

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



Mémoire de fin de cycle  
En vue de l'obtention du diplôme

## **MASTER**

Filière : Génie des Procédés  
Option : Génie des Polymères

## **Thème**

**ELABORATION ET CARACTÉRISATION D'UN  
MATÉRIAU COMPOSITE À BASE D'UNE MATRICE  
BIODÉGRADABLE RENFORCÉE PAR LA FIBRE DE  
BOIS ISSUE DES DECHETS DE MINUISERIES**

Présenté par

**ARDJOUR Nadjet et AMRI Fouzia**

Devant le jury composé de

|                  |              |
|------------------|--------------|
| Pr. BOUKERROU A. | Président    |
| Dr. CHIBANI N.   | Promotrice   |
| Dr. HAMMICHE D.  | Examinatrice |
| Dr. IHAMOUCHE C. | Examinatrice |

## **Remerciements**

---

*On remercie le bon Dieu de nous avoir donné le savoir et la faculté de pouvoir poursuivre nos études.*

*Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères à notre promotrice **Dr CHIBANI Nacéra**, qui nous a permis de bénéficier de la qualité de son encadrement, les conseils qu'elle nous a prodiguée, la patience et la confiance qu'elle nous a témoignée.*

*Nos vifs remerciements vont au **Pr BOUKERROU Amar** d'avoir accepté la présidence du jury, nous tenons compte à exprimer toute nos reconnaissances au **Dr HAMMICHE Dalila** et au **Dr IHAMOUCHEM Chadia** qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail, leurs regards critiques ne sauront que rehausser le niveau de notre savoir faire.*

*On remercie **Mme HAMMADACHE Hassiba** pour son aide durant l'élaboration des composites, on remercie également **Mr CHENNI Abdenour** qui nous a effectué des analyses en France, ce qui nous a permis d'enrichir notre travail ainsi pour son aide matérielle et technique lors de l'extrudeuse.*

*Merci également aux techniciens du Département de Génie des Procédés sans qui ce mémoire ne serait pas illustrée de si beaux clichés de microscopie électronique, de spectre infrarouge et de diffraction de rayons X.*

*On s'adresse plus particulièrement à la technicienne de laboratoire de chimie organique **TOUATI Nasserine** qui nous a toujours mis à l'aise dans le laboratoire.*

*On tient à remercier aussi tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de cette étude.*

## DEDICACES

---

---

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents*

*À ma précieuse petite sœur Mina*

*À mes chers frères Younes et Tahar*

*À mon oncle Omar et sa famille*

*À mes grands parents*

*À toute ma famille*

*À Mes chères amies Dyhia, sylvia, sedda, Nadira et Naima*

*À tous ce que j'aime et qui m'aiment qu'ils trouvent ici  
l'expression de mes sentiments les plus vifs.*

*À Fouzia*

*Nadjet.*

## ***DEDICACES***

---

---

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents qui m'ont soutenue tout au long de ma vie*

*À la mémoire de mon très cher frère*

*À Mes chers frères et sœurs*

*À mes nièces et neveux*

*À tous ceux qui me sont chers*

*Tous mes amis (es) en particulier :*

*Bizah, Nawel, Katia, Mokran, Abd.Lhak, Lydia, Kahina, Amel,  
Malha et Manel.*

*À Nadjet*

***Fouzia.***

## ***LISTE DES ABRIVIATIONS***

---

---

**ADEME** : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie.

**AEFB** : fibre courte de fruit de palmier traité par le traitement alcalin.

**AEPC** : Composite à base de PLA et de la fibre courte de fruit de palmier traité par le traitement alcalin.

**ATG** : Analyse thermogravimétrique.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**DSC** : Analyse Calorimétrique différentielle.

**DTG** : Dérivé de la perte de masse.

**E**: Module d'élasticité.

**FDMA** : Fibres de déchets de menuiserie traitée par le traitement alcalin.

**FDMB** : Fibres de déchets de menuiserie traitée par la benzylation.

**FDMP** : Fibres de déchets de menuiserie traitée par les permanganates.

**FDMV** : Fibres de déchets de menuiserie vierge.

**FGO**: Farine de gringo d'olive.

**GRAS**: Generally Recognized As Safe. (Généralement reconnu inoffensif).

**IRTF** : Infrarouge à transformée de Fourier.

**LFO** : Fibre lignocellulosique.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**NF**: Norme Afnor.

**OPEFB**: Fibre courte de fruit de palmier

**PAN**: Poly acrylonitrile.

**PC:** Personal computer.

**PCL :** Polycaprolactone.

**PEBD :** Polyéthylène basse densité

**PET :** Polyéthylène téréphtalates.

**PHB:** Poly Hydroxy Butyrate.

**PHBV:** 3 Poly Hydroxy Butyrate 3 Hydroxy Valérate.

**PHV:** Poly Hydroxy Valérate.

**PLA :** Acide polylactique.

**PLA/ FDMA :** Composite à base d'acide polylactique et la fibre issue de déchets de menuiserie traité par le traitement alcalin.

**PLA/ FDMB :** Composite à base d'acide polylactique et la fibre issue de déchets de menuiserie traité par la benzylation.

**PLA/ FDMP :** Composite à base d'acide polylactique et la fibre issue de déchets de menuiserie traité par les permanganates.

**PLA/ FDMV :** Composite à base d'acide polylactique et la fibre issue de déchets de menuiserie vierge.

**PP:** Polypropylène.

**PS:** Polystyrène.

**PVA :** Poly (alcool vinylique).

**PVC :** Polychlorure de vinyle.

**REFB :** Fibre courte de fruit de palmier.

**REPC :** Composite à base de PLA et la fibre courte de fruit de palmier.

**T<sub>f</sub>:** température de fusion.

**T<sub>g</sub> :** température de transition vitreuse.

**UAEFB** : Fibre courte de fruit de palmier traité par ultrason- alcalin.

**UAEPC**: Composite à base de PLA et de la fibre courte de fruit de palmier traité par ultrason- alcalin.

**UEFB** : Fibre courte de fruit de palmier traité par ultrason.

**UEPC** : Composite à base de PLA et de la fibre courte de fruit de palmier traité par ultrason.

**UV**: rayonnement ultraviolet.

**WPC** : Wood polymère composite. (Composites Bois/Plastique).

**X<sub>c</sub>** : Taux de cristallinité.

**σ<sub>r</sub>** : Contrainte à la rupture.

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| Figure 1 . La production des matières plastiques dans l'Europe et leurs évolutions dans le monde [plastics Europe].....        | 1  |
| Figure 2. La répartition de l'utilisation du bois en France.....   | 2  |
| Figure 1.1. Projection de la capacité mondiale de production des bioplastiques jusqu'en 2020 [source plasticeurope.org]. ..... | 7  |
| Figure 1.2. Polymérisation de la Caprolactone[16 ]. .....  | 8  |
| Figure 1.3.Structure chimique de l'acide Polylactique. ....  | 10 |
| Figure 1.4. Les stéréo-isomères de l'acide lactique. ....  | 11 |
| Figure 1.5. La synthèse de lactide. ....   | 12 |
| Figure 1.6.Synthèse de l'acide polylactique (PLA) – 1): Polycondensation directe ; .....                                       | 12 |
| Figure 1.7.Type de renfort. ....   | 15 |
| Figure 1.8.Classification des fibres naturelles [27].....  | 17 |
| Figure 1.9.Coupe transversal d'un tronc d'arbre. ....  | 19 |
| Figure 1.10 .les trois plans de référence du bois. ....  | 20 |
| Figure 1.11. Représentation des couches constituant la paroi cellulaire [35].....  | 21 |
| Figure 1.12. Teneurs de différentes couches de la paroi cellulaire en cellulose, hémicellulose et lignine.....                 | 22 |
| Figure 1.13. La structure de la cellulose. ....  | 24 |
| Figure 1.14. Liaisons hydrogène entre deux chaînes de cellulose. ....  | 24 |
| Figure 1.16. Interfaces cellulose/hémicelluloses/lignine. a) : vue transversale. ....  | 25 |
| Figure 1.15. La structure des chaînes des hémicelluloses [31].....   | 25 |
| Figure 1.17. Les monomères de la lignine. ....   | 26 |
| Figure 1.18. Traitement des fibres par une solution de soude. ....   | 29 |
| Figure 1.19. La réaction entre la fibre prétraitée et le chlorure de benzoyle [43].....  | 29 |
| Figure 1.20. Réaction des fibres naturelles avec les permanganates. ....   | 30 |

---

|  |    |
|--|----|
| Figure 3.1. Courbe DSC d'un polymère semi-cristallin. ....   | 45 |
| Figure 4.1. Spectre (IRTF) de la fibre de bois issus de déchets de menuiserie brute et traitée. ....                 | 49 |
| Figure 4.2. Spectres de diffraction des rayons X de la fibre de bois brute et traitée. ....                          | 51 |
| Figure 4.3. Les micrographies des fibres de bois issus de déchets de menuiserie traitées et non traitées. ....       | 53 |
| Figure 4.4. Diffractogrammes des composites à base du PLA et fibre du bois. ....                                     | 54 |
| Figure 4.5. Les micrographies MEB des composites. a)PLA vierge, b) PLA/FDMV, c)PLA/FDMA d) PLA/FDMB e)PLA/FDMP. .... | 55 |
| Figure 4.6. Thermogramme DSC de la matrice PLA.....  | 56 |
| Figure 4.7. Thermogrammes (TG/DTG) du PLA et les différents composites PLA/FDM. ....                                 | 59 |
| Figure 4.8.Evolution de la contrainte à la rupture des composites à base de fibre de bois brute et traitée. ....     | 60 |
| Figure 4.9. Evolution du module d'Young des composites à base de fibre de bois brute et traitée. .                   | 61 |
| Figure 4.10.Evolution de l'allongement à la rupture des composites à base de fibre de bois brute et traitée. ....    | 62 |

---

---

## *Liste des tableaux*

---

---

|   |    |
|---|----|
| Tableau 1.1. Caractéristiques de quelques thermoplastiques. ....  | 5  |
| Tableau 1.2. Caractéristiques de quelques thermodurcissables .....                                      | 6  |
| Tableau 1.3. Comparaison des propriétés de plusieurs polymères synthétiques avec le PLA [20]. ....      | 13 |
| Tableau 1.4. Représentation de quelques propriétés physiques de PLA. ....                               | 13 |
| Tableau 1.5. Représente quelques applications de PLA. ....  | 14 |
| Tableau 1.6. Représente quelques propriétés physiques des fibres naturelles les plus courantes [2]..... | 17 |
| Tableau 1.7. La composition massique moyenne du bois [37]. ....   | 23 |
| Tableau 1.8. Composition chimiques de quelques fibres végétales [38]. ....                              | 23 |
| Tableau 3.1. Caractéristiques du Sapin [48,28] .....  | 39 |
| Tableau 3.2. Composition chimique du bois de sapin [35]. ....   | 39 |
| Tableau 4.1. Taux de cristallinité de la fibre de bois brute et traitée. ....                           | 52 |
| Tableau 4.2. Propriétés thermiques des composites PLA/FDM.....  | 57 |
| Tableau 4.3. Propriétés thermiques du PLA et des composites.....  | 59 |

---

---

# Sommaire

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCTION GENERALE.....   | 1  |
| <i>Chapitre 01</i> .....   | 4  |
| GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES .....                         | 4  |
| 1.1. Introduction .....  | 4  |
| 1.2. Définition d'un composite .....                                   | 4  |
| 1.3. Les constituants d'un matériau composite .....                    | 4  |
| 1.3.1. Les matrices .....  | 5  |
| 1.3.1.1. Les matrices thermoplastiques .....                           | 5  |
| 1.3.1.2. Les matrices thermodurcissables .....                         | 6  |
| 1.4. Définition d'un polymère biodégradable .....                      | 8  |
| 1.5. Classification des polymères biodégradables.....                  | 8  |
| 1.5.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles .....     | 8  |
| 1.5.2. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables..... | 8  |
| 1.5.2.1. Polymères naturels ou biopolymères .....                      | 9  |
| 1.5.2.2. Polymères d'origine bactérienne.....                          | 9  |
| 1.5.2.3. Les polymères synthétiques .....                              | 9  |
| 1.6. La biodégradabilité des polymères.....                            | 9  |
| 1.6.1. Fragmentation .....   | 9  |
| 1.6.2. Bioassimilation .....   | 10 |
| 1.6.3. Minéralisation .....  | 10 |
| 1.7. L'acide polylactique.....   | 10 |
| 1.7.1. La structure du PLA.....  | 11 |
| 1.7.2. La synthèse de l'acide polylactique .....                       | 11 |
| 1.7.2.1. Polymérisation par la polycondensation .....                  | 11 |
| 1.7.2.2. Polymérisation par l'ouverture du cycle .....                 | 12 |
| 1.7.3. Les propriétés du PLA .....                                     | 13 |
| 1.7.3.1. Les propriétés mécaniques .....                               | 13 |
| 1.7.3.2. Propriétés physiques.....                                     | 13 |
| 1.7.3.3. Les propriétés thermiques .....                               | 14 |
| 1.8. Les applications de l'acide polylactique. ....                    | 14 |

---

|   |    |
|---|----|
| 1.9. Définition et classification de renforts .....       | 15 |
| 1.9.1. Fibres de verre .....                              | 15 |
| 1.9.2. Fibres de carbone .....                            | 15 |
| 1.9.3. Fibres d'aramides.....                             | 16 |
| 1.9.4. Fibres naturelles.....                             | 16 |
| 1.10. Structure anatomique du bois.....                   | 18 |
| 1.10.1. Les résineux .....                                | 18 |
| 1.10.2. Les feuillus.....                                 | 18 |
| 1.11. Structure macroscopique du bois .....               | 18 |
| 1.12. Structure microscopique du bois.....                | 20 |
| 1.12.1. Structure de la paroi cellulaire.....             | 20 |
| 1.12.2. La paroi primaire .....                           | 21 |
| 1.12.3. La paroi secondaire.....                          | 21 |
| 1.13. Structure moléculaire du bois.....                  | 22 |
| 1.13.1. La Composition chimique du bois.....              | 22 |
| 1.13.2. La cellulose .....                                | 23 |
| 1.13.3. Les hémicelluloses.....                           | 25 |
| 1.13.4. La lignine .....                                  | 26 |
| 1.13.5. Les composés extractibles .....                   | 26 |
| 1.13.6. Les cendres .....                                 | 27 |
| 1.14. Adhésion fibre/matrice.....                         | 27 |
| 1.14.1. Les traitements physiques.....                    | 27 |
| 1.14.1.1. Décharges diélectriques (plasma et corona)..... | 27 |
| 1.14.1.2. Rayonnement Ultraviolet .....                   | 28 |
| 1.14.1.3. Traitement Laser .....                          | 28 |
| 1.14.2. Les traitements chimiques .....                   | 28 |
| 1.14.2.1. Traitement par le soude.....                    | 28 |
| 1.14.2.2. Traitement par la benzylation.....              | 29 |
| 1.14.2.3. Traitement au permanganate .....                | 29 |
| 1.14.2.4. Le couplage chimique .....                      | 30 |
| 1.15. Mise en œuvre des composites.....                   | 30 |
| 1.16. Les procédés de fabrication des composites .....    | 30 |
| 1.17. Les applications des matériaux de composites.....   | 31 |

---

---

|  |    |
|--|----|
| <i>Chapitre 02</i> .....   | 32 |
| REVUES BIBLIOGRAPHIQUES .....  | 32 |
| <i>Chapitre 03</i> .....   | 38 |
| MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....   | 38 |
| 3.1. Introduction .....  | 38 |
| 3.2. Présentation des produit utilisés.....  | 38 |
| 3.2.1. Polyacide lactique (PLA).....   | 38 |
| 3.2.2. Déchets de menuiserie .....   | 38 |
| 3.2.3. Réactifs .....  | 39 |
| 3.3. Techniques Expérimentales .....   | 40 |
| 3.3.1. Modification chimique de la farine de bois .....  | 40 |
| 3.3.1.1. La modification chimique par l’hydroxyde de sodium (NaOH).....                        | 40 |
| 3.3.1.2. La modification chimique par la le chlorure de benzoyle.....                          | 40 |
| 3.3.1.3. La modification chimique par les permanganates de potassium(KMnO <sub>4</sub> ) ..... | 41 |
| 3.3.2. Elaboration des composites PLA /FDM .....   | 41 |
| 3.3.2.1. Préparation des formulations .....  | 41 |
| 3.3.2.2. Préparation des mélanges par extrusion.....   | 41 |
| 3.4. Techniques de caractérisation .....   | 43 |
| 3.4.1. Les analyses spectrales .....   | 43 |
| 3.4.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....                        | 43 |
| 3.4.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....   | 43 |
| 3.4.2. Les analyses thermiques .....   | 44 |
| 3.4.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....  | 44 |
| 3.4.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage(DSC) .....                                     | 45 |
| 3.4.3. Analyse morphologique (MEB) .....   | 46 |
| 3.4.4. Essai de traction .....   | 46 |
| <i>Chapitre 04</i> .....   | 48 |
| RESULTATS ET DISCUSSION .....  | 48 |
| 4.1. Introduction .....  | 48 |
| 4.2. Caractérisation de la fibre de bois issus traitée et non traitée .....                    | 48 |
| 4.2.1. Caractérisation spectrale.....  | 48 |
| 4.2.1.1. Analyse spectroscopique (IRTF).....   | 48 |
| 4.2.1.2. Diffraction des rayons X .....  | 50 |

---

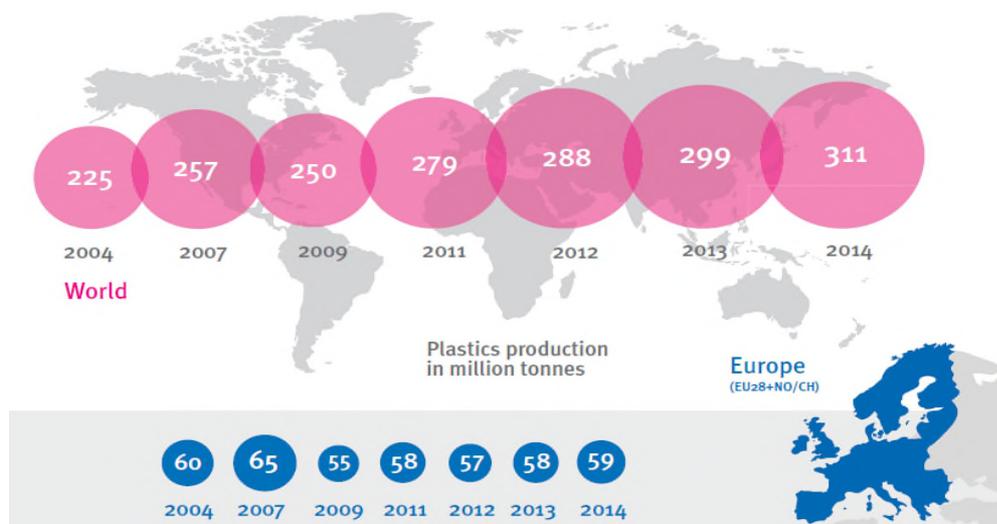
|  |    |
|--|----|
| 4.2.2. Analyse morphologique par (MEB) .....             | 52 |
| 4.3. Caractérisation des composites PLA/FDM.....         | 53 |
| 4.3.1. Analyse par diffraction aux rayons X.....         | 53 |
| 4.3.2. Caractérisation morphologique (MEB) .....         | 54 |
| 4.3.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)..... | 56 |
| 4.3.4. Analyse thermogravimétrique .....                 | 57 |
| 4.3.5. Caractérisation mécanique.....                    | 60 |
| 4.3.5.1. Contrainte à la rupture.....                    | 60 |
| 4.3.5.2. Module d'Young .....                            | 60 |
| 4.3.5.3. Allongement à la rupture.....                   | 61 |
| CONCLUSION GENERALE .....                                | 63 |

#### Références Bibliographiques

---

# INTRODUCTION GENERALE

La notion d'environnement, puis celle de développement durable sont des notions récentes, très en vogue depuis quelques dizaines d'années. Ces deux notions sont introduites dans la politique de la quasi-totalité des pays du monde et ont fini par devenir une partie intégrante dans la recherche scientifique. Toute activité de production ou de consommation génère des déchets, qui sont souvent associés à la détérioration de notre environnement et à de multiples risques pour la santé humaine et de l'environnement. Dans cette optique une forte consommation de matières plastiques et leurs exploitations intensives pour des usages courants, comme le montre la **figure.1** se sont traduites par l'accumulation dans l'environnement de déchets non biodégradables à durée de vie très longue.

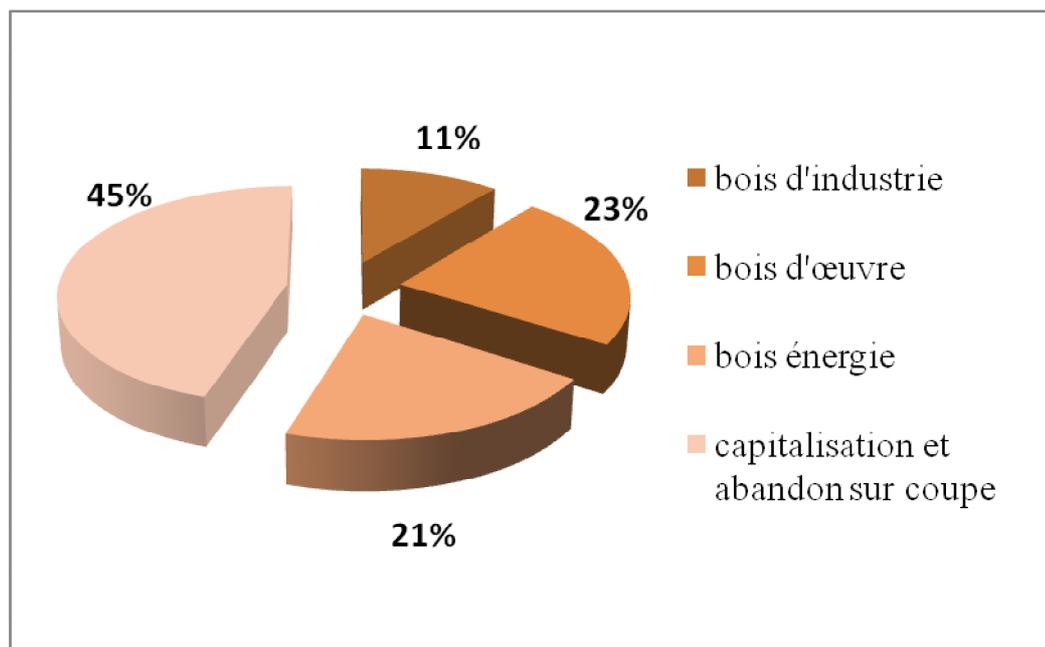


**Figure 1 .** La production des matières plastiques dans l'Europe et leurs évolutions dans le monde [plastics Europe].

Dans le souci de préservation des ressources fossiles, et dans un effort de réduction de la pollution, se sont développées, parallèlement, des biopolymères en substitution aux polymères traditionnels. Issus principalement d'agro-ressources comme l'amidon ou la dextrose de maïs. Ils sont en effet facilement dégradables par hydrolyse ou compost en milieu humide, sans nocivité dans l'environnement [1]. Pour de nombreuses applications, les propriétés des polymères sont modifiées en utilisant des fibres végétales comme renforts pour optimiser les propriétés mécaniques dans le

but d'obtention d'un matériau composite présentant certaines caractéristiques de ces deux ressources soit, entre autres, l'apparence du bois et les performances du polymère [2,3]. Les matériaux polymères renforcés par des fibres naturelles ont attiré une attention de plus en plus grande en raison de leur faible coût, leur densité peu élevée, leur biodégradabilité, leur disponibilité, leur facilité de mise en œuvre, leur haut module spécifique, et leur capacité à être recyclé, etc. Cependant les composites bois polymères présentent plusieurs caractéristiques attrayantes, mais leur développement est ralenti par un manque de sources d'approvisionnement en fibres. Les fibres issues de déchets de menuiserie préservent l'intégrité des qualités des fibres de bois et offrent ainsi un potentiel de propriétés améliorées.

A l'échelle de la planète, les deux premières utilisations du bois sont la production d'énergie (dont une forte part pour la cuisson des aliments dans les pays du Sud) et les matériaux (construction, meubles, papier, etc.). La **figure .2** résume par exemple l'utilisation du bois en France [4].



**Figure 2.** La répartition de l'utilisation du bois en France.

Les usages dédiés à la chimie sont plus discrets et consomment des volumes de matière bien inférieurs mais peuvent répondre à des besoins spécifiques et être créateurs de valeur. Dans une optique de développement durable, la production des matériaux composites à base des fibres de bois

au tant que déchet, ouvre une voie de valorisation des sources naturelles. La production des déchets du bois en France pour l'année 2012 avait atteint 6051,3 milliers de tonnes [5].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la modification chimique de fibre de bois issue de déchets de menuiserie par la soude, le chlorure de benzoyle et les permanganates sur les propriétés physico-mécanique des composites PLA/fibre issue de déchets de menuiseries.

La fibre issue de déchet de menuiserie traitée et non traitée a été caractérisée par l'analyse spectrale Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) afin de mettre en évidence la modification chimiques, par diffraction X (DRX) et la caractérisation morphologique par microscopie à balayages (MEB) pour bien voir l'interface fibre /matrice.

Après élaboration des composites, un certains nombre de caractérisation a été effectué à savoir : la caractérisation mécanique (Test de traction), la caractérisation thermique par (ATG/ DTG) et (DSC), la caractérisation morphologique par (MEB) et par diffraction des rayons X.

Le mémoire s'articule en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à quelques généralités sur les matériaux composites.
- Le seconde chapitre présente une revue bibliographique des travaux réalisés sur les composites polymères /fibres naturelles.
- Le troisième chapitre concerne les matériaux utilisés, les méthodes de traitement chimique de la fibre, la préparation des composite PLA/fibre issue de déchet menuiserie et les différentes techniques de caractérisation utilisées.
- La discussion des résultats est réalisée dans le quatrième chapitre.

Enfin, une conclusion générale permet de résumer les résultats essentiels obtenus lors de la réalisation de ce travail.

# Chapitre 01

## GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES

---

### 1.1. Introduction

Les matériaux composites à matrice polymère thermoplastique de synthèse renforcée par des fibres de bois sont internationalement connus sous le sigle WPC de Wood Plastic Composites. Il faut noter que cette dénomination englobe de façon très générale les composites réalisés avec tous les types de polymères et tous les types de fibres végétales. Plusieurs fabricants de composites thermoplastiques/fibres de verre ou de carbone se sont tournés vers les fibres végétales pour plusieurs raisons : ces fibres permettent de réduire l'usure des machines de mise en forme et de diminuer le poids du composite tout en étant une ressource renouvelable, biodégradable et économique [6].

### 1.2. Définition d'un composite

Dans un sens très large, le mot «composite» signifie « constitué de deux ou plusieurs parties différentes». Par ailleurs on définit un composite comme un matériau réunissant au moins deux composants qui ne sont pas miscibles mais présentent une forte capacité d'adhésion. L'association de ces éléments conduit à un matériau dont les propriétés sont supérieures aux propriétés des éléments pris séparément [7,8]. Les matériaux composites ne sont pas une nouveauté; ils ont été utilisés dès l'antiquité par l'homme comme le bois et le torchis sont alors des matériaux de la vie quotidienne [9]. On distingue deux classes de matériaux composites :

- Composites de grande diffusion ; le taux volumique de la matrice est de l'ordre de 50 à 70%.
- Composites à hautes performances. le taux volumique varie de 40 à 50%.

### 1.3. Les constituants d'un matériau composite

Un matériau composite est constitué de différentes phases nommées renforts et matrice. Lorsque le matériau composite est non endommagé, les renforts et la matrice sont parfaitement liés et il ne peut pas y avoir ni glissement ni séparation entre les différentes phases.

### 1.3.1. Les matrices

Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère en phase continue qui sert de liant, jouent un rôle physico-chimique et thermique (protection des renforts, répartition des contraintes et transmission de celles-ci aux renforts par l'intermédiaire de l'interface) et commandent les conditions de mise en œuvre [10]. Les matrices peuvent être classées selon leurs natures :

- Matrice organiques : (résines, charges)
- Matrice métallique :(alliages légers et ultra-légers d'aluminium, de magnésium)
- Matrices minérales (céramique) :(nitrure, carbure) [7],

Dans notre travail on s'intéresse aux composites à matrice organique, qu'on peut classer en deux grand familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables.

#### 1.3.1.1. Les matrices thermoplastiques

Les matrices thermoplastiques (macromolécules linéaires ou légèrement ramifiées) sont les plus utilisées compte tenu de leur facilité de mise en œuvre et de leur faible coût. Leur recyclabilité et leur thermo réversibilité constituent des avantages très importants. Elles se présentent sous forme semi-cristallines et sont caractérisées par des propriétés mécaniques faibles [10]. Les principales familles de thermoplastiques sont les polyoléfines (les polyéthylènes, les polypropylènes), les plastiques à base de polychlorure de vinyle, les acryliques et les polystyrènes. Quelques propriétés physico-chimiques des matrices les plus utilisées sont regroupé dans le **tableau 1.1** [11].

**Tableau 1.1.** Caractéristiques de quelques thermoplastiques.

| polymère | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>f</sub> (°C) | Densité | σ(MPa) | E(GPa) |
|----------|---------------------|---------------------|---------|--------|--------|
| PP       | 5                   | 165                 | 0.92    | 30     | 1.2    |
| PLA      | 50-60               | 150                 | -       | 40-60  | 3-4    |
| PVC      | 75-105              | 160-220             | 1.39    | 58     | 2.9    |
| PS       | 90-100              | -                   | 1.05    | 55     | 3.2    |

### 1.3.1.2. Les matrices thermodurcissables

Les thermodurcissables se solidifient ou « durcissent » de manière irréversible lorsqu'ils sont chauffés. Ils ne peuvent pas être remodelés plus tard par un nouveau chauffage. Les thermodurcissables sont habituellement des polymères tridimensionnels dans lesquels le taux de réticulation entre les chaînes est très important une fois qu'ils sont durcis par la chaleur. Les réticulations restreignent les mouvements des chaînes et mènent à un matériau rigide, solide et résistant. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie automobile et les constructions. Ils servent également à créer des jouets, des vernis, des coques de bateau et des colles [12]. Le **tableau 1.2.** représente quelque propriété de certains thermodurcissables [11].

**Tableau 1.2.** Caractéristiques de quelques thermodurcissables

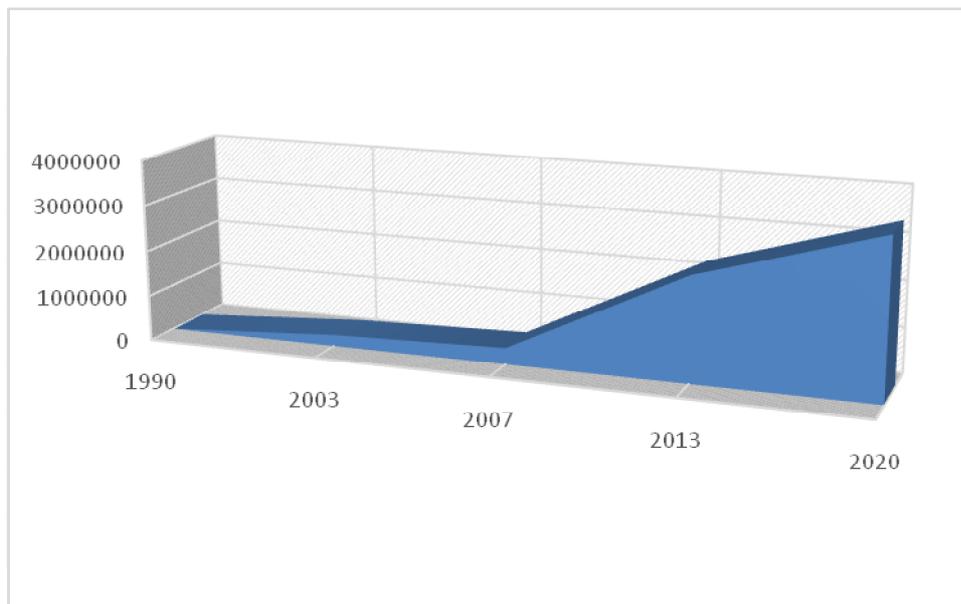
| Résine             | Densité | E(GPa) | $\sigma$ (MPa) | Tmax (°C) |
|--------------------|---------|--------|----------------|-----------|
| Epoxyde            | 1.2     | 4.5    | 130            | 90-200    |
| Uréthane           | 1.1     | 0.7-7  | 30             | 100       |
| Polyester insaturé | 1.2     | 4      | 80             | 60-200    |
| Urée formaldéhyde  | 1.2-1.5 | 6-10   | 40-80          | 140       |

Le développement des matières plastiques d'origine synthétique et leurs exploitations intensives pour des usages courants, se sont traduits par l'accumulation dans l'environnement de déchets à durée de vie très longue. Ces plastiques représentent une véritable source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des milieux maritimes. Plusieurs solutions ont alors été mises en place pour réduire leur impact sur l'environnement. Par exemple, il a été donné une nouvelle vie à ces polymères par recyclage pour la fabrication de nouveaux matériaux ou encore en valorisant le produit par incinération afin de produire de l'énergie. (Cependant la première méthode se heurte aux problèmes de tri et de nettoyage des matières rejetées. La valorisation quant à elle se confronte à la nécessité du retraitement des fumées, en particulier pour les plastiques contenant des halogènes ou du soufre et la réduction des émissions de dioxyde de carbone issu de matières carbonées fossiles.

De nombreux travaux de recherche ont développé une alternative visant la minimisation des quantités de matières plastiques non dégradables et leur substitution par des polymères biodégradables.

La production mondiale de polymères biodégradables est passée de l'échelle pilote à l'échelle industrielle depuis le début des années 90. Ainsi en 2003, la capacité de production mondiale des polymères biodégradables s'élevait à 250 kt (mille tonnes) contre à peine 500 t en 1990 dont la plus grande partie (60 %) en Europe. En 2006, la plupart des bioplastiques se situaient encore autour de 6 euros/kg.]. De 2003 à 2007, le taux global moyen de croissance annuelle était de 38 %.

Suivant les indications de la **figure 1.1**. La capacité mondiale des bioplastiques, selon les producteurs (Compagny announcements), augmentera de 0,36 Mt (million de tonnes) en 2007 à 2,33 Mt en 2013 et jusqu'à 3,45 Mt en 2020. Cette augmentation est équivalente à un taux moyen de croissance annuelle de 37 % entre 2007 et 2013 et de 6 % entre 2013 et 2020. En 2007, les produits les plus importants en termes de volumes de production étaient les plastiques d'amidon (0,15 Mt) et le PLA (0,15 Mt). En 2020, les producteurs annoncent que les plastiques biodégradables les plus importants en termes de volume seront les plastiques d'amidon (1,3 Mt), le PLA (0,8 Mt), le PE bio-sourcé (0,6 Mt) et le polyhydroxyalcanoate (PHA) (0,4 Mt).



**Figure 1.1.** Projection de la capacité mondiale de production des bioplastiques jusqu'en 2020  
[source [plasticseurope.org](http://plasticseurope.org)].

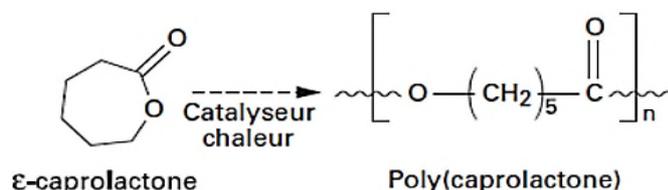
## 1.4. Définition d'un polymère biodégradable

Un polymère est dit biodégradable s'il est dégradé par des microorganismes (bactéries, champignons et algues), le résultat étant la formation d'eau, dioxyde de carbone, méthane et éventuellement, d'une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et pour l'environnement [13,14].

## 1.5. Classification des polymères biodégradables

### 1.5.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles

Il existe un certain nombre de polymères biodégradables qui sont obtenus à partir du pétrole. On dit alors que la source de carbone de ces matériaux est d'origine fossile. De nombreuses études ont étudié la biodégradation de tels matériaux et ont mis en évidence l'existence d'une relation entre leur structure chimique et la biodégradation. Ces études ont démontré que la biodégradation de ces polymères synthétiques trouve son origine dans leurs structures chimiques qui se rapprochent de celles des matériaux naturels dont certaines populations microbiennes peuvent produire des enzymes capables de couper les chaînes polymères. Parmi ces matériaux on distingue la famille des polyesters tels que le polycaprolactone (PCL) [15], comme le montre la **figure 1.2**.



**Figure 1.2.** Polymérisation de la Caprolactone [16].

### 1.5.2. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables

Ils sont formés à partir de polymères naturels ou biopolymères qui peuvent être d'origine agricole ou microbienne. En effet, l'un de leurs avantages est de permettre de ne pas trop altérer le cycle des gaz à effet de serre. On distingue généralement trois grandes familles de composés :

- polymères naturels ;
- polymères d'origine bactérienne ;
- polymères synthétiques (en général non issus de la pétrochimie).

### **1.5.2.1. Polymères naturels ou biopolymères**

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants comme les végétaux, les animaux et les micro-organismes [14]. Leurs utilisations récentes dans la constitution de matières plastiques (amidon, protéines), comme additifs alimentaires (cellulose, extraits d'algues) et dans le secteur médical (chitine, chitosane), dépendent des modifications apportées à leurs propriétés physico-chimiques initiales [16].

### **1.5.2.2. Polymères d'origine bactérienne**

C'est des polymères produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire, ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères. Il s'agit de la fabrication « in situ » de polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation [17]. Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon. Parmi ces polymères, les plus connus sont le PHB (Poly Hydroxy Butyrate), le PHV (Poly Hydroxy Valérate) et le PHBV (3 Poly Hydroxy Butyrate 3 Hydroxy Valérate). La synthèse de ces polymères peut également être réalisée dans la plante grâce à une modification génétique. On les appelle alors les bio-synthétiques [18].

### **1.5.2.3. Les polymères synthétiques**

Ils sont fabriqués par polycondensation de monomères naturels obtenus également par la voie fermentaire, on les appelle polymères synthétiques ou chimio-synthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le PLA (l'acide polylactique) [17,18].

## **1.6. La biodégradabilité des polymères**

Regroupe l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques et/ou biologiques concomitants et/ou successifs aboutissant à une désagrégation d'un matériau en morceaux de plus en plus petits (micro-fragments). Cette étape est susceptible d'aboutir à une séparation partielle ou totale des constituants du matériau ainsi qu'à une perte plus ou moins grande des caractéristiques physico-chimiques initiales de ce dernier [19].

### **1.6.1. Fragmentation**

Regroupe l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques et/ou biologiques concomitants et/ou successifs aboutissant à une désagrégation d'un matériau en morceaux de plus en plus petits

(micro-fragments). Cette étape est susceptible d'aboutir à une séparation partielle ou totale des constituants du matériau ainsi qu'à une perte plus ou moins grande des caractéristiques physico-chimiques initiales de ce dernier [19].

### 1.6.2. Bioassimilation

Elle est définie comme le phénomène par lequel les micro-organismes absorbent les micro-fragments après la dégradation des polymères par les enzymes intra et extracellulaire comme les polymérase et les hydrolases et l'incorporent par voies métaboliques [16].

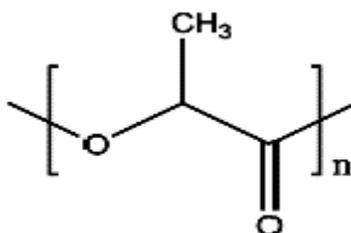
### 1.6.3. Minéralisation

Correspond à la transformation des composés assimilés par des micro-organismes à des composés inorganiques [16]. Selon les conditions de minéralisation, les produits obtenus diffèrent. On obtient de l'eau et du dioxyde de carbone dans des conditions aérobies alors que des conditions anaérobies conduisent à de l'eau et du méthane [20].

## 1.7. L'acide polylactique

Avec l'extraordinaire développement des biopolymères. Le PLA a suscité beaucoup d'attentions dans la recherche des polymères biodégradables alternatifs [16]. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tel que le maïs, la betterave ou la pomme de terre [20]. De plus, il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques.

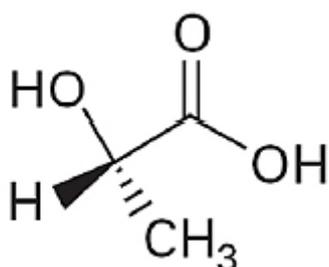
L'acide polylactique, est un polyester thermoplastique aliphatique. Il est synthétisé à partir de matières premières agricoles renouvelables. La structure moléculaire du PLA est présentée schématiquement sur la **figure 1.3** [15].



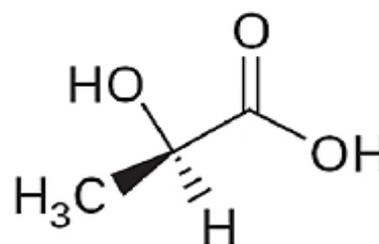
**Figure 1.3.** Structure chimique de l'acide Polylactique.

### 1.7.1. La structure du PLA

L'acide lactique (acide 2-hydroxypropaïque),  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ , possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréo-isomères qui sont présentées sur la **figure 1.4** [21]. L'acide lactique peut être facilement préparé par la fermentation de dextrose de maïs, de mélasse, de fécule de pomme de terre, qui en sont les principales sources d'obtention industrielles. Aujourd'hui, la méthode de production la plus courante est la fermentation, dans laquelle des amidons de maïs sont convertis en acide lactique par fermentation bactérienne en utilisant des *Lactobacillus* [20].



**Acide L-lactique**



**Acide D-lactique**

**Figure 1.4.** Les stéréo-isomères de l'acide lactique.

### 1.7.2. La synthèse de l'acide polylactique

La première synthèse du PLA fut réalisée par Pelouze (chimiste français) en 1845. L'acide lactique était alors condensé en distillant l'eau pour former du PLA de faible masse molaire. Les premières synthèses de polyesters biodégradables (PLA) de hautes masses molaires n'apparaîtront qu'en 1932 [22,20]. Deux méthodes de synthèse permettent d'obtenir du PLA industriellement :

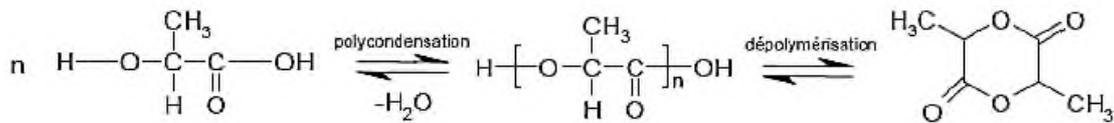
#### 1.7.2.1. *Polymérisation par la polycondensation*

La polycondensation directe de l'acide lactique fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant, et un système sous haute pression et des monomères d'une très grande pureté, afin d'éviter la formation de produits secondaires [16]. L'inconvénient majeur de la polycondensation réside dans la formation d'eau durant cette polymérisation qu'il faut éliminer à température élevée (130°C) par distillation azeotropique avec un solvant [21]. Cette méthode

conduit généralement à la formation des polymères de faibles masses molaires (oligomères) [15].

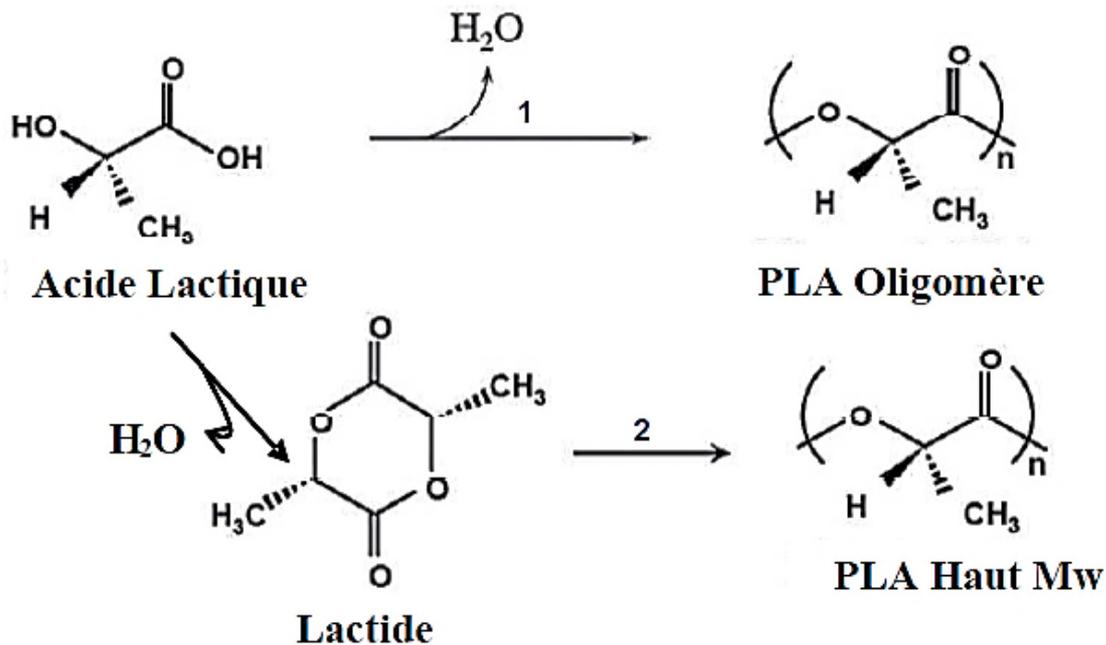
### 1.7.2.2. Polymérisation par l'ouverture du cycle

Elle nécessite d'abord la polymérisation de l'acide lactique sous forme d'oligomères de faible masse molaire, afin que la viscosité du milieu reste faible et que l'eau formée puisse être retirée en continu [22]. Cette oligomère joue ensuite le rôle d'intermédiaire, puisqu'il est dépolymérisé en lactide selon un protocole contrôlé (température supérieure à 200°C) et faible pression inférieure à 1 mbar).



**Figure 1.5.** La synthèse de lactide.

La deuxième étape conduit à l'ouverture du cycle du lactide (polymérisation) en présence d'un catalyseur. Le catalyseur généralement utilisé est le 2-éthylhexanoate d'étain appelé octanoate d'étain. Cette polymérisation présente l'avantage de travailler en absence de solvant et permet d'avoir un PLA avec des masses molaires élevées [23]. Les voies d'obtention du PLA citées précédemment sont représentées par la figure 1.6.



**Figure 1.6.** Synthèse de l'acide polylactique (PLA) – 1) : Polycondensation directe ;  
2) : Polymérisation par ouverture de cycle).

### 1.7.3. Les propriétés du PLA

Les propriétés du PLA dépendent de la structure chimique du polymère.

#### 1.7.3.1. Les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de base du PLA sont similaires à celles du polystyrène et du PET. Les propriétés les plus remarquables de PLA sont la résistance à l'élongation, la résistance aux produits gras et produits de consommation courante, d'excellentes propriétés barrières aux arômes et goût, une bonne stabilité à chaud et une bonne imprimabilité. En plus, des technologies ont été développées pour rendre le PLA plus flexible en utilisant des plastifiants d'origine renouvelable (par exemple le triacétyl n-butylcitrate) [15,22].

**Tableau 1.3.** Comparaison des propriétés de plusieurs polymères synthétiques avec le PLA [20].

| Polymère                   | PET  | PS   | PLA  |
|----------------------------|------|------|------|
| Module d'Young (MPa)       | 2450 | 3400 | 3830 |
| Élongation à la rupture(%) | 25   | 2    | 4    |
| Choc Izod (J/m)            | 35   | 28   | 24   |
| Module en flexion (MPa)    | 2900 | 3420 | 3700 |

#### 1.7.3.2. Propriétés physiques

Le PLA est un polymère non -volatil et inodore. Il est classifié comme GRAS (Generally Recognized As Safe = généralement reconnu inoffensif) [21]. Sa solubilité dans les solvants dépend de sa masse molaire et de sa cristallinité. Le **tableau 1.4.**regroupe quelques propriétés physiques de PLA.

**Tableau 1.4.** Représentation de quelques propriétés physiques de PLA.

|  |             |
|--|-------------|
| Masse volumique (g.cm <sup>-1</sup> )                        | 1.25        |
| Indice de fluidité(MFI)(190C <sup>0</sup> ;1.26kg)(1g/10min) | 10à30       |
| Clarté   | Transparent |

### 1.7.3.3. Les propriétés thermiques

La température de transition vitreuse se situe entre 55°C et 59°C et son point de fusion varie entre 159 °C à 182 °C; ces paramètres dépendent de la masse molaire, de la pureté optique (énantiomère) ainsi que de l'histoire thermique du polymère [22]. La valeur de l'enthalpie de fusion du cristal parfait de PLA communément admise dans la littérature est de 93.7 J.g<sup>-1</sup>[19, 20].

Le PLA se décompose à une température comprise entre 230 °C et 260 °C. Les réactions impliquées dans la dégradation thermique peuvent être attribuées à différents mécanismes comme l'hydrolyse [1].

### 1.8. Les applications de l'acide polylactique.

L'acide polylactique offre des caractéristiques uniques de biodégradabilité, de mise en œuvre et de biocompatibilité, et suite à des modifications de ses propriétés physico-chimiques cela lui confère des applications potentielles et diverses [21-23]. Ces applications se divisent en trois catégories comme le montre le tableau suivant :

**Tableau 1.5.** Représente quelques applications de PLA.

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| <b>Produit domestiques</b>    | <u>Emballages</u> : bouteilles, vaisselles jetables, films alimentaires.<br><u>Textiles</u> : lingerie, vêtement de sport, tissus résistant aux UV.   |
| <b>Produit pharmaceutique</b> | <u>Chirurgie</u> : fils de suture résorbables, implants<br>Chirurgicaux.<br><u>Matériel orthopédique</u> : broches, prothèses.  |
| <b>Produit d'ingénierie</b>   | <u>Electronique</u> : boitiers de PC, fils électriques<br><u>L'automobile</u> : les panneaux de portières des voitures, pneus.<br><u>Construction</u> :tissus d'ameublement, capitonnage, plaque isolantes. |

## 1.9. Définition et classification de renforts

Le renfort se présente sous forme filamentaire (organique ou inorganique) comme les fibres de verre, carbone, aramide, et les fibres naturelles. Les renforts contribuent à améliorer la résistance mécanique et la rigidité des matériaux composites. Ils sont caractérisés par la nature de la fibre, minérale ou organique et l'architecture du renfort [24]. La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la figure suivante :

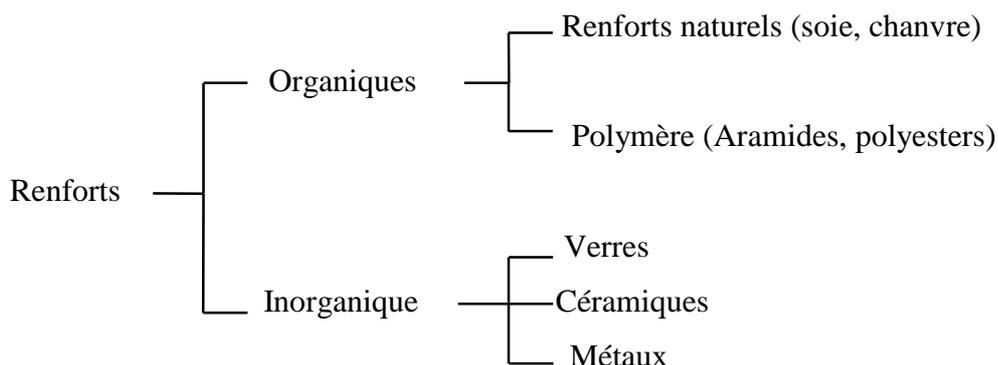


Figure 1.7. Type de renfort.

### 1.9.1. Fibres de verre

Elles constituent le principal renfort, utilisé dans plus de 95% des matériaux composites, et plus particulièrement pour les produits de grande diffusion, elles ont une bonne adhérence entre fibres et résines (matrices), bonnes propriétés mécaniques, mais inférieures à celles de la fibre de carbone, et aussi possèdent des propriétés d'isolation électrique acceptables pour la plupart des applications [24].

### 1.9.2. Fibres de carbone

Les fibres de carbone sont élaborées à partir d'un polymère de base appelé précurseur, se présentant lui-même sous forme de fibres orientées et réticulées. Actuellement, les fibres utilisées sont les fibres acryliques élaborées à partir du polyacrylonitrile (PAN), elles sont obtenues par décomposition thermique de fibres (PAN) sans fusion, aboutissant à une graphitassions [9]. Les fibres de carbone possèdent de très bonnes caractéristiques mécaniques d'autant plus que leur masse volumique est faible, elles ont un excellent tenu en température, en atmosphère non oxydantes. En effet leurs caractéristiques mécaniques sont maintenues jusqu' à 1500°C environ. Elles sont utilisées dans les tuyères de fusée, les plaquettes de freins (camion, avion) [7].

### 1.9.3. Fibres d'aramides

Les fibres d'aramides sont généralement connus par le nom commercial « Kevlar ». Ce sont des polyamides aromatiques obtenus par synthèse à basse température (environ de  $-10\text{ C}^0$ ). Ils sont ensuite filés et étirés pour obtenir un module d'élasticité élevé. Les fibres d'aramides possèdent des propriétés mécaniques élevées en traction comme les carbones mais leurs résistances à la compression est faible, elles sont essentiellement utilisées avec des matrices métalliques ou céramiques, pour la fabrication des aubes de compresseur, les turbines, etc [7].

### 1.9.4. Fibres naturelles

Les fibres naturelles sont utilisées dans les composites depuis 3000 ans, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et d'argile étaient mélangés pour construire des murs [2]. Elles sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine [25] et présentent en général de bonnes propriétés mécaniques, mais leur utilisation est limitée par leur caractère hydrophile et leur faible stabilité thermique. De même, la comptabilisation fibres-matrice va dépendre non seulement de la nature des fibres mais également de la nature de la matrice de polymère [26]. La structure, les dimensions des cellules et la composition chimique des fibres naturelles sont les principales variables qui conditionnent l'ensemble des propriétés des fibres. En règle générale, la résistance à la traction et le module d'Young des fibres croît avec l'augmentation de la teneur en cellulose [2]. Le **tableau 1.6** montre quelques propriétés mécaniques des fibres naturelles les plus usuelles. Les fibres naturelles peuvent être classées selon leur origine. Il est donc possible de distinguer trois grandes familles, qui sont illustré dans la **figure 1.8**. Depuis plusieurs années, les ressources naturelles sont utilisées pour la production de produits de base ainsi qu'une grande quantité de produits techniques. Textiles, cordes, toiles et papiers ont été également faits de fibres naturelles, La production mondiale annuelle de fibres végétales en 2011 avait atteint 63000000 T [3].

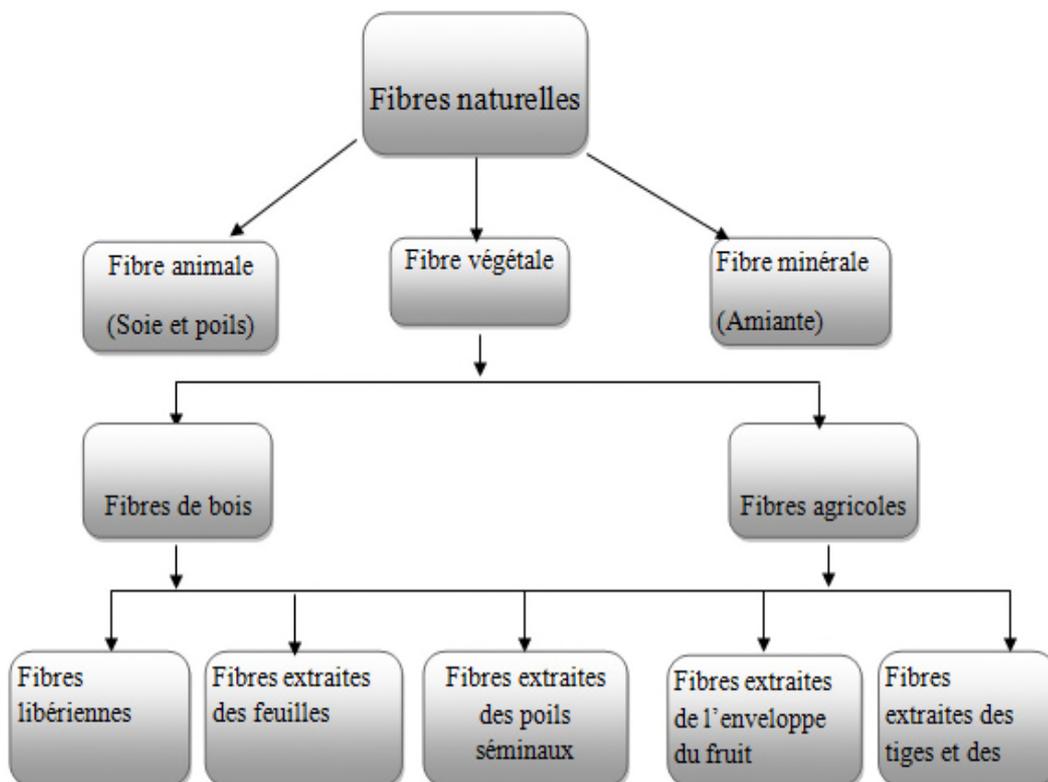


Figure 1.8. Classification des fibres naturelles [27].

Tableau 1.6. Représente quelques propriétés physiques des fibres naturelles les plus courantes [2].

| Fibre              | Contrainte à la rupture (MPa) | Module d'élasticité(GP) | Déformation (%) | Densité (g/cm <sup>3</sup> ) |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------|------------------------------|
| La soie d'araignée | 1300-2000                     | 30                      | 28-30           | 1,3                          |
| Lin                | 500-900                       | 50-70                   | 1,5-4,0         | 1,45                         |
| Chanvre            | 350-800                       | 30-60                   | 1,6-4,0         | 1,48                         |
| Kénaf              | 400-700                       | 25-50                   | 1,7-2,1         | 1,3                          |
| Jute               | 300-700                       | 20-50                   | 1,2-3,0         | 1,3                          |
| Bambou             | 500-740                       | 30-50                   | 2               | 1,4                          |

Même si on trouve aujourd’hui du plastique, du métal ou des matières minérales dans beaucoup des domaines d’utilisation traditionnelles, le bois est et reste cependant une des plus importantes matières premières. Dans le but de garder cette ressource aussi longtemps que possible dans le circuit économique et écologique et de réduire le gaspillage des ressources naturelles, nous nous sommes intéressés à la valorisation des déchets du bois provenant lors de sa mise en œuvre dans l’élaboration des matériaux composites comme un renfort végétal.

### **1.10. Structure anatomique du bois**

Le bois proprement dit constitue le volume principal de l’arbre. La norme NF B 50-003 le définit comme « ensemble de tissus résistants secondaires (de soutien, de conduction et de mise en réserve) qui forment les troncs, branches et racines des plantes ligneuses » [28]. L’arbre est un organisme végétal qui appartient à l’embranchement des spermaphytes. Les spermaphytes ligneuses comportent les angiospermes ligneuses et les gymnospermes, plus communément appelées feuillus et résineux [29].

#### **1.10.1. Les résineux**

Les conifères ou résineux sont les arbres les plus anciens puisqu’ils sont apparus il y a 270 millions d’années. Ils ont la caractéristique de conserver leur feuillage, constitué d’aiguilles (ex. feuilles repliées), leur sève est appelée résine. Leurs organes reproducteurs sont portés par les écailles qui recouvrent le cône [30].

#### **1.10.2. Les feuillus**

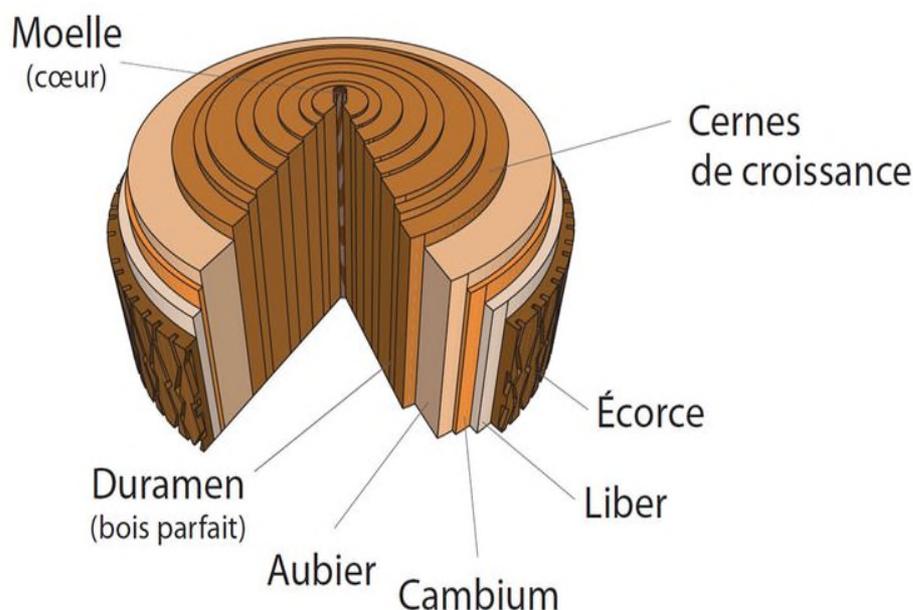
Les feuillus sont apparus plus tardivement au cours de l’évolution, il y a 10 millions d’années, leurs feuilles larges et plates apparaissent au printemps et tombent à l’automne. Ils appartiennent au groupe des Angiospermes [30].

### **1.11. Structure macroscopique du bois**

L’arbre est constitué, de l’extérieur vers l’intérieur du tronc, d’une couche d’écorces recouvrant une épaisseur de bois fonctionnel, entourant le bois de cœur. L’écorce est formée de l’écorce externe ou suber, inerte, et de l’écorce interne ou liber, qui joue le rôle de conduction de la sève élaborée des feuilles aux racines [1].

Entre l'écorce et le bois fonctionnel se trouve le cambium, organe de croissance qui forme le liber vers l'extérieur et les cellules du bois vers l'intérieur [31], la succession de divisions de l'assise cambiale conduit à l'accroissement du diamètre du tronc. L'aubier, est la partie jeune du tronc ou de la branche formée par les dernières couches annuelles de croissance du bois. Ces couches successives se superposent au cours des années et forment les cernes .L'aubier est constitué de cellules vivantes, de fibres ligno-cellulosiques xylémiennes, ainsi que de vaisseaux conduisant la sève brute contenant les nutriments vers les feuilles [30].

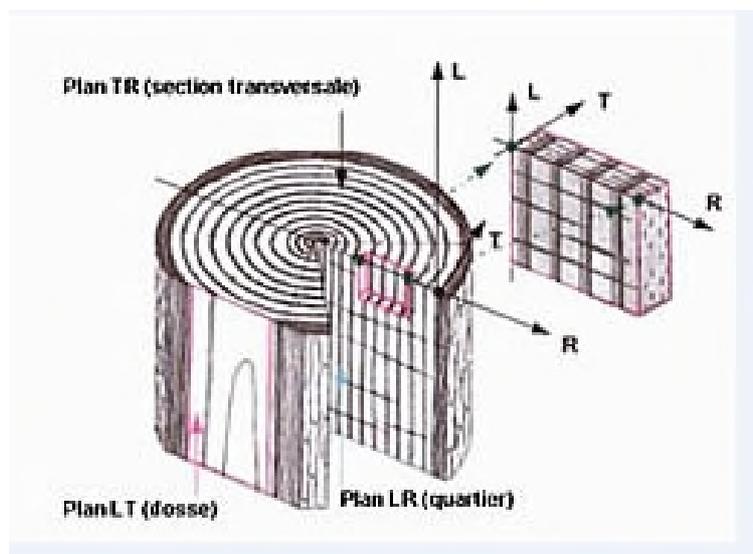
Le bois de cœur représente la partie interne du tronc. Il est en principe plus sombre que l'aubier comme la montre la **figure1.9**, car ses cellules contiennent de la résine, des corps gras, etc. Le bois de cœur comporte des cellules mortes. Sa teneur en humidité est bien inférieure à celle de l'aubier, et il donne aussi la force et l'envergure des arbres âgés. Le bois de cœur n'est pas plus sombre chez certaines essences telles que le sapin [32]



**Figure 1.9.** Coupe transversal d'un tronc d'arbre.

L'anatomie du bois est habituellement étudiée selon trois plans perpendiculaires: transversal, radial et tangentiel, qui correspondent aux trois directions d'anisotropie du matériau pour la majorité de ses propriétés physiques, mécaniques et technologique.

La **figure 1.10** illustre la direction longitudinale L dans le sens des fibres, la direction radiale R correspondant à la direction de croissance en diamètre et la direction tangentielle T tangente aux cernes d'accroissements annuels comme le montre [33].



**Figure 1.10** .les trois plans de référence du bois.

## 1.12. Structure microscopique du bois

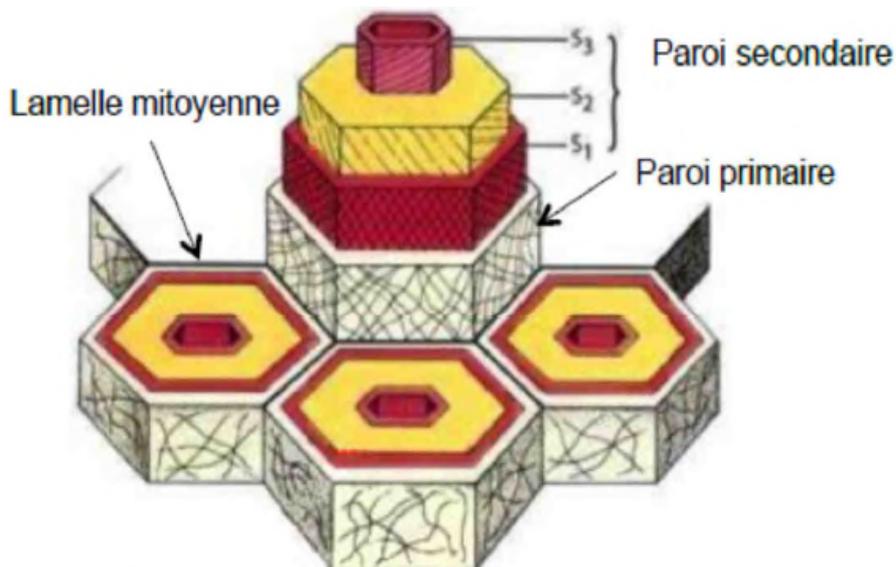
Les deux grands groupes d'arbres (résineux et feuillus) se distinguent très nettement à l'échelle microscopique.

Chez le résineux, deux types principaux de cellules, trachéides et cellules de parenchyme, forment un plan ligneux régulier et uniforme. Les trachéides, qui représentent 90% des cellules [30], assurent le double rôle de conduction de la sève et du support mécanique [32].

Chez les feuillus la structure des cellules est plus complexe. Le nombre d'éléments constitutifs est plus grand et leur agencement est plus variable, chaque fonction est remplie par un type de cellule particulier: les vaisseaux conduisent la sève brute, alors que les fibres lariformes fibres-trachéides assurent la résistance mécanique [34].

### 1.12.1. Structure de la paroi cellulaire

Les parois de cellules du bois sont constituées de trois parties qui s'appliquent les unes contre les autres. On distingue une couche intercellulaire, une paroi primaire et une paroi secondaire, elle-même divisée en trois couches comme le montre la **figure 1.11**.



**Figure 1.11.** Représentation des couches constituant la paroi cellulaire [35].

C'est une couche qui réunit les cellules les unes aux autres donnant en microscopie électronique une image homogène des cellules. Principalement constituée de substances pectiques, son épaisseur varie entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$  et semble être plus mince dans le bois initial que le bois final.

### 1.12.2. La paroi primaire

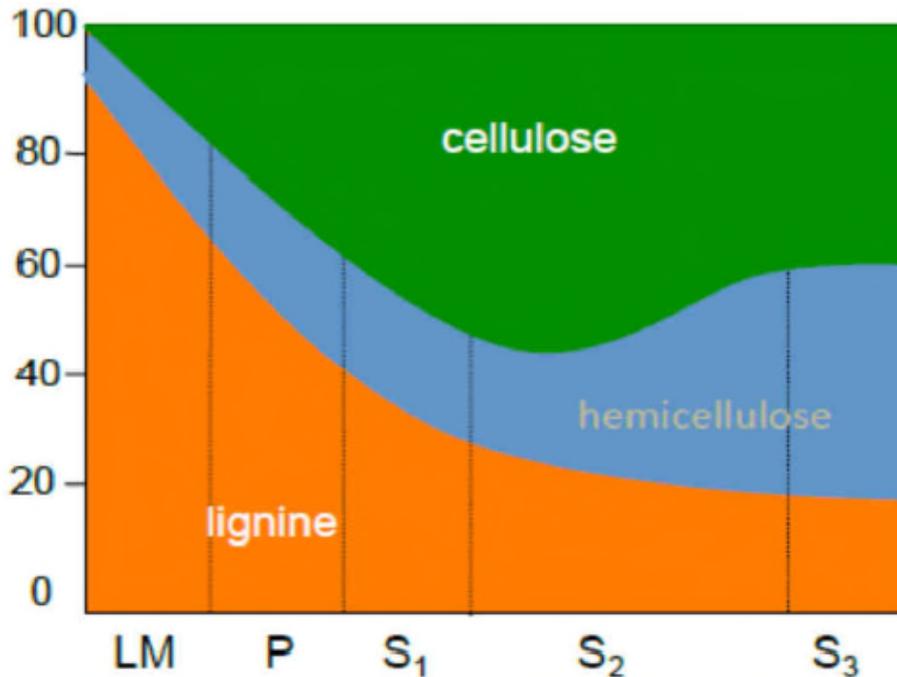
Est une surface très fine, apparaît dès la fin de la division cellulaire. Elle est constituée de plusieurs couches de microfibrilles de cellulose enchevêtrées dans lesquelles se déposent la lignine, des hémicelluloses et des substances pectiques. A l'état vert, cette couche contient énormément d'eau et son épaisseur est très faible est d'ordre de 0.1  $\mu\text{m}$  [29].

### 1.12.3. La paroi secondaire

La paroi secondaire est une couche épaisse, dense et rigide [2] déposée sur la paroi primaire une fois que la cellule a atteint sa taille définitive. Composée essentiellement de microfibrilles de cellulose qui s'orientent en structure parallèles. Entre les microfibrilles, des hémicellulose et la lignine se déposent à la manière de substances incrustantes [29]. Les teneurs des différentes couches de la paroi cellulaire en cellulose, hémicellulose et lignine sont donnés sur la **figure 1.12** Généralement, la paroi secondaire se compose de trois couches : S1, S2 et S3 [6].

- La couche S1 (0,2-0,3  $\mu\text{m}$ ), les microfibrilles forment un angle de 50 à 70° par rapport à l'axe de la fibre,

- la couche S2 (1-5  $\mu\text{m}$ ) qui constitue 90% de la masse de la paroi, cet angle n'est plus que de 10 à 30°,
- La couche S3 (0,1  $\mu\text{m}$ ), les microfibrilles retrouvent la même orientation que dans la couche S1.



**Figure 1.12.** Teneurs de différentes couches de la paroi cellulaire en cellulose, hémicellulose et lignine.

### 1.13. Structure moléculaire du bois

#### 1.13.1. La Composition chimique du bois

Le bois est un composite de polymères naturels, il est possible d'y distinguer deux grands groupes de constituants :

- Les substances macromoléculaires : ce sont essentiellement les composants des parois cellulaires (cellulose, hémicellulose, et lignines). Elles représentent environ 98% du matériau [31,36],
- Les substances de faibles poids moléculaires notamment constituées des extraits et substances minérales. Elles représentent environ 2% du matériau.

La quantité de ces substances variait selon la famille d'arbre et le type des fibres naturelles, le **tableau 1.7** et le **tableau 1.8** représente respectivement le taux de cellulose, hémicellulose et lignine du bois et quelques fibres naturelles.

**Tableau 1.7.** La composition massique moyenne du bois [37].

|                 | Cellulose    | hémicellulose | Lignine      | Extractibles | Cendres     |
|-----------------|--------------|---------------|--------------|--------------|-------------|
| <b>Résineux</b> | <b>41 ±4</b> | <b>28 ±3</b>  | <b>29 ±3</b> | <b>3±2</b>   | <b>1 ±1</b> |
| <b>Feuillus</b> | <b>47 ±6</b> | <b>29 ±7</b>  | <b>23 ±4</b> | <b>3±1</b>   | <b>1 ±1</b> |

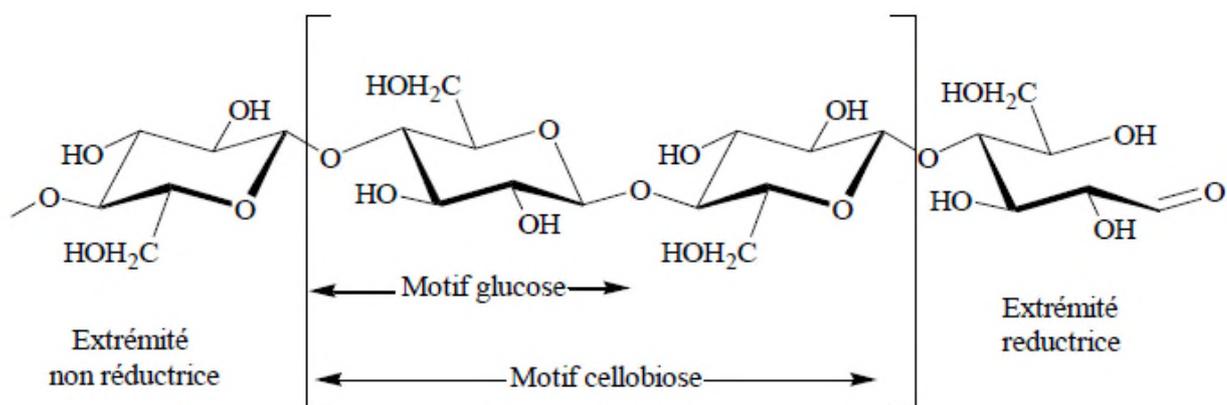
**Tableau 1.8.** Composition chimiques de quelques fibres végétales [38].

| Fibre          | Cellulose    | Hémicellulose  | Lignine        | Cires      |
|----------------|--------------|----------------|----------------|------------|
| <b>Alfa</b>    | <b>45,4</b>  | <b>38,5</b>    | <b>14,9</b>    | <b>3</b>   |
| <b>Lin</b>     | <b>71</b>    | <b>18,6-20</b> | <b>2,2</b>     | <b>1,5</b> |
| <b>Ramie</b>   | <b>68-76</b> | <b>13-16</b>   | <b>0,6-0,7</b> | <b>0,3</b> |
| <b>Sisal</b>   | <b>65</b>    | <b>12</b>      | <b>9,9</b>     | <b>2</b>   |
| <b>Chanvre</b> | <b>68</b>    | <b>15</b>      | <b>10</b>      | <b>0,8</b> |

### 1.13.2. La cellulose

La cellulose est le principal constituant du bois, elle est considérée comme le constituant le plus stable chimiquement et thermiquement et joue un rôle fondamental dans la tenue mécanique des parois cellulaires des éléments anatomiques du bois [1].

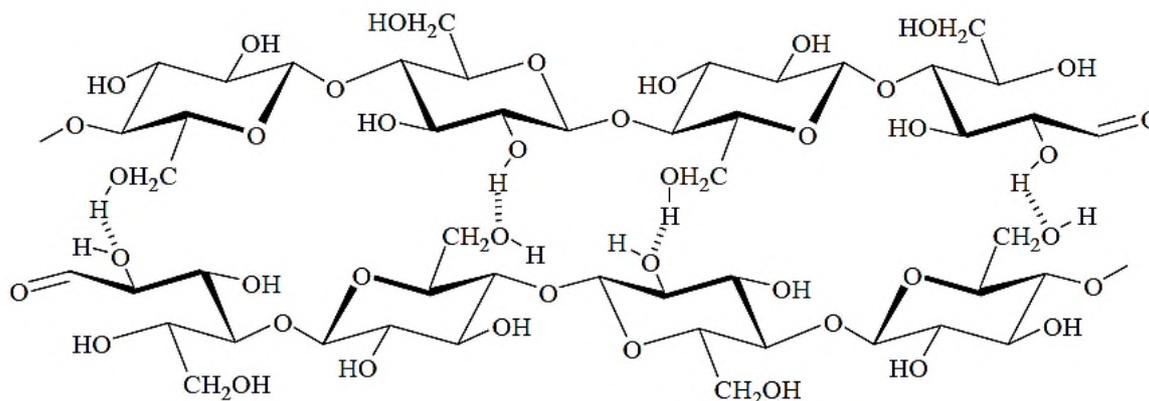
La cellulose est un homo-polysaccharide linéaire composé d'unités -D-glucopyranose liées par des liaisons -1-4[39] où chaque monomère contient trois groupement hydroxyles, la structure chimique de la cellulose est présentée sur la Figure 1.13.



**Figure 1.13.** La structure de la cellulose.

Le degré de polymérisation, donné par le nombre de répétition du motif élémentaire de glucose, est ( $\approx 10000$ ) [40]. Il est important de noter qu'il n'est pas constant au sein du monde végétal et peut considérablement varier d'une espèce à l'autre. [36]

La présence de nombreux groupes hydroxyles le long de la chaîne favorise la formation d'un réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires comme le montre la **figure 1.14**. Cet arrangement ordonné des chaînes cellulosiques parallèles entre elles est la base d'un édifice cristallin que l'on appelle microfibrilles.

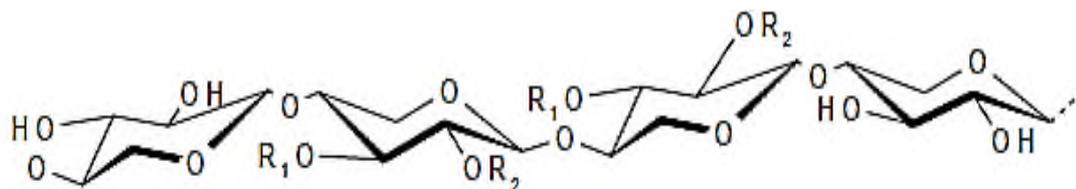


**Figure 1.14.** Liaisons hydrogène entre deux chaînes de cellulose.

Les micro-fibrilles de cellulose forment un système élastique présentant une bonne résistance mécanique, chimique et thermique [33].

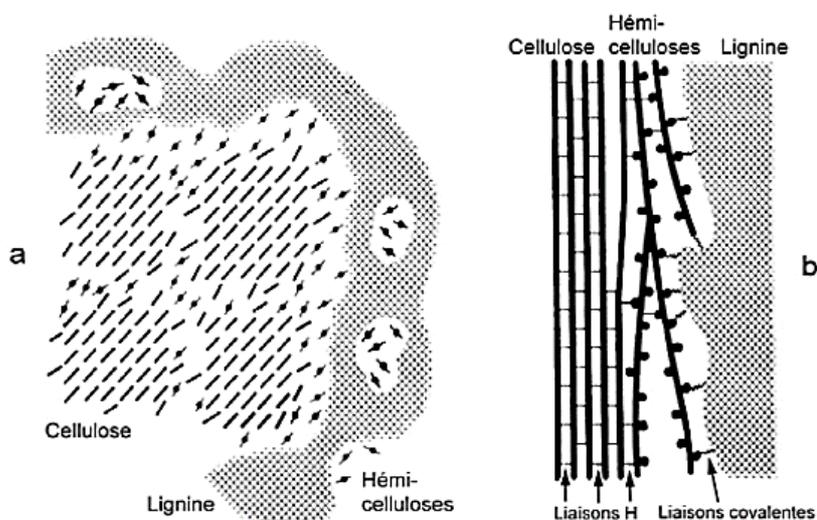
### 1.13.3. Les hémicelluloses

Les hémicellulose représentés en **figure 1.15** sont des polyoses à chaînes plus courtes que celles de la cellulose, elles sont constituées de pentoses (xylose et arabinose), d'hexoses (mannose, galactose, glucose) et de dérivés de sucre (acide uroniques) le degré de polymérisation des hémicellulose est beaucoup plus bas que celui de la cellulose, il est entre 50 à 250[40]. La nature de ces constitutifs dépend de la famille de bois considérée (résineux ou feuillu).



**Figure 1.15.** La structure des chaînes des hémicelluloses [31]

Les hémicelluloses sont hydrophiles et susceptibles de gonfler au contact de l'eau, ce qui les rend responsables de l'instabilité dimensionnelle du bois [31]. Elles réagissent donc assez facilement et sont thermiquement beaucoup moins stables que la cellulose et la lignine. Les hémicelluloses jouent le rôle d'agent de couplage entre la cellulose polaire et la lignine beaucoup moins polaire [40], et forment des liaisons hydrogène avec la surface des micro-fibrilles et des liaisons covalentes avec la lignine.

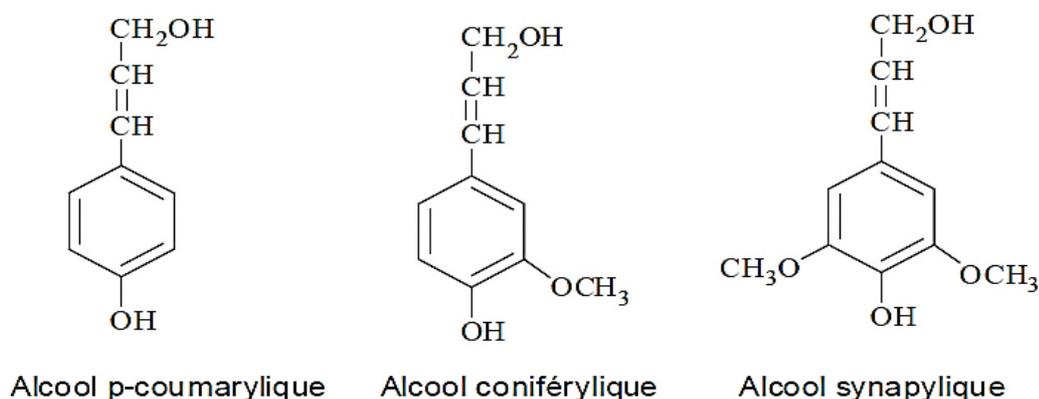


**Figure 1.16.** Interfaces cellulose/hémicelluloses/lignine. a) : vue transversale.

b) : vue longitudinale.

### 1.13.4. La lignine

La lignine est un polymère phénolique amorphe d'un poids moléculaire indéterminé. Les feuillus contiennent 18% à 25% de lignine alors que les résineux en contiennent 25% à 35% [29].



**Figure 1.17.** Les monomères de la lignine.

La structure des lignines, très complexe, ne peut pas être déterminée de façon précise, car les unités constitutives sont liées entre elles de manière désordonnée, et par de nombreux types de liaisons [1]. Le degré d'enchevêtrement élevé de la lignine, accroît la résistance mécanique du bois, sa stabilité thermique et diminue son hygroscopicité.

### 1.13.5. Les composés extractibles

Le terme « extrait » recouvre un grand nombre de constituants qui peuvent être extraits avec des solvants organiques comme l'éthanol, l'acétone ou le dichlorométhane [29]. Généralement ce sont des molécules de faible masse molaire ne font pas partie de la paroi cellulaire et ne contribuent pas aux propriétés mécaniques [36]. Tandis qu'ils contribuent à certaines propriétés du bois, telles que sa couleur, son odeur ou encore sa résistance à la décomposition biologique [37]. La composition en extractibles varie en fonction de l'essence considérée et influe sur la valeur d'un bois. Ils peuvent être classés selon trois groupes :

- Les composés aromatiques (tannins, stilbènes, flavonoïdes, ...)
- Les terpènes (α-pinène, limonène, myrcène, ...)
- les composés aliphatiques (acides gras saturés et insaturés, triglycérides, ...)

### **1.13.6. Les cendres**

Les cendres désignent les composés inorganiques présents dans le bois. Leur quantité varie en moyenne entre 0,5 et 3% de la masse initiale du bois. Elles sont constituées en majorité d'élément calcium. Elles contiennent également des quantités significatives d'éléments potassium, de magnésium, de phosphore et de silicium [37].

### **1.14. Adhésion fibre/matrice**

L'adhésion entre les fibres et la matrice est sans doute le point le plus important au niveau des caractéristiques des matériaux composites. En effet, leurs propriétés mécaniques chutent si l'adhésion fibre/matrice est mauvaise. Pour les WPC, ce phénomène est lié au fait que les fibres végétales sont hydrophiles et polaires alors que les polymères thermoplastiques couramment utilisés pour ces composites, sont hydrophobes et apolaires.

Les études menées jusqu'à présent ont cherché à renforcer l'affinité de la matrice et des fibres de manière à en augmenter la force d'adhésion [6]. Dans ce cas, de nombreuses méthodes et procédés sont mis en œuvre pour satisfaire au mieux ces deux critères. Ils peuvent être rassemblés en deux catégories : les traitements physiques et les traitements chimiques.

#### **1.14.1. Les traitements physiques**

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

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

Ces méthodes entraînent un changement physique et chimique des propriétés structurales du composé. On distingue les traitements par décharges diélectriques tels que le Corona et le plasma froid et par exposition aux rayonnements laser et ultra violet.

##### **1.14.1.1. Décharges diélectriques (plasma et corona)**

Le traitement au plasma est une méthode pour la modification de la surface des polymères naturels sans atteindre leurs propriétés. La modification des fibres cellulosiques par ce type de méthode a connu plusieurs succès dans le cadre d'études sur les composites WPC [25].

La décharge de plasma peut être générée soit par effet corona ou par un traitement au plasma froid. Les deux méthodes sont considérées comme un traitement au plasma lorsque le gaz ionisé, en

nombre équivalent de molécules chargées positivement et négativement, réagit avec la surface de la matière présente. Le trait distinctif entre les deux catégories de plasmas est la fréquence de la décharge électrique. La haute fréquence du plasma froid peut être produite par l'énergie micro-onde. Une fréquence plus faible que celle du courant alternatif à la pression atmosphérique est produite par la décharge de l'effet du traitement corona [41].

Le type de gaz ionisé et la durée d'exposition sont liés à la modification des fibres et des surfaces des polymères synthétiques [42].

#### **1.14.1.2. Rayonnement Ultraviolet**

Le traitement sous rayonnement Ultra violet (UV) est une technique qui n'a pas été beaucoup utilisée dans les applications composites. Ce traitement physique semble une méthode alternative simple et intéressante pour greffer les surfaces polymères, notamment si l'on souhaite fonctionnaliser la surface de la cellulose [25], Elle permet d'oxyder des surfaces et s'avère aussi efficace que les traitements d'oxydation classiques avec les acides chromique et nitrique [11].

#### **1.14.1.3. Traitement Laser**

C'est une technique très pointue car elle permet de travailler sur des parties très spécifiques (ciblées) d'une surface. Les traitements au laser se retrouvent le plus souvent dans les métaux pour faire des dépôts (de diamant, de supraconducteur, etc.), pour diminuer ou augmenter la rugosité des surfaces, etc. ; mais il n'empêche qu'ils peuvent également être utilisés dans les fibres [42].

### **1.14.2. Les traitements chimiques**

Les modifications chimiques comprennent des traitements avec de la soude, du silane, de l'acide acétique, ou encore des molécules à base de benzoyl, d'isocyanate...etc. La modification de la surface par des méthodes chimiques a pour objectif de rendre compatibles deux matériaux par l'introduction d'un troisième aux propriétés intermédiaires.

#### **1.14.2.1. Traitement par le soude**

Le traitement à la soude ou mercerisage est l'un des traitements chimiques les plus utilisés avec les fibres naturelles lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les thermoplastiques et thermodurcissables. La modification importante apportée par un traitement alcalin est la diminution des liaisons hydrogène entre la cellulose et les deux autres principaux constituants : hémicellulose et lignine [43,44].

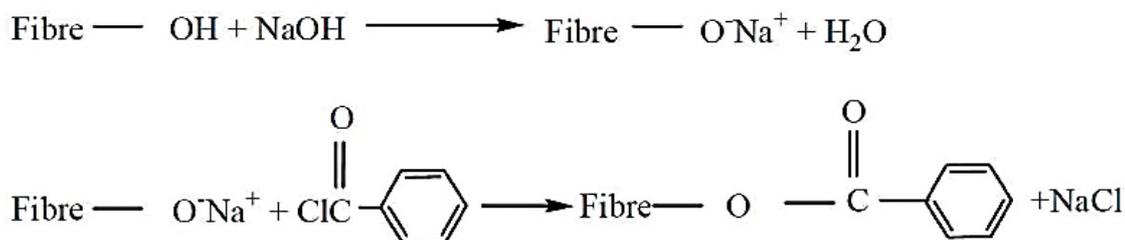
La définition standard du mercerisage (proposée par la norme ASTM D1965) est la suivante : procédé qui consiste à soumettre une fibre végétale à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important résultant en des changements dans la structure fine, la dimension, la morphologie et les propriétés mécaniques[2].



**Figure 1.18.** Traitement des fibres par une solution de soude.

#### 1.14.2.2. Traitement par la benzylation

La benzylation est une transformation importante en synthèse organique. Le chlorure de benzoyle est le plus souvent utilisé dans le traitement de la fibre. Le chlorure de benzoyle forme une liaison ester avec les fibres naturelles, ce qui réduit son caractère hydrophile et la rendre plus compatible avec la matrice [44]. La réaction entre le groupe OH de la matière cellulosique des fibres naturelles et du chlorure de benzoyle est représentée comme suit:



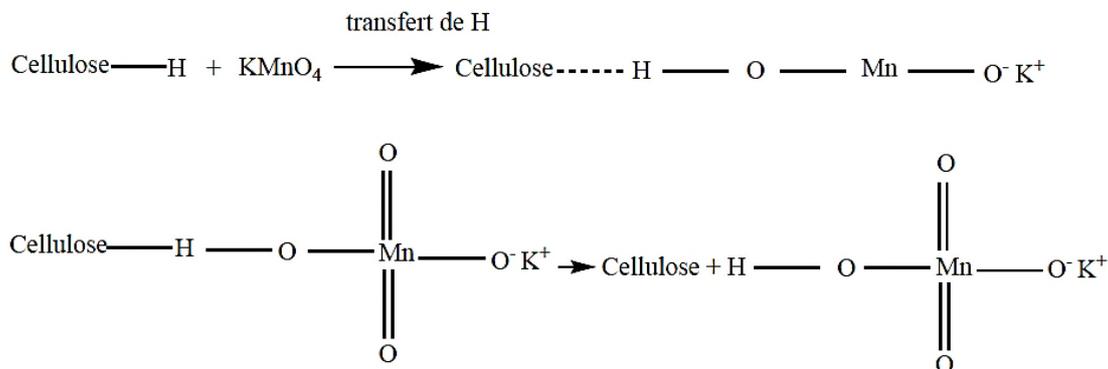
**Figure 1.19.** La réaction entre la fibre prétraitée et le chlorure de benzoyle [43].

Ce traitement provoque une amélioration de l'adhérence interfaciale et la stabilité thermique de la fibre [45].

#### 1.14.2.3. Traitement au permanganate

Le traitement au permanganate de fibres naturelles est réalisé par le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) en solution dans l'acétone. Cette forme de traitement au permanganate hautement réactif, des ions ( $\text{Mn}^{3+}$ ) réagissent avec les groupes hydroxyle de la cellulose et forme la liaison cellulose-manganate [46]. Ce traitement assure une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice. La formation de cellulose-manganate est responsable de la stabilité thermique plus élevée de la fibre. Il réagit également avec les groupes de la lignine constituants hydrophiles et se sépare de la paroi cellulaire de la fibre. Il permet de réduire la nature hydrophile de la fibre. Des concentrations plus

élevées de  $\text{KMnO}_4$  (plus de 1%) provoquent l'excès de délignification dans la structure cellulosique et dégradent les propriétés des fibres [3].



**Figure 1.20.** Réaction des fibres naturelles avec les permanganates.

#### 1.14.2.4. *Le couplage chimique*

L'ajout d'un agent de couplage l'une des méthodes chimiques importantes, qui permet l'amélioration de l'adhérence interfaciale. La composition chimique des agents de couplage leur permet de réagir avec la surface des fibres formant un pont de liaisons chimiques entre la fibre et la matrice. En général, les agents de couplage sont des molécules possédant deux fonctions, la première fonction réagit avec les groupes  $-\text{OH}$  de la cellulose et la seconde avec les groupes fonctionnels de la matrice [2].

### 1.15. Mise en œuvre des composites

- Mélange par voie à l'état fondu : le polymère thermoplastique est fondu en présence de la charge dans une machine de transformation et on produit le composite désiré.
- Par voie en solution : On dissout le polymère thermoplastiques dans un solvant approprié, on lui ajoute la charge ensuite on fait évaporer le solvant afin d'obtenir le composite.
- Par la méthode de polymérisation in situ : on mélange le monomère du thermoplastique ou du thermodurcissable avec la charge et on effectue la polymérisation pour obtenir le composite.

### 1.16. Les procédés de fabrication des composites

De nombreux procédés de fabrication de composites à matrice organique existent, consistent à élaborer les pièces en composites par couches comportant matrice et renfort. Cette technique général appelée stratification [7,9] .parmi les techniques utilisée il existe :

- Le moulage sous vide.

- Le moulage par centrifugation.
- Le moulage par pultrusion.
- Le moulage par injection.
- Le moulage par compression.

### **1.17. Les applications des matériaux de composites**

Les matériaux composites apportent à leurs utilisateurs des avantages importants grâce à leurs propriétés, notamment de légèreté et de résistance [9,47]. Ces avantages leur ont ouvert des marchés importants dans des différents domaines comme :

- L'aéronautique (volets, cône de queue, panneaux,...)
- La construction automobile (pièces de carrosserie, carters d'huiles, boîte de vitesse,...)
- La construction navale (les voiliers, planche de surf,...)
- Sports et loisirs (Skis, bicyclettes,...)

# Chapitre 02

## REVUES BIBLIOGRAPHIQUES

---

De nombreux auteurs ont étudié les composites fibres lignocellulosique/polymère. Chaque composite présente une constitution propre, un objectif de performance propre, et par conséquent il n'est pas toujours aisé de les comparer. En effet, dans les sections précédentes, nous avons vu qu'il a de nombreux polymères, de nombreux type de fibres et plusieurs façons de les associer ensemble avec ou sans modification de l'interface. Cette diversité se retrouve aussi dans la littérature au niveau du choix des caractéristiques mesurées et des méthodes employées. Compte tenu de ces observations, la présentation de ces travaux sera faite en ayant le souci de regrouper les résultats, selon l'influence que certains facteurs peuvent avoir sur la performance des composites à fibre naturelles.

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

**Ismail Ghasemi et al. (2010)** : Ont étudiés les effets des traitements chimiques sur les propriétés des composites bois-plastique (WPC), les fibres lignocellulosique sont traitées par les silanes, le traitement alcalin et le chlorure de benzoyle. Dans ce travail l'adhérence interfaciale, la morphologie et les propriétés mécaniques sont déterminées.

Les spectres FTIR des fibres de bois traités montrent que l'intensité des liaisons à 3400 et 1740  $\text{cm}^{-1}$  change en raison de la réaction des groupes O-H de la cellulose et la formation des groupes ester dans les échantillons.

L'image MEB pour le composite à fibre non traité montre qu'il existe certains vides qui montrent que les interactions sont faibles entre la charge et le polymère.

Pour les échantillons soumis à un traitement alcalin et le traitement par benzylation les images MEB montrent que les fibres de bois sont arrachées de la matrice d'où la présence des microvides ce qui signifie que les interactions entre les phases ne sont pas assez fortes.

Les images MEB montrent que la meilleure interaction entre la farine de bois et la matrice polymère est observée dans les échantillons de fibres traitées avec les silanes.

Le test de traction des composites montre que le module d'élasticité et la résistance à la traction augmentent par rapport au composite à fibre non traité ce qui est dû au traitement chimique des fibres lignocellulosiques qui réduit le caractère hydrophile et cause une bonne adhérence interfaciale.

**Arrakhiz et al. (2012)** : Ont étudiés les propriétés mécaniques et thermiques du composite polyéthylène basse densité (PEBD) renforcé par des fibres de doum avec des taux de (5% ,10%,15%,20% ,25% ,30%). Afin d'améliorer l'adhésion interfaciale le traitement alcalin a été utilisé.

Les résultats de l'analyse spectrale des fibres de doum traitées par NaOH ont révélé la disparition de la bande d'absorption à  $1730\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des groupements de l'hémicellulose, la pectine et les cires présentes dans les fibres avant le traitement.

Ils ont aussi observé l'apparition d'un pic à  $1650$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  pour les fibres de doum non traitées due à la présence de la lignine. Les résultats du traitement thermique ATG montrent une légère baisse de la température de dégradation avec l'augmentation du taux de fibre.

Pour l'analyse DSC l'enthalpie de fusion montre une légère augmentation seulement à 5 % de la teneur en fibres au-delà cette concentration une diminution significative a été enregistrée.

Une amélioration des propriétés mécaniques des composites a été obtenue, après l'addition des fibres de doum. En effet, une augmentation significative du module d'Young de 145% dans le composite chargé de 30% en fibre par rapport au PEBD pur a été obtenue, un gain de 135% du module de flexion dans le composite chargé de 20% en fibre et un gain de 97% du module de torsion.

**Aznizam et al. (2014)** : ont étudiés l'influence des fibres courtes de fruit de palmier (OPEFB) traité avec le chlorure de benzoyle et non traité sur les propriétés mécaniques du polychlorure de

vinyle (PVC), l'influence de la teneur de 10 à 40 % en fibre traité et non traité sur les propriétés du composites ont été également déterminées.

Les fibres courtes(OPEFB) traité ont été produites en mélangeant ces dernières avec une solution de NaOH et bien agité énergiquement avec du chlorure de benzoyle. Ensuite, pour produire des composites, la résine de PVC et les divers additifs ont d'abord été mélangés à sec en utilisant un mélangeur de laboratoire avant d'être incorporés entre deux cylindres d'une calandre et enfin pressé à chaud.

Les images MEB montrent que l'adhérence interfaciale entre les fibres traitées et la matrice PVC sont considérablement plus élevés par rapport au composite PVC/ fibre non traitée.

Les résultats ont montrés que la résistance à la traction des composites diminue à mesure que le pourcentage des fibres traité et non traité augmente cela est due à la non-miscibilité entre les fibres et le PVC, provoquant des vides entre le polymère et la charge. La réduction de la résistance à la traction est également due au rapport d'aspect faible de la fibre qui est de l'intervalle [7-9] utilisées. Par contre, si le rapport d'aspect augmente, il y a une chance pour une meilleure orientation qui peut conduire à une meilleure performance sur la résistance mécanique des composites.

Comme ils ont observées que le module d'élasticité qui indique la rigidité du matériau augmente de façon constante avec l'augmentation de la teneur en fibres traité et non traité. Ce résultat est attribuée à l'amélioration de la rigidité du composite en raison de l'introduction de la fibre de (OPEFB) dans la matrice PVC cela veut dire que la fibre limite la mobilité de la chaîne de PVC.

Les spectres(FTIR) montrent que certaines réactions chimiques ont eu lieu au cours des traitements et que la structure chimique de la fibre a été benzoylée après la modification chimique de la fibre.

L'absorption des vibrations à  $3340\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements hydroxyle diminue après la benzoylation suite à l'estérification de ce dernier.

Les résultats de l'analyse thermique DSC ont montrés que l'incorporation des fibres réduit considérablement la température de transition vitreuse du PVC pur qui est de  $79,16^{\circ}\text{C}$ .

L'ajout de 30% des fibres non traité ne montre aucun effet sur la Tg, cependant l'incorporation de 30% des fibres traité réduit la Tg du PVC à  $64,95^{\circ}\text{C}$ , cela peut être attribuée à l'effet de plastification du chlorure de benzoyle à la fibre qui se dissout dans le polymère.

**Dhanalakshmi et al. (2014)** : Ont étudiés la modification de la surface et la caractérisation spectrale de la fibre d'arec. Dans ce travail de recherche, les fibres d'arec ont été soumises à divers traitements chimiques tels que le traitement alcalin, le traitement au permanganate, benzylation, acrylation et acétylation. La structure naturelle et les propriétés de la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et de la pectine présente dans les fibres ont été examinées. Les réactions chimiques des fibres d'arec ont été discutées et les spectres (FTIR) et les images MEB des fibres d'arec non traitée et les fibres traitées ont été analysées. Les spectres de fibres d'arec non traitées ont été dominées par les pics à  $3419,18\text{ cm}^{-1}$  et  $1040-1060\text{ cm}^{-1}$  qui indique les vibrations d'étirement de la liaison O-H et C-O, respectivement, Les pics observés entre  $1100-1600\text{ cm}^{-1}$  montre la présence d'hémicellulose dans la fibre. Le pic à  $1377,86\text{ cm}^{-1}$  caractérise le groupement alcool de la cellulose.

Après les traitements au permanganate et le traitement alcalin, l'hydrolyse se produit et décompose la liaison ester ou éther, résultant en l'absence de pic  $1727,65\text{ cm}^{-1}$  dans les deux traitements.

Les pics observés entre  $1100-1600\text{ cm}^{-1}$  montre la présence d'hémicelluloses dans la fibre d'arec non traitée et l'intensité réduite de ces pics dans les deux traitements indique le léger retrait de l'hémicelluloses.

Les spectres IR des fibres d'arec benzoylée indique une absorption dans la gamme  $1400-1600\text{ cm}^{-1}$  en raison d'étirement de la liaison C=C des cycles aromatiques dans la fibre traitée. Une absorption du groupe carbonyle dans l'intervalle de  $1700\text{ cm}^{-1}$  confirme la liaison ester dans la fibre d'arec traitée avec le chlorure de benzoyle.

L'absence de pic à  $3419,18\text{ cm}^{-1}$  dans les fibres d'arec acrylés et acétylés confirme l'estérification du groupes hydroxyle de la fibre. Le pic à  $1650,84\text{ cm}^{-1}$  indique la présence d'alcènes et le pic à  $1699,24\text{ cm}^{-1}$  confirme l'introduction du groupe ester dans la fibre traité par acrylation.

Pour la fibre acétylée, un pic à  $1728,73\text{ cm}^{-1}$  confirme l'introduction d'un groupe acétyle.

L'image MEB pour le traitement alcalin montre que la surface de la fibre traitée est rugueuse cela est due à l'élimination des cire et les pectines sur la surface de la fibre.

L'image MEB de la fibre d'arec montre que la surface devient plus rugueuse avec le traitement au permanganate et le traitement avec le chlorure de benzoyle qui est due à l'amélioration de la surface de la fibre réduisant ainsi son caractère hydrophile et la rendre plus compatible avec la matrice.

L'image MEB de la fibre traité par l'acide acrylique montre clairement un grand nombre de piqûres sur la surface parce que le traitement avec l'acide acrylique supprime la plupart des hémicelluloses, la lignine et détruit la structure de la cellulose et réduit ainsi l'absorption d'humidité. Ceci est due au

remplacement du groupe hydroxyle par des groupe ester hydrophobe ainsi une bonne adhésion avec la matrice.

L'image MEB de la fibre d'arec traité par l'acide acétique montre que la surface devient plus rugueuse cela est due à l'élimination des cires et la cuticule sur la surface de la fibre qui est expliqué par le remplacement des groupes hydroxyle hydrophiles par des groupes acétyl hydrophobes pour une bonne adhérence avec la matrice.

**Moshiul Alam et al. (2014)** : ont étudié effet du traitement de la fibre sur les propriétés thermo-mécaniques et morphologiques des bio-composites poly (acide lactique) / fibres courte de fruit de palmier. Les fibres courtes de fruit de palmier non traitée (REFB), traité avec le traitement alcalin (AEFB), traités par les ultrasons (UEFB) et les fibres courtes traitées par ultrason-alcalin (UAEFB) ont été incorporées à des taux de 30% dans la matrice PLA pour la fabrication des bio-composites par extrusion à 180°C et mouler pour obtenir les composites finaux tels que REPC, AEPC, UEPC, UAEPC respectivement.

L'image MEB montre une amélioration de l'adhérence interfaciale entre la fibre et la matrice polymère. Parmi les différents traitements, les fibres traitées par ultrasons dans un milieu alcalin ont été trouvées efficaces aux autres traitements.

Les composites renforcés de fibres traitées présentent une augmentation des propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction, le module de traction, et la résistance aux chocs ainsi que l'indice de fluidité du REPC.

Une augmentation de la stabilité thermique dans les différents composites est observée, qui est due à l'amélioration de l'adhérence entre les fibres et la matrice PLA par la formation des liaisons hydrogènes et des liaisons covalentes.

**Kong et al. (2016)** : ont étudiés l'effet de la modification chimique de la fibre de coco sur les propriétés du composite biodégradable à base de Poly (alcool vinylique) (PVA).

Dans cette étude, la fibre de noix de coco était modifié par un traitement alcalin et l'incorporée avec la matrice PVA suivant ces formulation : 80 à 100% de PVA et 0 à 20% de fibre de coco par le procédé en solution dans le but de préparer des films.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que le diamètre de la fibre traitée est plus petit et la surface de la fibre paraît plus rugueuse par rapport à la fibre non traitée, cela est due à l'effet du traitement alcalin, dans lequel les pectines et les cires sont éliminées, ce qui laisse un certain nombre de pores sur la surface de la fibre.

Les résultats des tests de traction ont démontrés que le module de Young des matériaux composites est améliorés avec l'augmentation de la teneur en fibre et l'amélioration est plus importante avec la fibre traitée, en particulier dans 5%, 10% et 15%, les modules des composites traités ont été améliorés de 26%, 34% et 28% respectivement.

Aussi l'étude a démontrée que l'interaction entre la fibre et la matrice a été améliorée, ainsi la propagation de la fissure à été inhibée.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a vérifié que la température de dégradation des composites pourrait être améliorée en augmentant la teneur en charge, mais ses propriétés thermiques peuvent être dégradées par la présence de vides et pores dans la matrice.

**Iuliana et al. (2016)** : ont étudiés l'influence des modifications de la fibre de cellulose sur les composites PLA / fibres cellulosique. Pour améliorer l'adhérence entre les fibres et la matrice polymère, les fibres de cellulose ont été traitées chimiquement avec du chlorure de stéaroyle, ainsi que par voie enzymatique.

Les composites PLA/ fibres de cellulose ont été préparées par l'ajout de 30% de fibres de cellulose dans la matrice PLA.

Les résultats obtenus à propos des propriétés mécaniques étudiées dans ce travail sont :

- Une augmentation du module d'Young de 46,2% avec l'addition des fibres.
- La résistance au choc a augmenté de 14,4%.
- La résistance à la traction a enregistré une chute de 12,8% par rapport à la matrice PLA, cela est due à la mauvaise interaction entre la fibre (LFO) non modifié et la matrice.

La diminution de la résistance à la traction avec l'incorporation de fibres modifiées est due à l'agrégation des fibres de cellulose.

Les mesures de DSC ont été utilisées pour caractériser les propriétés thermiques de PLA pur, et PLA à base de matériaux composites et montrent que l'ajout de fibres de cellulose dans la matrice PLA a entraîné une augmentation de la stabilité thermique des composites à base de PLA, cet effet est remarqué avec les fibres chimiquement modifiées, cela est due à une meilleure adhérence. Cependant, les propriétés rhéologiques diminuent avec l'ajout de la fibre chimiquement modifiée.

# Chapitre 03

## MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

### 3.1. Introduction

Les propriétés d'un matériau composite sont plus avantageuses que la somme de celles des parties qui le composent. Toutefois, il est indispensable comme nous l'avons vu au chapitre précédent de bien connaître ces différentes parties et l'histoire de leur assemblage pour espérer comprendre, interpréter, et éventuellement optimiser le comportement du composite. C'est dans cette optique que nous décrivons dans ce chapitre les matériaux et techniques expérimentales utilisés.

### 3.2. Présentation des produit utilisés

#### 3.2.1. Polyacide lactique (PLA)

Dans notre travail nous nous sommes intéressées à l'étude des composites à base d'une matrice en PLA de type 7000 1D fourni par **UMATB Lorient**.

#### 3.2.2. Déchets de menuiserie

Les déchets de menuiserie utilisés comme renfort dans notre étude sont issues de l'arbre de sapin qui est connue sous le nom scientifique **Abie Alba**, c'est un arbre qui appartient à la famille des Gymnospermes, le bois de sapin est utilisé dans la fabrication des emballages, pâtes à papier, meubles courant, les instruments de musique, charpente lourde et légère, poteau, ossature, ...etc. Ces caractéristiques physiques et sa composition chimique sont résumées respectivement dans le **tableau 3.1** et le **tableau 3.2**:

**Tableau 3.1.** Caractéristiques du Sapin [48,28]

|  |             |
|--|-------------|
| <b>La densité</b>  | 0.49        |
| <b>Masse volumique moyenne é 12%(Kg/m<sup>3</sup>)</b>   | 450         |
| <b>Retrait volumique (%)</b>                             | 13,5        |
| <b>Contrainte de rupture en flexion (MPa)</b>            | 68          |
| <b>Contrainte de rupture de traction (MPa)</b>           | 86          |
| <b>Module d'élasticité longitudinal en flexion (MPa)</b> | 12200       |
| <b>Résistance aux chocs (Nm/cm<sup>2</sup>)</b>          | 5,0         |
| <b>Séchage</b>   | rapide      |
| <b>Sciage</b>  | Très facile |
| <b>La couleur</b>  | Blanc crème |

**Tableau 3.2.**Composition chimique du bois de sapin [35].

| <b>Molécule</b>    | <b>Cellulose</b> | <b>Hémicellulose</b> | <b>Lignine</b> | <b>Extractibles</b> |
|--------------------|------------------|----------------------|----------------|---------------------|
| <b>Composition</b> | 41-46%           | 25-32%               | 26-31%         | 2-5%                |

Dans notre étude les déchets de menuiserie (sciure de bois) sont récupérée d'une chaîne de transformation de bois au niveau d'une menuiserie qui utilise le bois de sapin pour sa production, ensuite ils sont broyés en utilisant un broyeur du type **ZM 200** avec un diamètre de broyage qui est inférieur à 80µm avec une vitesse de 600 tr/mn au niveau du laboratoire des procédés membranaires et technique de séparation et de récupération.

La farine de bois obtenue est tamisée au niveau du laboratoire de génies des procédés pharmaceutique, en utilisant une tamiseuse automatique de type **AS 200basic** avec un tamis de diamètre inférieur à 100µm pendant 15min pour chaque fraction récupérée.

### 3.2.3. Réactifs

Les réactifs utilisés ont été fournis par «**BIOCHEM Chermopharma Analytical Reagent**» dont

les principales caractéristiques sont résumées dans le **Tableau 3.3** ci-dessous :

**Tableau 3.3.** Représentation de différents réactifs utilisés.

| Réactifs                       | Formule chimique                   | Masse moléculaire (g/mol) | Pureté (%) |
|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------|------------|
| L'hydroxyde de sodium          | NaOH                               | 40                        | 97         |
| Acide acétique                 | CH <sub>3</sub> COOH               | 60.04                     | 99.1       |
| L'acétone                      | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O    | 58.08                     | /          |
| L'éthanol                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O    | 46.07                     | /          |
| Le chlorure de benzoyle        | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl | 140.57                    | /          |
| Les permanganates de potassium | KMnO <sub>4</sub>                  | 158.03                    | /          |

### 3.3. Techniques Expérimentales

#### 3.3.1. Modification chimique de la farine de bois

Il existe plusieurs méthodes pour la modification chimique de la fibre de bois issu de déchets de menuiserie, dans notre travail on a opté pour:

##### 3.3.1.1. La modification chimique par l'hydroxyde de sodium (NaOH)

Dans un ballon on introduit 10g de fibre et 250ml de NaOH à 5%, le ballon est placé dans un bain marie chauffé à 30°C pendant 3 heures, les fibres sont ensuite rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée contenant 10<sup>-2</sup> mol/L d'acide acétique afin de neutraliser l'excès de soude. Elles sont enfin lavées avec l'eau distillée jusqu'à PH neutre puis étuvé à 80°C pendant 24h et enfin tamisées.

##### 3.3.1.2. La modification chimique par la le chlorure de benzoyle

Les fibres de bois issues de déchets de menuiseries (25g) sont introduites dans une solution à 18% de NaOH pendant 30minutes, les fibres sont ensuite rincées et filtrées avec de l'eau distillée. Ces

fibres sont introduites dans une solution à 10% de NaOH et 50ml de chlorure de benzoyle sous agitation magnétique continue pendant 15minutes, puis elles sont rincées et filtrées avec de l'eau distillée, ensuite séchées à la température ambiante pendant 48h .puis immergées dans l'éthanol pendant 1heure,les fibres sont ensuite rincées avec de l'eau distillée et séchées dans une étuve à 80°C pendant 24h , enfin tamisées.

### 3.3.1.3. La modification chimique par les permanganates de potassium(KMnO<sub>4</sub>)

Dans un ballon on introduit 10g de fibre de bois dans une solution à 0,5% KMnO<sub>4</sub> dans 250ml d'acétone. Après 3minutes de réaction, les fibres sont rincées avec du l'eau distillée et séchées à la température ambiante et enfin elles sont tamisées.

## 3.3.2. Elaboration des composites PLA /FDM

### 3.3.2.1. Préparation des formulations

Comme étape préliminaire, la fibre de bois issue des déchets de menuiseries traitée et non traitée et la matrice PLA sont préalablement étuvés à 60 °C pendant 24heures. Les proportions de chaque constituant dans les formulations sont représentées dans le **Tableau3.4**:

**Tableau 3.4.** Composition des formulations PLA/FDM.

| Formulation<br>Produit | Vierge | PLA/FDMV | PLA/FDMA | PLA/FDMB | PLA/FDMP |
|------------------------|--------|----------|----------|----------|----------|
| PLA(%)                 | 100    | 80       | 80       | 80       | 80       |
| FDM (%)                | 0      | 20       | 20       | 20       | 20       |

### 3.3.2.2. Préparation des mélanges par extrusion

La mise en œuvre d'un matériau composite à matrice polymère thermoplastique, renforcé par des fibres naturelles, passe par deux étapes principales qui sont :

L'extrusion qui est une opération principale dans la préparation du matériau composite, se pratiquant sur une machine appelée extrudeuse [41], cet appareil est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés et deux 2 vis co-rotatives (elle fait aussi contre rotative par exemple pour le PVC). Elle se présente comme une presse à injecter, la différence étant qu'elle fonctionne en

continu. Elle permet le mélange des deux composants dans la trémie qui alimente la vis de plastification qui, en tournant permet d'amener le polymère et les fibres dans le fourreau. Les colliers chauffants et l'action mécanique de la vis font fondre et malaxer les granulés du polymère qui vont devenir pâteux et se mélanger avec les fibres. Ensuite l'opération est suivie de la deuxième étape, injection de la matière fondue dans une filière, partie métallique qui comporte un moule ayant la forme des profilés à obtenir (haltère, film, tube...).

Les conditions de mise en œuvre sont choisies de façon à homogénéiser la dispersion et la répartition des fibres dans la matrice polymère sans dégrader les deux composantes [41].

Dans le cadre de ce travail, les composites (PLA/FDM) sont préparés par mélange à l'état fondu dans une mini-extrudeuse au niveau du laboratoire des matériaux organiques (LMO) à l'université de Bejaia.

Les mélanges contenant 80% du PLA et 20% de la fibre de bois sont introduit au fur et à mesure dans la trémie de la mini-extrudeuse à double vis de type **515 Micro Compounder DSM**, après un temps de séjour on récupère l'extrudât à l'aide d'un porte échantillon qui sera ensuite injecté jusqu'au remplissage complet de l'empreinte sous forme d'haltère, puis l'éprouvette est retirée après l'ouverture du moule.

Les mélanges ont été effectués suivant les paramètres résumés dans le **tableau 3.5** :

**Tableau 3.5.** Condition de mélangeages suivis pour la réalisation des composites PLA/FDM.

|                               |                  |
|-------------------------------|------------------|
| <b>Vitesse d'extrusion</b>    | <b>100tr/min</b> |
| <b>Température du mélange</b> | 180°C            |
| <b>Temps de séjour</b>        | 4min             |
| <b>Temps d'injection</b>      | 3s               |
| <b>Pression d'injection</b>   | 7bar             |
| <b>Température du moule</b>   | 45°C             |

### 3.4. Techniques de caractérisation

#### 3.4.1. Les analyses spectrales

##### 3.4.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels qui apparaissent sous forme de bande d'absorption.

Le spectre infrarouge IR est étudié dans une gamme de fréquence allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , les bandes les plus caractéristiques se distinguent dans trois régions différentes :

- 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 1500  $\text{cm}^{-1}$  : contient les bandes d'allongement correspondant au principal groupement OH, CO,  $\text{NH}_2$  etc.
- 1500  $\text{cm}^{-1}$  à 600  $\text{cm}^{-1}$  : c'est une région complexe appelé empreinte digital du composé dans laquelle se situe de nombreuses vibrations de déformation ainsi que des bandes d'allongement des liaisons CO tel que les esters, les éthers et alcools.
- 1000  $\text{cm}^{-1}$  à 600  $\text{cm}^{-1}$  : c'est une zone très utilisée pour la détermination des structures éthylique et aromatique.

Dans cette présente étude les spectres IR de la fibre issue des déchets de menuiserie traité et non traité ont été enregistré sur un spectrophotomètre de type **SHIMADZU FTIR -8400 S**, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 $\text{cm}^{-1}$  dans la région 400  $\text{cm}^{-1}$  à 4000 $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse est réalisée sur des mélanges de KBr et farine de bois sous forme de pastilles de proportion 0,08 et 0,02 mg respectivement, préparées sous une pression de l'ordre de 90 kN. Cette analyse est capable de révéler les principales différences entre la fibre de bois traitée et non traitée, et de fournir des informations sur l'efficacité des traitements chimique effectués.

##### 3.4.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique de base de la caractérisation des matériaux, elle permet la détermination des phases micro et poly-cristallines des matériaux. Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffracté selon des angles  $\theta$  bien définis, dont les valeurs sont directement reliées aux distances  $d$  entre plans atomique par la formule de Bragg [49] :

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta \quad 3.1$$

Où :

$\lambda$  : est la longueur d'onde du rayonnement incident et n un nombre entier.

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées à l'université A. Mira de Bejaia par un appareil de type **X Pert Pro Panalytical** en utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre de longueur d'ondes  $\lambda=1,540598 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont été enregistré de  $0^\circ$  à  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,01^\circ$ .

### ➤ Méthode de ségal :

De nombreuses études citent la méthode de Segal afin d'estimer le taux de cristallinité des charges naturelles. Ce taux de cristallinité  $X_c$ , est déterminé d'après l'équation (3.1), en utilisant les intensités des raies 002 (I002,  $2\theta = 22,4^\circ$ ), et 110 (IAM,  $2\theta = 18^\circ$ ).

Le taux de cristallinité est calculé selon la méthode empirique de Segal comme suit [3]:

$$X_c = \left( \frac{I_{002} - I_{IAM}}{I_{002}} \right) * 100 \quad 3.2$$

I002 : représente à la fois le matériau amorphe et cristallin.

IAM : représente seulement la partie amorphe.

## 3.4.2. Les analyses thermiques

### 3.4.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique de routine dans ce genre d'analyse. Le principe consiste à mesurer la masse d'un échantillon en fonction d'un gradient ascendant de température. Ce principe est couramment utilisé pour la détermination des températures de décomposition, mais aussi dans l'objectif de tester la stabilité thermique des fibres de bois utilisées comme renfort pour matrice thermoplastiques.

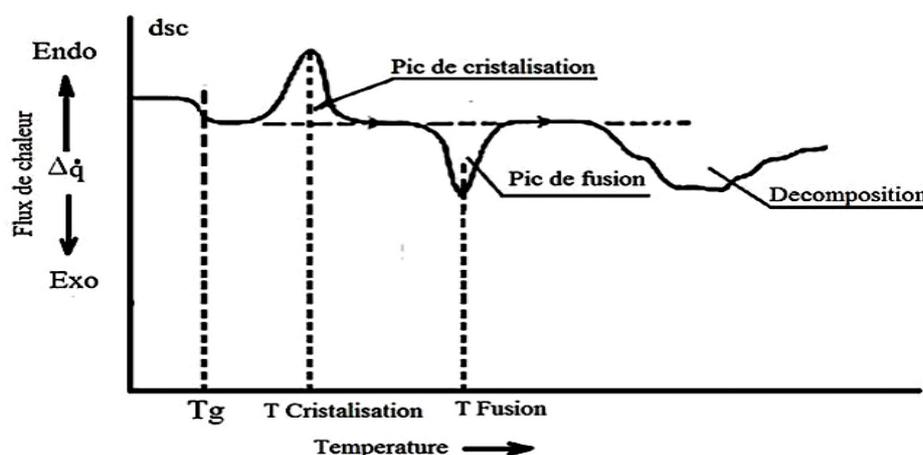
Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type **SETARAM TG/DTA92**, constitué d'un ATG/DTG/ATD couplé et piloté par un micro-ordinateur. Il est composé d'une nacelle à échantillon d'une pesée de 10 à 20 mg, mené d'une microbalance de grande précision. La nacelle est introduite dans un four dans un

milieu inerte d'azote avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10 °C/min et dans un intervalle de températures allant de 20 à 900 °C.

### 3.4.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage(DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage encore appelée, (Differential Scanning Calorimetry) est une des techniques d'analyse thermique les plus utilisées pour la caractérisation de changement d'état, de phase ou de structure des matériaux. Elle permet de déterminer leurs températures de fusion, cristallisation et transition vitreuse. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four [16].

Une courbe de DSC typique pour un polymère semi-cristallin est montrée dans la **figure 3.1** où l'on peut voir un premier palier qui correspond à la transition vitreuse, un pic exothermique de cristallisation (transformation de la matière amorphe en matière cristalline) et le pic endothermique de fusion. À des températures suffisamment élevées, le polymère peut se décomposer si la température de stabilité thermique du polymère est dépassée et des réactions de dégradation peuvent avoir lieu. Ces réactions peuvent être exothermiques ou endothermiques, selon la nature chimique du polymère et l'atmosphère environnante (inerte ou oxydative) [41].



**Figure 3.1.** Courbe DSC d'un polymère semi-cristallin.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil de type **Q100 (TA Instruments, Newcastle)**. Environ 10mg d'échantillon ont été introduit dans des capsules en aluminium, placé dans la cellule de l'appareil. L'échantillon est chauffé de 20 à 200°C avec une rampe de 10°C/min sous atmosphère d'azote.

Le degré de cristallinité ( $X_c$ ) est déterminé en utilisant l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} * 100 \quad .3.3$$

$\Delta H_f^0$  : Enthalpie de fusion d'un cristal parfait de taille infinie (= 93.7 J/g pour le PLA).

$\Delta H_f$  : Enthalpie de fusion de l'échantillon

### 3.4.3. Analyse morphologique (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron - matière. Le MEB consiste en un faisceau d'électron balayant la surface de l'échantillon analysée par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface de l'échantillon [50], les électrons incidents excitent la couche superficielle de l'échantillon et donnent naissance à des zones lumineuses alors que les creux apparaissent plus sombres [51].

Les échantillons ont été mis dans de l'azote liquide puis ont été fracturés, l'analyse a été effectuée par un microscope électronique à balayage de marque **FEI CONTA 200** à l'université de Bejaia.

### 3.4.4. Essai de traction

Il s'agit d'un des essais les plus pratiqués qui consiste à réaliser, dans une éprouvette, un champ de contrainte de traction uniforme uniaxiale, à vitesse constante, et à enregistrer l'allongement résultant jusqu'à la rupture du matériau.

À partir des courbes force-allongement, cet essai permet de déterminer certaines caractéristiques mécaniques fondamentales des matériaux qui sont : la limite d'élasticité ( $\sigma_{\text{élastique}}$ ) contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) et allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ). L'allure des courbes force allongement permet également de définir le comportement du matériau qui peut être : fragile, ductile avec seuil d'écoulement, ductile sans seuil d'écoulement ou caoutchoutique [52].

Dans notre manuscrit le test de traction est réalisé sur des éprouvettes normalisées sous forme d'haltère de type "H2" d'épaisseur de 3.15mm et de largeur de 3.20 mm. Ces essais ont été réalisés sur une machine de traction **MTS Synergie RT /1000**, pilotée par un microordinateur à la température de 23°C et une vitesse de déplacement 2mm/min et un taux d'humidité de 50%.

Les caractéristiques mécaniques sont déterminées à partir des courbes de traction comme suit :

- Le module d'élasticité peut être calculé par la loi de Hook :

$$\sigma_{\text{élastique}} = E * \varepsilon_{\text{élastique}} \quad 3.4$$

- La contrainte à la rupture est définie comme étant le rapport entre l'effort maximal "F" et la section de l'éprouvette "S", elle est exprimé en Pascal est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_r = \frac{F}{S} \quad 3.5$$

- Le pourcentage d'allongement à la rupture est calculé par la relation suivante :

$$\varepsilon_r(\%) = \frac{L-L_0}{L_0} * 100 \quad 3.6$$

$L_0$  et  $L$  sont respectivement les longueurs initiale et à la rupture (mm) de l'éprouvette.

# Chapitre 04

## RESULTATS ET DISCUSSION

### 4.1. Introduction

Bien que les études sur les propriétés des matériaux composites à matrice biodégradable à base de fibres naturelles aient fait l'objet d'un intérêt croissant sur le plan industriel et académique durant ces dernières années, on ne trouve, d'après notre connaissance, aucune étude portée sur le comportement des composites renforcés par les déchets issus des menuiseries.

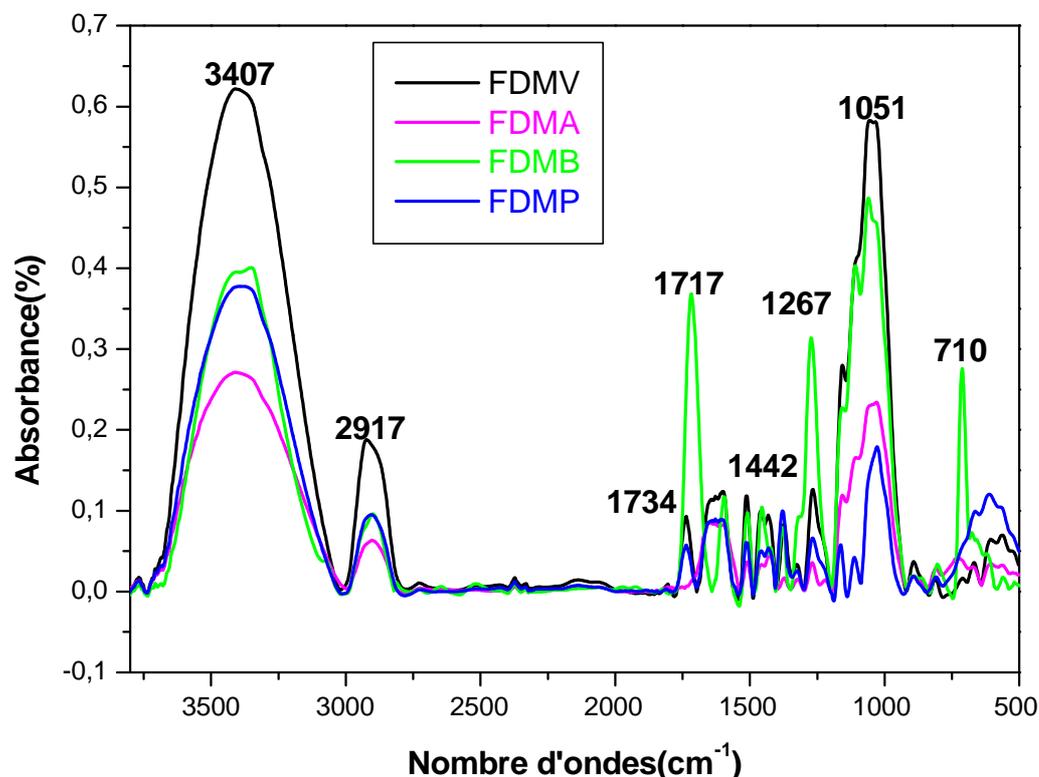
Dans le présent travail, en premier lieu, nous nous sommes intéressées à l'effet de la modification chimique par différents traitements sur les propriétés des fibres de déchets de menuiseries, à savoir, le traitement alcalin, benzylation, permanganate en termes d'analyse spectrale et morphologique. Ensuite l'effet de l'incorporation des fibres de déchets de menuiseries sur les propriétés mécaniques, thermiques ainsi que morphologiques des matériaux composites élaborés par extrusion bivaux ont été étudiés.

### 4.2. Caractérisation de la fibre de bois issue traitée et non traitée

#### 4.2.1. Caractérisation spectrale

##### 4.2.1.1. Analyse spectroscopique (IRTF)

Afin de souligner les modifications spectrales de la fibre de bois issue de déchet de menuiserie entraînées au cours des traitements chimiques, une série représentative de spectre de la fibre traitée et non traitée par la soude, le chlorure de benzoyle et les permanganates sont illustrées dans la **figure 4.1**:



**Figure 4.1.** Spectre (IRTF) de la fibre de bois issus de déchets de menuiserie brute et traitée.

L'avancement de la réaction des traitements chimiques effectuée sur la fibre de bois se traduit sur les spectres par la modification de plusieurs bandes :

- Une diminution de l'intensité de la bande  $3400\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des groupements hydroxyles, Cette diminution est attribuée principalement à la diminution du caractère hydrophile de la fibre après les différents traitements [53, 54,55].
- Une décroissance est signalée pour le pic à  $1051\text{ cm}^{-1}$  appartenant à la vibration de déformation des liaisons C-OH présents dans la cellulose et l'hémicellulose [56, 44,57, 58]
- Diminution des bandes entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  après le traitement chimique par la soude et les permanganates appartenant à la liaison C=C des groupements aromatiques [46].

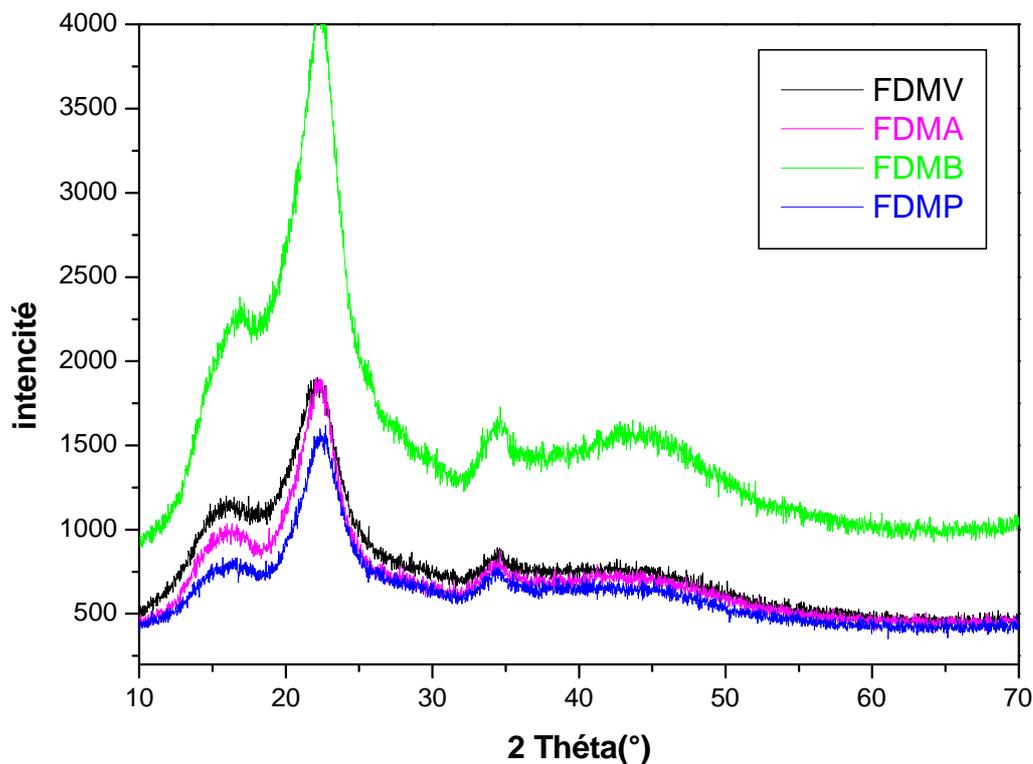
- Diminution des bandes d'absorption situées à 1267 et 1442  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux groupements C–O et aux groupements ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ) de la lignine près le traitement par la soude et le traitement au permanganate [59,3].
- L'apparition d'un pic intense dans le spectre de la fibre traitée par le chlorure de benzoyle à 1717 $\text{cm}^{-1}$  appartenant aux groupements esters produits lors de la réaction [44, 56,60].
- L'apparition d'un pic intense à 1276  $\text{cm}^{-1}$  qui peut être assigné à la liaison C-O de l'ester formé [60].
- L'augmentation de la bande 700  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la liaison (C-H) du groupement aromatique après le traitement par le chlorure de benzoyle [60].

Il est intéressant de noter que l'augmentation des bandes citées lors du traitement par le chlorure de benzoyle, est due à la réaction d'estérification des groupements hydroxyles.

- La disparition de la bande à 1734 $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison C=O, dans le spectre de la fibre traitée par la soude indique l'élimination de l'hémicellulose après le traitement [61, 62].

#### 4.2.1.2. Diffraction des rayons X

Afin d'étudier l'effet du traitement chimique sur la structure de la fibre issue de déchet de menuiserie, différents échantillons (FDMV, FDMA, FDMB et FDMP) ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX). Les différents diffractogrammes obtenus sont présentés sur la **figure 4.2**. Les degrés de cristallinité ont été calculés par la méthode empirique de Segal. Ce paramètre de structure cristallographique est présenté dans le **tableau 4.1**.



**Figure 4.2.** Spectres de diffraction des rayons X de la fibre de bois brute et traitée.

D'après la **figure 4.2** il peut être remarqué l'apparition de plusieurs pics à  $16.10^\circ$ ,  $22.67^\circ$  et  $34.3^\circ$  qui correspondent aux plans cristallographiques (110), (200) et (023) respectivement. On observe que le pic à  $22.67^\circ$  a tendance à rétrécir dans le cas de la fibre traitée.

- L'augmentation du degré de cristallinité dans la fibre traitée par la soude, est expliquée par le placement des ions de sodium  $\text{Na}^+$  dans l'unité cellulaire de la cellulose comme le montre la **figure 1.18**. Des études ont montré que  $\text{Na}^+$  a un diamètre favorable et est capable d'élargir l'espace entre les plans réticulaires et d'y pénétrer. Cela conduit à la formation d'un réseau Na-cellulose-I, réseau comportant des distances relativement grandes entre les molécules de cellulose. Les espaces créés sont remplis de molécules d'eau. Dans cette structure, les groupes  $-\text{OH}$  de la cellulose sont convertis en groupes  $-\text{ONa}$ , élargissant les dimensions des molécules. Des lavages ultérieurs à l'eau enlèveront les liaisons Na-ions et convertiront la cellulose en une nouvelle structure cristalline, la cellulose II. D'après la littérature, de plus fortes concentrations en soude induisent une transformation de cellulose I en cellulose II amorphe, et réduisent ainsi la cristallinité des fibres [51].

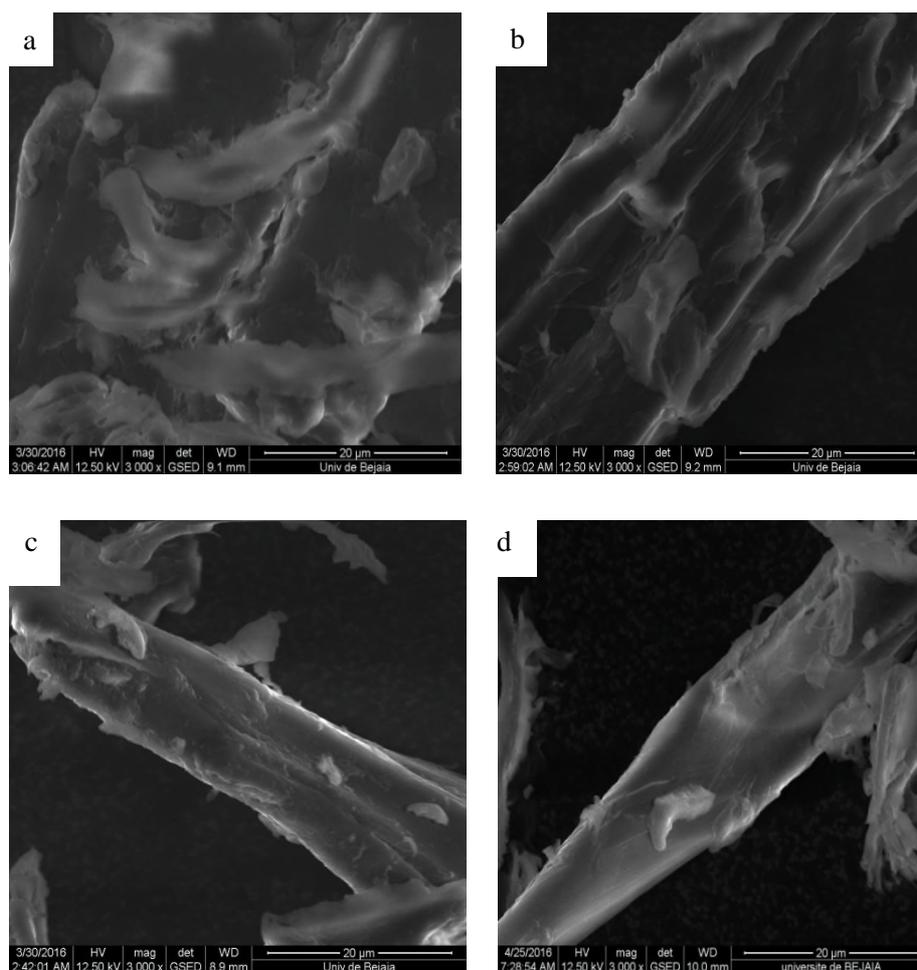
- Le traitement de la fibre de bois par le chlorure de benzoyle a conduit à l'augmentation du taux de cristallinité. Plusieurs chercheurs [63] ont rapporté que l'estérification de la cellulose avec différents réactifs chimiques a lieu dans les régions amorphes à des taux différents (taux de diffusion et taux de réaction chimique) [59], ce qui a provoqué l'élimination des substances amorphe, tels que l'hémicellulose et la lignine [64].
- Le taux de cristallinité élevé dans la fibre traité par le permanganate revient à l'élimination de la matière non-cristalline de la fibre en formant une région inter-fibrillaire moins dense et moins rigide en permettant aux microfibrilles de la cellulose de se réarranger d'une manière plus compacte [3].

**Tableau 4.1.** Taux de cristallinité de la fibre de bois brute et traitée.

| Fibre issue de déchet de menuiserie     | Taux de cristallinité (%) |
|---|---------------------------|
| Vierge                                  | 43                        |
| Traité par la soude                     | 50                        |
| Traité par la benzylation               | 51.26                     |
| Traité par le permanganate de potassium | 51.63                     |

#### 4.2.2. Analyse morphologique par (MEB)

La **figure 4.3** illustre les photos MEB des fibres de bois traitées et non traitées avec un grossissement de 20 $\mu$ m, la **figure4.3 (a)** montre que la fibre de bois non-traité contient une fissure et est recouverte d'une couche de substance dure [9]. On remarque que les fibres de bois traitées par le chlorure de benzoyle et les permanganates représentés respectivement sur les figures**4.3 (c)**, **figure4.3 (d)** ont donné une surface plus lisse, moins rugueuse et propre en raison de la lixiviation des cires, et des substances pectiques [46,65].



**Figure 4.3.** Les micrographies des fibres de bois issus de déchets de menuiserie traitées et non traitées.

En outre, la surface de la fibre traitée par la soude illustrée sur la **figure 4.3 (b)** apparaît plus en moins lisse [61, 66,67]. D'autre part, il n'y a pas de surcroissance sur la surface de la fibre de bois traitée, probablement en raison de la suppression des pectines et aussi d'une certaine quantité d'hémicellulose au cours du traitement chimique [67].

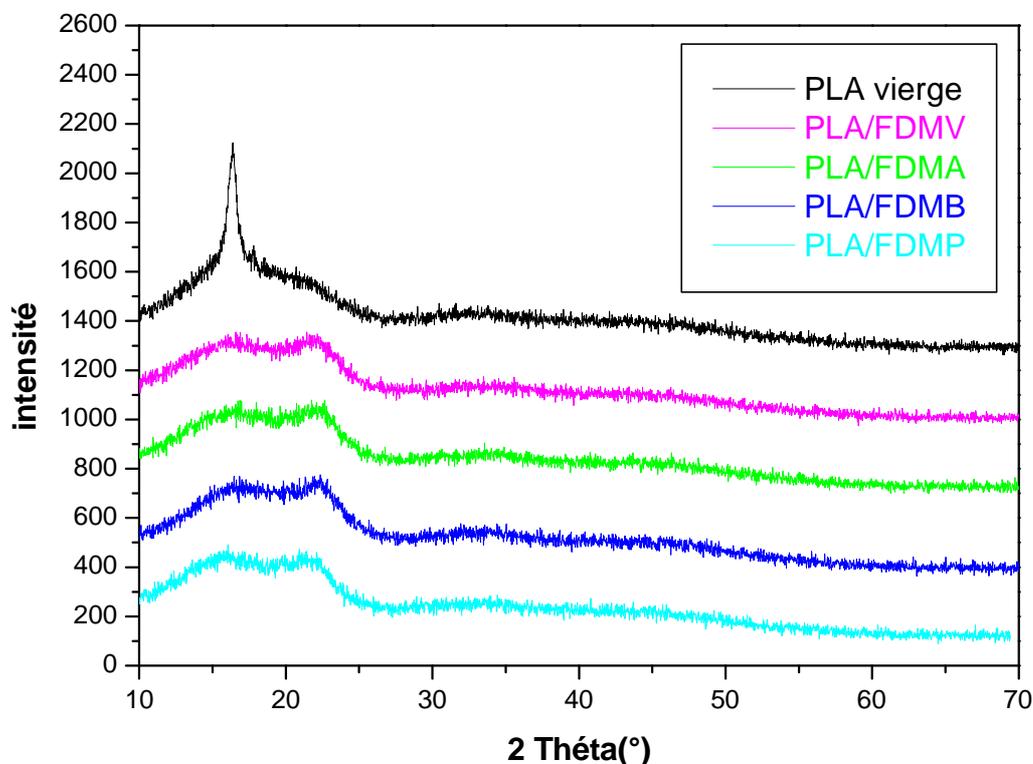
Ces effets sur les fibres de bois sont d'une importance particulière pour l'adhésion entre la fibre et la matrice et améliore l'interface entre ces deux composants.

### 4.3. Caractérisation des composites PLA/FDM

#### 4.3.1. Analyse par diffraction aux rayons X

Afin d'examiner plus en détail l'influence des traitements chimiques effectuées sur les phases cristallines du polymère, des analyses par diffraction aux rayons X ont été réalisées. La **figure 4.4** montre les diffractogrammes obtenus pour les composites élaborés à base de l'acide polylactique et

les fibres de bois.

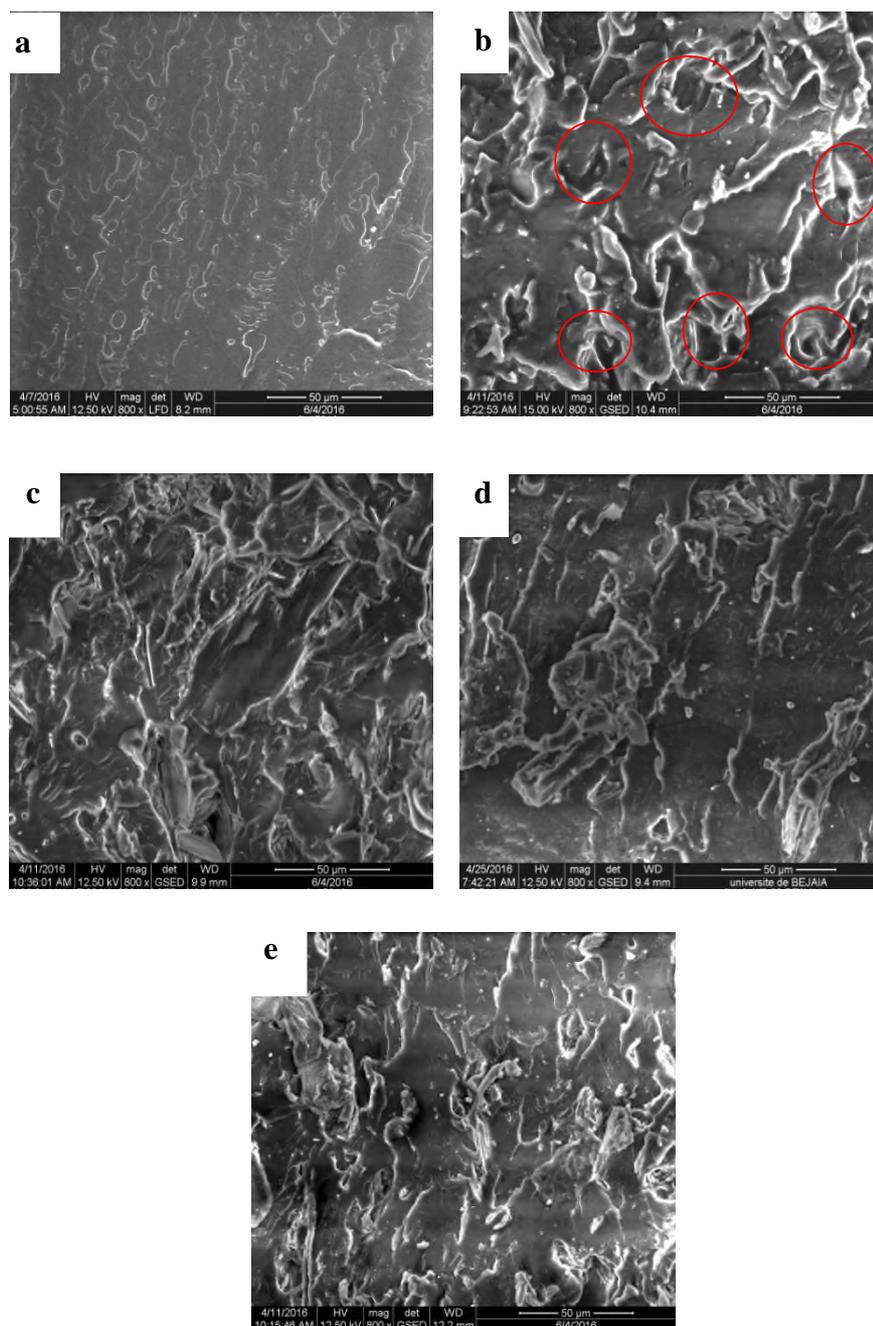


**Figure 4.4.** Diffractogrammes des composites à base du PLA et fibre du bois.

On observe l'apparition d'un pic intense à ( $2\theta = 16,36^\circ$ ), sur le diffractogramme de la matrice PLA qui indique la présence des cristaux de phase  $\alpha$ . L'intensité de pic diminue avec l'incorporation de la fibre de bois traitée et non traitée [68]. Les diffractogrammes des composites montrent l'apparition d'un pic à ( $2\theta = 22,42^\circ$ ) qui appartient au plan cristallographique (020) relatif à la présence des molécules de la cellulose dans la fibre de bois [68], cependant on observe un léger décalage de ce pic vers les grandes angles pour les composites formulées à base des fibres traitées.

#### 4.3.2. Caractérisation morphologique (MEB)

Afin d'évaluer la dispersion des fibres et leurs alignement au sein de la matrice polymère, une analyse de la structure des composites à matrice PLA et à fibres de bois a été effectuée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Les résultats obtenus pour les différents échantillons sont représentés sur la **figure 4.5**.



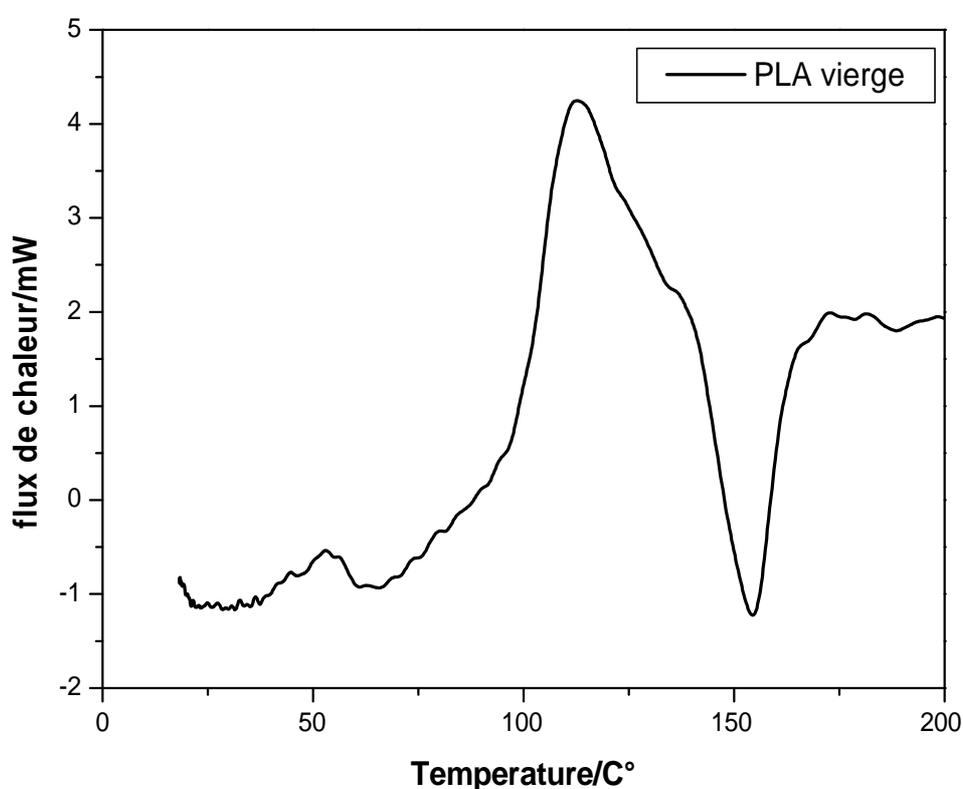
**Figure 4.5.** Les micrographies MEB des composites. a)PLA vierge, b) PLA/FDMV, c)PLA/FDMA, d) PLA/FDMB, e) PLA/FDMP.

La **figure 4.5** montre l'apparition de certaines cavités à la surface de la fibre non traitée qui implique une mauvaise interaction entre la fibre de bois et le polymère [44]. Ce résultat dû à la mauvaise dispersion des fibres de bois et la présence de la cire, d'huiles et des impuretés [69]. Contrairement à ceux-ci, les fibres modifiées par la soude et les permanganates montrent une bonne dispersion dans la matrice polymère et une diminution des cavités. Ce résultat est dû à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les deux composants [69,57]. Par ailleurs la fibre de

bois traitée par le chlorure de benzoyle a subie une force de cisaillement avec la matrice après la modification de la sa surface [70].

#### 4.3.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La **figure 4.6** montre le thermogramme de la matrice PLA. Sur ce graphe, on distingue deux pics relatifs à : la cristallisation ( $T_c = 114,1^\circ\text{C}$ ) et la fusion ( $T_f = 154,4^\circ\text{C}$ ) conformément à ce que l'on trouve dans la littérature [1,11]. Le taux de cristallinité  $X_c$  est estimé à 28,5%, en considérant que l'enthalpie de fusion du PLA cristallin est de 93,7J/g.



**Figure 4.6.** Thermogramme DSC de la matrice PLA.

Les courbes DSC des composites à base de fibres de bois traitées et non traitées présentent la même allure et les résultats des mesures de DSC sont présentés dans le **tableau 4.2**.

**Tableau 4.2.** Propriétés thermiques des composites PLA/FDM.

| Matériau   | T <sub>C</sub> (C°) | T <sub>f</sub> (C°) | ΔH <sub>c</sub> (J/g) | ΔH <sub>f</sub> (J/g) | X <sub>C</sub> (%) |
|------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| PLA vierge | 114,1               | 154,4               | 51,84                 | -27,17                | 29                 |
| PLA/FDMV   | 113,7               | 154,5               | 46,65                 | -31,05                | 33,13              |
| PLA/FDMA   | 112,4               | 155,5               | 53,40                 | -51,91                | 55,4               |
| PLA/FDMB   | 103                 | 147,7               | 47,44                 | -90,95                | 97,06              |
| PLA/FDMP   | 111,6               | 153,4               | 63,79                 | -27,38                | 29,22              |

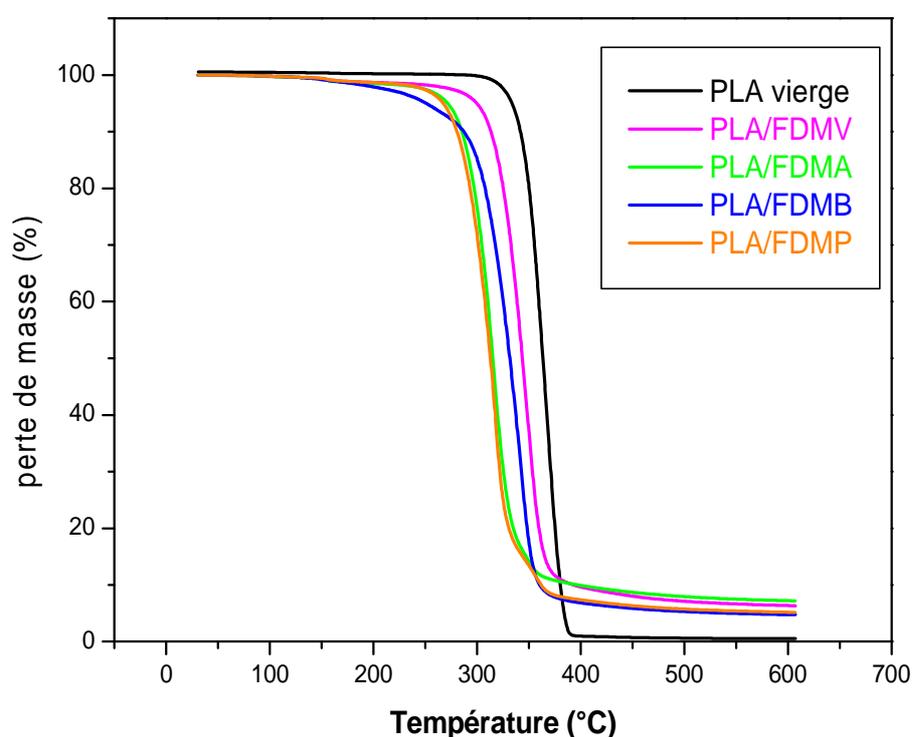
D'après les résultats obtenus dans le **tableau 4.2**, on observe que l'incorporation de la fibre de bois traitée ou non traitée dans le PLA n'a pas d'influence significative sur la température de fusion et de cristallisation [3]. Par ailleurs, le taux de cristallinité est nettement augmenté pour les différents composites [11,] ce qui prouve l'effet nucléant (de la cristallisation) des fibres dans la matrice de PLA [3,68]. En outre, on remarque aucun effet sur le taux de cristallinité du composite formulée par la fibre de bois traitée par les permanganates.

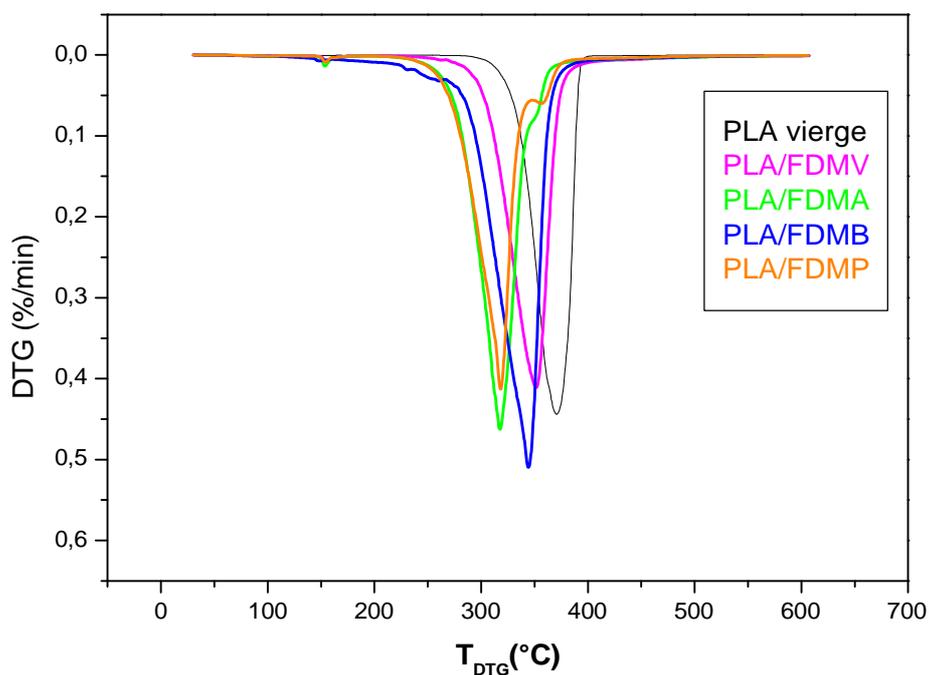
#### 4.3.4. Analyse thermogravimétrique

La figure **IV.7** présente l'évolution de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse des composites en fonction de la température (TG et DTG) du PLA vierge et les composites renforcés par la fibre issue de déchet de menuiserie traitée et non traitée. Plusieurs données thermiques ont été tirées de cette analyse sont résumés dans le **tableau4.3**. Les résultats obtenue montrent que le PLA représente une vitesse de perte de masse quasi constante jusqu'à 288°C. À partir de cette température les chaînes macromoléculaire commencent à se dégrader progressivement jusqu'à la température de 400 °C. Ce phénomène se traduit par un seul pic de décomposition à T<sub>max</sub>=370,3°C [71]. Les composites ainsi montrent une décomposition en un seul pic ce qui est expliquée par la dégradation de l'hémicellulose et le PLA à la même plage de température, ce qui a provoqué une contamination du matériau. La température de dégradation de l'hémicellulose est entre 190 et 290 °C comme il est mentionné dans la littérature [72].

En analysant les paramètres thermiques tirés des thermogrammes TG/DTG du PLA et des différents composites PLA/FDMV,PLA/FDMA,PLA/FDMB,PLA/FDMP, on peut tirer plusieurs remarques :

- Une diminution de la température de début de décomposition a été enregistrée pour les composites renforcés par la fibre traitée et non traitée cela est expliqué par le manque d'affinité entre la fibre et la matrice [73,74]. En outre, il est probablement due à la diminution du poids moléculaire du PLA lors de la mise en œuvre des composites par extrusion [71].
- La vitesse de dégradation diminue avec l'incorporation de la fibre brute et elle augmente avec l'ajout de la fibre traitée, cela montre que la charge brute améliore la stabilité thermique du composite. Ceci peut être expliqué par la stabilité thermique élevée de la lignine qui retarde d'une manière significative la dégradation du PLA [3]. La température de dégradation de la lignine dans le bois est de 450 °C [11]. Néanmoins, le composite formulé par la fibre traité par la soude montre un résultat plus au moins meilleur par rapport aux autres composites.
- On remarque ainsi que les pertes de masse des composites à (5% et 50%) ont eu lieu à des températures inférieure à celle du composite renforcé par la fibre brute.





**Figure 4.7.** Thermogrammes (TG/DTG) du PLA et les différents composites PLA/FDM.

**Tableau 4.3.** Propriétés thermiques du PLA et des composites.

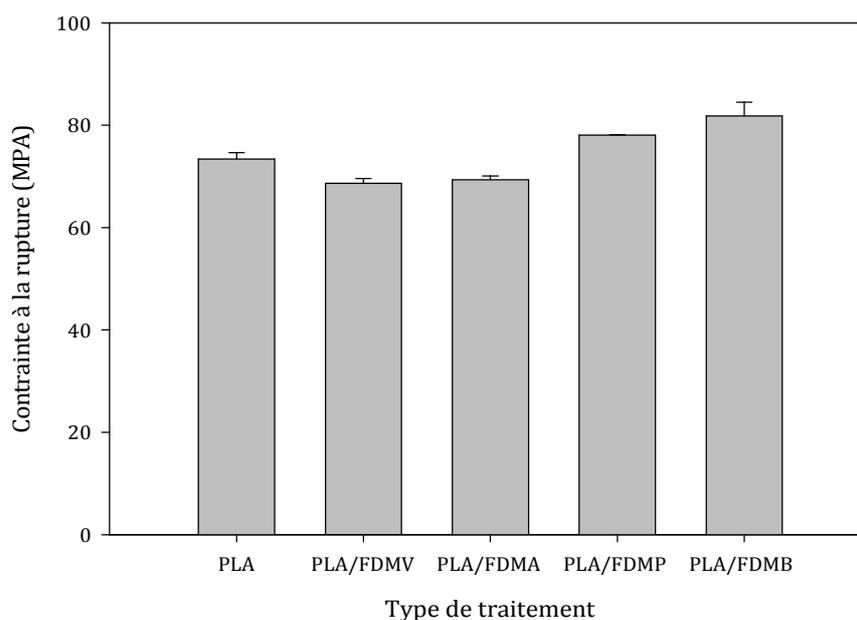
| <b>Composite</b>  | <b>Td<br/>(°C)</b> | <b>T5%<br/>(°C)</b> | <b>T50%<br/>(°C)</b> | <b>T à Vmax<br/>(°C)</b> | <b>Vmax<br/>(%/min)</b> |
|-------------------|--------------------|---------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|
| <b>PLA vierge</b> | <b>288,96</b>      | <b>333,5</b>        | <b>363,4</b>         | <b>370,3</b>             | <b>44,6</b>             |
| <b>PLA/FDMV</b>   | <b>268,01</b>      | <b>299,7</b>        | <b>343,5</b>         | <b>351,3</b>             | <b>41,5</b>             |
| <b>PLA/FDMA</b>   | <b>232,14</b>      | <b>271,3</b>        | <b>314,9</b>         | <b>315,4</b>             | <b>46,2</b>             |
| <b>PLA/FDMB</b>   | <b>232,14</b>      | <b>250,7</b>        | <b>331,5</b>         | <b>343,8</b>             | <b>50,8</b>             |
| <b>PLA/FDMP</b>   | <b>220,77</b>      | <b>267,1</b>        | <b>312,8</b>         | <b>315,4</b>             | <b>42,4</b>             |

### 4.3.5. Caractérisation mécanique

Des essais de traction ont été réalisés afin de caractériser le comportement mécanique des Composites et notamment l'effet des traitements chimiques sur les propriétés mécaniques.

#### 4.3.5.1. Contrainte à la rupture

La **figure 4.8** représente l'évolution de la contrainte à la rupture des composites à fibres de bois. On remarque que la contrainte à la rupture a augmenté pour les composites constituée de fibres de bois traitée par les permanganates et le chlorure de benzoyle, qui est due à la bonne dispersion de la fibre de bois dans la matrice PLA et l'amélioration de l'adhésion interfaciale [38, 44,70]. En outre, les composites contenant la fibre de bois traité par la soude ne montre aucun changement significatif par rapport aux composites non traités qui est due l'augmentation de la rigidité après le traitement chimique. En effet, la contrainte à la rupture est fortement liée à l'adhésion interfaciale développée entre la charge cellulosique et la matrice polymère [3].

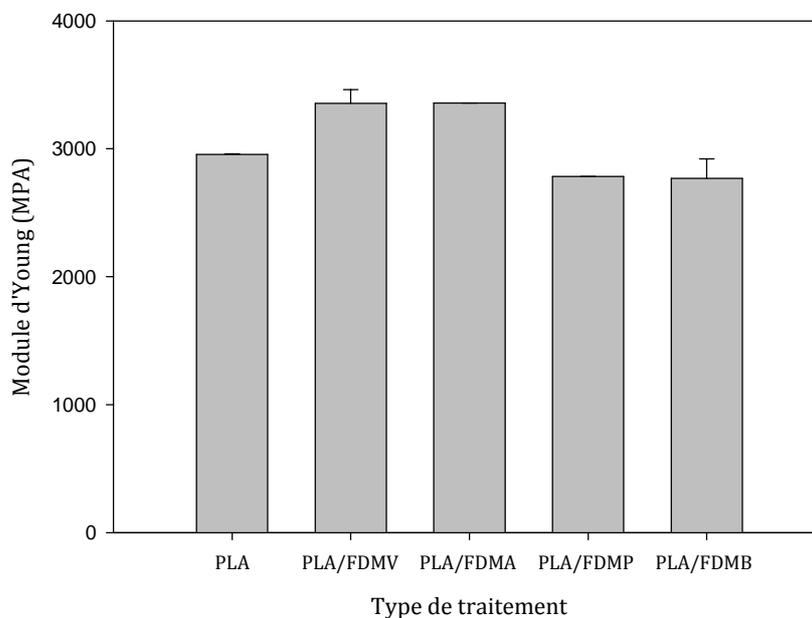


**Figure 4.8.** Evolution de la contrainte à la rupture des composites à base de fibre de bois brute et traitée.

#### 4.3.5.2. Module d'Young

L'évolution du module d'Young des composites à base de fibre de bois brute et traitée est illustrée sur les histogrammes de la **figure 4.9**. On remarque que le module d'Young a augmenté après l'incorporation de la fibre de bois non traitée et la fibre traité par la soude. L'augmentation observée pour le traitement alcalin est expliquée par l'élimination de l'hémicellulose dans la fibre de

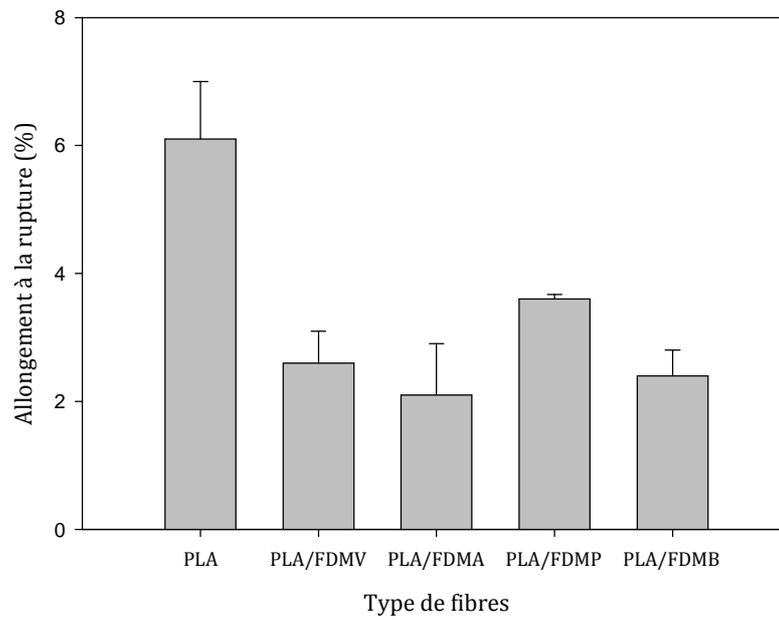
bois ce qui favorise l'augmentation de la cellulose. Par conséquent, la fibre contenant de la cellulose aura un module d'Young plus élevé [75]. Les traitements par la benzylation et les permanganates ont apportées une diminution du module d'Young par rapport au composite non traité ce qui a favorisé la ductilité du matériau.



**Figure 4.9.** Evolution du module d'Young des composites à base de fibre de bois brute et traitée.

#### 4.3.5.3. Allongement à la rupture

La **figure 4.10** représente l'évolution de l'allongement à la rupture des composites en fonction de la fibre de bois, l'ajout de la fibre de bois dans la matrice a tendance à diminuer l'allongement à la rupture des composites cela est du à la mauvaise dispersion du renfort dans la matrice [3,76]. On remarque que la fibre de bois traité par le chlorure de benzoyle n'a aucun effet sur l'allongement à la rupture de composite. Par contre, le traitement avec le permanganate, a apporté une large amélioration de cette propriété par rapport aux composites non traités qui peut être attribuée à l'amélioration de la dispersion de la fibre de bois dans la matrice PLA comme il est montré par l'analyse microscopique à balayage. Par ailleurs, le traitement par la soude a montré une diminution de l'allongement à la rupture qui est due au comportement fragile des fibres et la rigidité élevée du matériau [58].



**Figure 4.10.** Evolution de l'allongement à la rupture des composites à base de fibre de bois brute et traitée.

## CONCLUSION GENERALE

---

L'objectif général de ce travail est de mettre en évidence un matériau composite à base de PLA et de fibre de bois issue de déchets de menuiserie. La démarche expérimentale nous a permis d'évaluer le comportement physique, morphologique, thermique et mécanique d'un composite à 80% de PLA et 20% de fibre de bois.

Au cours de la caractérisation effectuée, la fibre de bois traitée par la soude, a montrée une diminution plus importante des groupements hydroxyles par rapport à la fibre traitée par (le chlorure de benzoyle et les permanganates). Les fibres de bois issues de déchets de menuiseries traitées par la soude et les permanganates ont montrées une bonne dispersion dans la matrice PLA, comparant avec la fibre traitée par le chlorure de benzoyle

Il est établi, que la fibre traitée par les différents traitements a provoqué une diminution de la stabilité thermique du composites PLA/FDM.

Les résultats ont révélés une augmentation de la rigidité pour le composite traité par la soude et une ductilité améliorée pour les composites traitées par le chlorure de benzoyle et les permanganates. Cette évaluation nous permettra donc le choix du matériau selon ces applications et le domaine d'utilisation.

---

## *Références Bibliographiques*

---

- [1] : **Mario Noel**, Elaboration d'un matériau composite innovant à base de bio-polymère acide lactique, thèse de doctorat, Université de Henri Poincaré-Nancy 1, 2008.
- [2] : **Vi Vi Do Thi** , Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, Université de Grenoble, p11-115, 2011.
- [3] : **Nacéra Chibani**, Récupération, recyclage et réutilisation des déchets lignocellulosiques dans les composites, thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2015.
- [4] : **Silao Esperance Senga Kiese**, Valorisation énergétique des déchets de bois traités par voies thermochimiques (pyrolyse et hydroliquéfaction) : Application aux bois traités aux sels de CCB (cuivre-chrome-bore), thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes, 2013.
- [5] : **Xavier Ghewy**, Commissariat général au développement durable - Service de l'observation et des statistiques, Bilan 2012 de la production de déchets en France, n°615, 2015.
- [6] : **Laurent Augier**, Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC / bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité, Institut national polytechnique de Toulouse, p10-160, 2007.
- [7] : **Jean-Marie Berthelot**, Matériaux composites comportement mécanique et analyse des structures, 4<sup>ème</sup> édition ,p1-63, Lavoisier, 2005.
- [8] : **Serge Étienne, David Laurent, Émilie Gaudry, Philippe Lagrange, Julian Ledieu, Jean Steinmetz**, Les matériaux de A à Z, p54-63, DUNOD, 2008.
- [9] : **Daniel Gay**, Matériaux composites, 5<sup>ème</sup> édition, p19-260, Lavoisier, 2005.
- [10] : **Laurent Gornet**, Généralités sur les matériaux composites, Ecole d'ingénieur, 2011.
- [11] : **Mohamed Ragoubi**, Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles / matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy I, 2010.

[12] : **Hubert Latappy**, Étude des COV issus de la dégradation thermique et oxydative de matériaux polymères, thèse de doctorat, Université Paris-sud, p12, 2014.

[13] : **Philippe Dubois, Delphine Rutot**, Les (bios) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?, Université de Mons-Hainaut, p67, 2004.

[14] : **Fouzia Jbilou, Pascal Degraeve, & Issam Sebti**, Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables, Université Claude Bernard Lyon 1, p3.

[15] : **Vincent Berthe**, Développement de mélanges à base de polylactide à durée de vie contrôlée. Etude des relations microstructure / propriétés / mise en œuvre, thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris, 2010.

[16] : **Lionel Sambha'A**, Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA : effet de la dégradation hydrothermale, thèse de doctorat, Université de haut Alsace, 2011.

[17] : **Nadir Mokrani**, Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane, mémoire de magister, Université de Boumerdes, p10, 2013.

[18] : Agence de l'Environnement et de Maitrise de l'Energie (ADEME), Matériaux polymères biodégradables et applications note de Synthèse II, 2006.

[19] : **Sandra Lefaux**, Biodégradation de films polymères à usage agricole caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bactéries active, thèse de doctorat, Université du Maine, 2005.

[20] : **Zoubida Saadi**, Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation- Etude de l'écotoxicité de ces polymères, thèse de doctorat, Université du Maine, 2008.

[21] : **Saliha Chaoui**, Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas.

[22] : **Mohammad-Bassem Bilal**, Etude des corrélations structure- propriétés tinctoriales des fibres d'acide polylactique, thèse de doctorat, Université de haut Alsace, 2010.

[23] : **Jean Mario Julien**, développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly (acide lactique), thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2011.

[24] : **Louis Berreur, Bertrand de Maillard, Stanislas Nösperger**, L'industrie française des matériaux composites, Nodal Consultants, p17, 2002.

[25] : **Frank Michaud**, Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : aptitude au postformage, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2003.

[26] : **Andrea Stanojlovic-Davidovic**, Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles : Application à l'emballage alimentaire, thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 2006.

[27] : **Fadel Ahlem**, Influence des diverses modifications du Genêt d'Espagne sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques de composites à matrice thermoplastique, mémoire de magister, Université de Sétif 1, 2014.

[28] : **Salim Kennouche**, Détermination de la résistance à la propagation de fissures d'essences de bois Algériens, mémoire de magister, Université de M'Hamed Bougara, 2010.

[29] : **Mustapha El Ajjouri**, Etude de la composition chimique et de l'efficacité des huiles essentielles de quelques espèces du genre *Thymus* dans la préservation du bois contre les champignons lignivores, thèse de doctorat, Université de Mohammed V-Agdal, 2013.

[30] : **Clément Celhay**, Fractionnement de coproduits de pin maritime (*Pinus pinaster*) et de peuplier (*Populus tremula*) pour l'obtention d'extraits polyphénoliques à activité antioxydante : procédé d'extraction aqueuse en extracteur bi-vis et étude des conditions subcritiques, L'institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2013.

[31] : **Pascal Boustingorry**, Elaboration d'un matériau composite à matrice gypse et renfort bois fragmenté - Amélioration de la résistance au vissage de produits préfabriqués en gypse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2002.

[32] : Kahrs France S.A.R.L, Qu'est-ce que le bois ? 2008.

[33] : **Kamal Iyach**, Développement de nouveaux produits de traitement du bois basés sur l'utilisation de polycarbonates cycliques dérivés du glycérol, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I, 2010.

[34] : **Mounir Chaouch**, Effet de l'intensité du traitement sur la composition élémentaire et la durabilité du bois traité thermiquement : développement d'un marqueur de prédiction de la résistance aux champignons basidiomycètes, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, p 23, 2011.

[35] : **Alice Gueudet**, État de l'art sur la production de molécules chimiques issues du bois en France, Agence de l'Environnement et de Maitrise de l'Energie (ADEME), 2015.

[36] : **Floran Pierre**, Traitement thermique du bois en vue de sa valorisation énergétique : effet de l'intensité de traitement sur la composition chimique, les propriétés énergétiques et la résilience mécanique, thèse de doctorat, L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech), 2011.

[37] : **Timothée Nocquet**, Torrification du bois et de ces rendements en matières volatiles, Institut National polytechnique de Toulouse (INP Toulouse) , 2012.

[38] : **Maya Jacob John, Rajesh D. Anandjiwala**, Université Nelson Mandela Métropolitain Researchgate, 20461, p189, 2008.

[39] : **Olivier Pras**, Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs, thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.

[40]: **Elisabeth Windeisen, Gerd Wegener**, WOOD, Technische Universitat Munchen, p 310, 2009.

[41] : **Mustapha Malha**, mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites : polymère thermoplastique renforcé par des fibres de doum, thèse de doctorat, Université Mohammed – V Agdal, 2013.

[42] : **El Hadji Babacar Ly**, Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008.

[43]: **Himadri Das, Dipul Kalita**, Recent Development of Fiber Reinforced Composite Materials, journal Researchgate, vol , p 456-463, 2014.

[44]: **Mohammad Farsi**, Thermoplastic Matrix Reinforced with Natural Fibers: A Study on Interfacial Behavior, journal Itechopen , ISBN: 978-953-51-0297-7, In Tech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/some-critical-issues-for-injection-molding/thermoplasticmatrix-reinforced-with-natural-fibers-a-study-on-interfacial-behavior> p 242-246, 2012.

[45] : **M. K. Gupta, R. K. Srivastava, Himanshu Bisaria**, Potential of Jute Fibre Reinforced Polymer Composites: A Review, International Journal of Fiber and Textile Research ,Vol, p33, 2015.

[46]: **Srinivasa Venkateshappa Chikkol**, natural areca fiber: surface modification and spectral studies, Journal of Advances in Chemistry, Vol 10, p3270-3271, 2014.

[47] : **Adjaoud Siham et Benadjaoud Lina** , Elaboration et caractérisation des matériaux composites à base de polychlorure de vinyle chargé du résidu de la mouture des céréales, mémoire de fin d'étude, Université de Bejaia, p23, 2011.

[48] : Fiche technique Sapin, Terminal bois 19.

[49] : **Adil Sbiai**, Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier et de l'oxydation au tempo sur les fibres, thèse de doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, p77, 2011.

[50] : **Manel Hadadi**, Propriétés de transport des matériaux hétérogènes à renfort naturel : Approche expérimental et modélisation numérique, thèse de doctorat, Université Hadj Lakhdar de Batna, p51, 2015.

[51] : **Samira Nedjma**, Effet de la modification chimique des déchets lignocellulosiques sur les propriétés physico-chimiques des composites PVC/Papier journal, thèse de doctorat, Université de Bejaia, p95, 2014.

[52] : **Souad Djelalli**, Elaboration caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA, thèse de doctorat, Université de Setif 1, p50, 2014.

- [53] : **G. R. Filho, D. S. Monteiro, C. da Silva Meireles, R. M. Nascimento de Assuncao, D. A. Cerqueira, H. S. Barud, S. J. L. Ribeiro, Y. Messadeq**, « Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper », *Carbohydrate Polymers*, Vol 73, p74-82 ,2008.
- [54]:**A. Bessadok, S. Roudesli , S. Marais , N. Follain , L. Lebrun**, « Alfa fibres for unsaturated polyester composites reinforcement: Effects of chemical treatments on mechanical and permeation properties », *Composites: Part A*, Vol 40, p184-195,2009.
- [55] :**A. R. Bertoti, S. Luporini, M. C. A. Esperidião**, Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers, *Carbohydrate Polymers*, Vol 77, 20-24 ,2009.
- [56] : **R. M. Leão, S. M. Luz, J. A. Araujo, A. S. Moura, A. L. Christoforo**, Statistical analysis and mechanical behavior for polypropylene composites reinforced with benzoylated sugarcane fibers, *journal of bioprocessing et biotechniques*, vol 6, p269 , 2016.
- [57] :**Anita Grozdanov, Aleksandra Buzarovska, Maurizio Avella, Magdalena Prendjova, Gennaro Gentile and Maria E. Errico**, Application of non-woven preforms based on natural fibres as reinforcement in eco-composites, *journal* , Vol Contract No. 05-460-1 , 2006-2009.
- [58] :**Elkhaoulani, F.Z. Arrakhiz, K. Benmoussa, R. Bouhfid, A. Qaiss**, Mechanical and thermal properties of polymer composite based on natural fibers : Moroccan hemp fibers/polypropylene, *Journal homepage*, vol 43 , p6, 2013.
- [59] :**Samira Nedjma, Hocine Djidjelli, Amar Boukerrou, Djafer Benachour, Nacera Chibani** , Deinked and Acetylated Fiber of Newspapers, *Journal of applied polymer science*, Vol 10.1002/app.38048, 2013.
- [60] :**Norhairna Binti Baharulrazi**, Mechanical properties of benzoylated oil palm empty fruit bunch short fiber reinforced poly (vinyl chloride) composites, *Journal of Polymer-Plastics Technology and Engineering* , Vol 47, 2008.
- [61]: **Hongchang Han**, Study of Agro-composite Hemp/Polypropylene : Treatment of Fibers, Morphological and Mechanical Characterization, Université de Technologie de Troyes, thèse de doctorat, p37, 2015.

- [62] :**Monica Ardanuy, Marcelo Antunes, José Ignacio Velasco**, Vegetable fibres from agricultural residues as thermo-mechanical reinforcement in recycled polypropylene-based green foams, journal homepage, Vol 32, p258, 2011.
- [63] : **Shiraishi, N., Matsunaga, T., Yokota, T.** J. Appl. Polym. Sci.1979, 24, 2347.
- [64] :**Vijay K. Kaushik, Anil Kumar, Susheel Kalia**, Effect of Mercerization and Benzoyl Peroxide Treatment on Morphology, Thermal Stability and Crystallinity of Sisal Fibers, International Journal of Textile Science, Vol 1, p104-105, 2012.
- [65]:**Lope G Tabil**, Pre-treatment of Flax Fibers for use in Rotationally Molded Biocomposites, journal of researchgate, journal of reinforced plastics and composites ,Vol 26, p53, 2007.
- [66]: **P.J. Herrera-Franco, A. Valadez-Gonzalez**, A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites, journal of Composites Part B: Engineering, Vol 36, p600, 2005.
- [67] :**A. Arbelaiz, G. Cantero, B. Fernandez, I. Mondragon**, Flax Fiber Surface Modifications : Effects on Fiber Physico Mechanical and Flax/Polypropylene Interface Properties, journal of polymer composites, Vol 26 , p 330, 2005.
- [68]:**M. D. H. Beg, A. A. Mamun, A. K. Bledzki, and Q. T. H. Shubhra, A. K. M. Moshikul Alam, M. F. Mina**, Thermo-Mechanical and Morphological Properties of Short Natural Fiber Reinforced Poly (Lactic Acid) Biocomposite : Effect of Fiber Treatment, journal of fibers and polymers ,Vol 15, p1306, 2014.
- [69]:**A. A. Salisu, M. Y. Yakasai, K. M. Aujara**, Physico-Mechanical Properties of Chemically Modified Sisal Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering , Vol 3, p 86, 2016.
- [70]: **Ismail Ghasemi, Mohammad Farsi**, Interfacial Behaviour of Wood Plastic Composite: Effect of Chemical Treatment on Wood Fibres, Iranian Polymer Journal, p815-816, 2010.
- [71]: **Yu Dong, Arvinder Ghataura , Hitoshi Takagi , Hazim J. Haroosh , Antonio N. Nakagaito, Kin-Tak Lau** , Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres : Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties, journal composites , Vol 63, p0-82 , 2014.

[72]: **Gil-Castell , J.D. Badia , T. Kittikorn, E. Stromberg , M. Ek , S. Karlsson A. Ribes-Greus,** Rice and Einkorn wheat husks reinforced poly (lactic acid) (PLA) biocomposites: Effects of alkaline and silane surface treatments of husks, journal polymer degradation and stability, Vol 1, p23-124, 2014 .

[73]: **Amen-Chen C., Pakdel H., Roy C.,** Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review, Bioresource Technology, Vol 79, p277-299 2001.

[74] : **Zabihzadeh S. M., Ebrahimi G., Enayati A. A.,** Effect of Compatibilizer on Mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Chemimechanical Pulp-reinforced PP Composites, Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol 24, p221-231 , 2010.

[75]: **Mingzhu pan, S. Y. Zhang, and dingguo zhou,** Preparation and Properties of Wheat Straw Fiber-polypropylene Composites. Part ii. Investigation of Surface Treatments on the Thermo-mechanical and Rheological Properties of the Composites, journal of composites marerial, Vol 44, p1065, 2010.

[76] : **Mariama Beztout,** Etude de l'effet du traitement chimique de la cellulose sur les propriétés physico-mécanique des composites PVC/Cellulose, mémoire de magister, université de Bejaia, p70-75, 2010.