permis de visualiser l'influence des renforts sur la RPI, à ce titre, 10% de l'EO rend le composite moins élastique, aussi, l'élasticité de certains composites a été améliorée dans quelques mélanges seuls et hybrides ce qui a indiqué que l'hybridation attribue dans certains cas des propriétés non obtenues avec un renfort seul. L'absorption d'eau des composites RPI contenant des EO est plus importante que dans le cas des composites DPLF et NO.

Une amélioration des résistances à la traction (RT) par rapport à l'EPO non renforcé a été remarquée dans les composites hybrides ce qui implique que l'hybridation avec la matrice EPO est concluante, Eu égard aux résultats mentionnés, les composites hybrides contenant des différentes proportions d'EO donnent des RT meilleures que les composites hybrides DPLF-NO. D'autre part, et en termes d'allongement à la rupture (AR), tous les composites EPO préparés ont subi une dégradation par rapport à l'EPO seul et les meilleures composites en termes d'AR sont des composites qui contiennent des EO. Du point de vue dureté, il a été remarqué que la DPLF et les EO rendent le composite plus dure par rapport aux NO.

La dernière partie de l'étude a été consacrée au renforcement du PVC par différents renforts naturels seuls et hybrides et par une multitude de traitements de modification de surface, le seuil de qualité des composites PVC fabriqués a été fixé sur une RT supérieure à 11 MPa, valeur considérée par l'entreprise de fabrication des câbles ENICAB. Parmi les 12 composites PVC à renfort seul élaborés, 5 ont donné des RT supérieures à 11 MPa et qui

sont les composites renforcés respectivement par 10% de NO, 10% BNA, 10% PP, 10% EO et 10% de DPLF_{sil1}.

Bien que l'essentiel de nos travaux de recherches est l'étude de plusieurs fibres naturelles avec et sans traitements chimiques et de les incorporer dans des matrices thermodurcissables et une autre thermoplastique, les résultats obtenus ont pu ouvrir les portes de recherches sur d'autres axes et aspects, tels que :

- L'indice de cristallinité, malgré son importance, seul ne donne pas une idée évidente sur la qualité des composites à fabriquer, d'autres facteurs jouent un rôle important, d'où la nécessité de les inclure dans des recherches futures.
- Comme les EOs interfèrent avec le processus de réticulation des RPI, il est nécessaire donc de consacrer des études dédiées spécialement à ce volet.
- Les études faites en renforçant des polymères avec la fibre PP sont rares, et vue le bon résultat des tests sur les fibres PP dans le cas de la matrice PVC, la PP fera éventuellement un axe prometteur sur des recherches futures.
- Hormis la DPLF qui a été largement étudiée, d'autres renforts ont pu donner de bons résultats et ce malgré leurs utilisations sans pour autant appliquer des traitements de modification de surfaces, il est donc envisageable de mener des études adressées aux traitements de ces renforts.
- Les résultats des tests utilisant le Silane 1 sont meilleurs que ceux utilisant le silane 2 avec la DPLF et la matrice PVC, en perspective, des travaux de recherches employant d'autres types de Silanes s'avèrent intéressants.