

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA BEJAIA
FACULTE DE LA TECHNOLOGIE**

MEMOIRE

Présenté par
M^{me} IHEMOUCHENE née BENMERAD Chadia

En vue de l'obtention du diplôme de
MAGISTER

En Génie des Procédés
Option : **Génie des Polymères**

Sur le thème

**EFFET DU TRAITEMENT DE SURFACE SUR
LES PROPRIETES PHYSICO-MECANQUES ET
THERMIQUES DES COMPOSITES
POLYETHYLENE HAUTE DENSITE / FARINE
DE GRIGNON D'OLIVE**

Soutenu le : / 06 / 2009 devant le jury composé de :

Président : M. KACI, Professeur à l'Université A. Mira de Bejaia.

Examineurs: A. BOUKERROU, Maitre de conférences à l'Université A. Mira de Bejaia.

A/H. MERZOUGUI, Maitre de conférences à l'Université Ferhat Abbas de
Sétif.

Rapporteur: H. DJIDJELLI, Professeur à l'Université A. Mira de Bejaia.

2008/2009

Remerciements

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire des matériaux organiques de l'université A/ Mira de Bejaia sous la direction du Pr. Hocine DJIDJLELLI que je remercie infiniment pour avoir dirigé ce travail, et tout particulièrement pour la confiance qu'il m'a accordée et la qualité d'accueil qu'il m'a réservée au sein de son équipe. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité et son soutien tout au long de ce travail.

Je remercie également Mr A. BOUKERROU, pour ses précieux conseils et sa disponibilité.

Je remercie tous les membres du jury qui ont examiné ce travail avec bienveillance : Monsieur M. KACI pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Messieurs A.BOUKERROU et A/H MERZOUGUI qui ont très aimablement accepté de faire partie du jury en qualité d'examineurs.

Ce travail, a demandé de nombreuses collaborations, toutes très fructueuses, qui ont su le transformer en travail d'équipe. Je tiens donc à citer toutes les personnes qui ont contribué à cette étude afin de leur témoigner ma profonde reconnaissance.

- Mr HIRRADA, ainsi que tout le personnel du laboratoire de l'unité CALPLAST de Sétif, en particulier Mustapha
- M^{me} HAMADOUCHE ainsi que tout le personnel du laboratoire de l'unité de CABEL d'Alger, en particulier ami Ali
- Mr Y.ALOUCHE technicienne du laboratoire de l'unité CATEL d'Alger.
- M^{elle} N. BELAMERI, technicienne du laboratoire ALL PLAST d'Akbou.
- Mr YAHYA technicienne du laboratoire de l'université de Jijel.

Je tiens aussi à remercier tous les membres et techniciens du laboratoire de génie des procédés de l'université de Bejaia. Je pense en particulier à Mr M. MAMASSE, M^{me} F. BRADAI, M^{me} BENAMOUR, Hassen et Nassima pour leur disponibilité et leur aide précieuse. Je n'oublierai pas la sympathie et le soutien de toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces deux années en particulier mes amis thésards. Je pense en particulier à S.KRIM, N.DJERROUD.

Enfin, parce qu'il n'y a pas que la science dans la vie, je remercie aussi, mon mari toujours présent.

Dédicaces

Avec ma profonde reconnaissance et grand amour, le dédie ce mémoire à :

- ✓ La mémoire de mon cher père, qui nous a quittés il y a un an. Ta sagesse, ta grandeur d'âme, ton honnêteté, ton intégrité, ta compassion légendaire et ta gentillesse sont gravées à jamais dans nos mémoires. Que ton repos soit aussi doux que ton cœur et que le paradis soit ton éternel récompense.
- ✓ Ma tendre mère, pour tout son amour et son affection
- ✓ Mon mari, pour sa gentillesse et son soutien inconditionnels et précieux. A ma petite fille adorable DANIA.
- ✓ Mon petit frère MOUMEN, que j'espère sera bientôt parmi nous
- ✓ Mes frères et sœurs
- ✓ Mes beaux frères et mes belles sœurs
- ✓ Mes neveux et mes nièces
- ✓ Ma belle famille
- ✓ Toutes la famille BENMERAD, IHAMOUCHEM et tous mes amis (es) que je remercie infiniment.

Liste des abréviations

WPC: Wood Plastic composite

GD : Grande diffusion FGOTS

HP : Haute performance

TP: Thermoplastique

TD: Thermodurcissable

PE: Polyéthylène.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

PEBD : Polyéthylène basse densité

PP : Polypropylène

PVC : Polychlorure de vinyle

GO: Grignons d'olive

FGO: Farine de grignon d'olive

AM: L'anhydride maléique.

PP-g-MA : Polypropylène greffé sur l'AM.

PE-g-MA : Polyéthylène greffé sur l'AM

ATG : Analyse thermogravimétrique.

DTG : Dérivée de la thermogravimétrie

IRTF : Spectroscopie de l'infrarouge de transformation de Fourier.

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscope électronique à balayage

Tg : Température de transition vitreuse

PBO : Peroxyde de benzoyle.

FGONT : Farine du grignon d'olive non traitée

FGOTS : Farine du grignon d'olive traitée avec les silanes

FGOT PE-g-MA : Farine du grignon d'olive traitée avec le PE-g-MA

TMC : Taux de matières cellulosiques

TMM : Taux de matières minérales.

Th : Taux d'humidité

MS : Matière sèche.

MO : Matière organique.

MG : Matière grasse

TG : Taux de greffage



Liste des tableaux

Tableau 1 : Les principales propriétés du polyéthylène haute densité.

Tableau 2 : La teneur en cellulose de quelques espèces végétales

Tableau 3 : Les principaux pays producteurs de l'huile d'olive 1998-1999

Tableau 4: Caractéristiques de PEHD

Tableau 5 : Caractéristiques de L'anhydride maléique

Tableau 6 : Caractéristiques du vinyl-triacétoxy silane.

Tableau 7 : Caractéristiques de Peroxyde de benzoyle.

Tableau 8: Caractéristiques de l'acétone.

Tableau 9 : Caractéristiques du xylène

Tableau 10 : Les compositions massiques des différentes formulations de PE/GO

Tableau 11 : La composition chimique de la farine du grignon d'olive.

Tableau 12 : Les bandes d'absorption enregistrées pour la fibre cellulosique

Tableau 13 : Comportement thermique de la farine de grignon d'olive non traitée et traitée
avec vinyl-triacétoxy-silane

Tableau 14 : Résultats du taux de greffage obtenus par titrage chimique

Tableau 15 : Valeurs du taux de cristallinité des différentes formulations

Tableau 16 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents échantillons



Liste des schémas

Schéma 1 : Mécanisme de la polymérisation de l'éthylène

Schéma 2 : Structure d'un catalyseur de type « Ziegler- Natta ».

Schéma 3 : Synthèse d'un polyéthylène selon le procédé « Ziegler- Natta ».

Schéma 4 : Synthèse d'un polyéthylène selon le procédé de PHILLIPS

Schéma 5: Structure chimique de la cellulose.

Schéma 6 : Structure chimique de l'hémicellulose.

Schéma 7: Structure chimique de la lignine.

Schéma 8 : Formation d'un uréthane par réaction cellulose-isocyanate

Schéma 9 : Réaction d'estérification entre l'anhydride maléique et les fibres cellulosiques

Schéma 10 : Modification chimique des fibres cellulosiques par l'acide acrylique

Schéma 11 : Modification chimique des fibres cellulosiques par une triazine

Schéma 12 : Mode d'action d'un agent compatibilisant PE-g-MA sur les fibres cellulosiques

Schéma 13: Mode d'action des silanes sur les fibres lignocellulosiques

Schéma 14 : Traitement alcalin des fibres cellulosiques

Schéma 15 : Structure chimique de vinyl-triacétoxy silane

Schéma 16: Réaction d'hydrolyse et de condensation des silanes avec une fibre cellulosique

Schéma 17 : Greffage de l'anhydride maléique sur le polyéthylène

Liste des figures

Figure 1: Répartition des composites par domaines d'application (Mars 2007)

Figure 2 : Répartition des composites par pays (année 2000)

Figure 3 : Production mondiale des polyéthylènes (Mars 2000)

Figure 4: Production mondiale des fibres végétales

Figure 5 : Photo du montage de synthèse de PE-g-MA.

Figure 6 : Photo du montage de la modification de FGO par les silanes

Figure 7: Photo de la préparation des films de composites par calandrage.

Figure 8 : Photo de la presse utilisée pour la préparation des plaques

Figure 9 : Photo du densimètre utilisé

Figure 10 : Photo d'un fluidimètre

Figure 11: Courbe théorique contrainte déformation des matériaux polymères

Figure 12 : Photo de la machine de traction utilisée

Figure 13 : Photo du duromètre utilisé

Figure 14 : Spectres IRTF de la FGO traitée et non traitée

Figure 15: Thermogrammes ATG de la farine du grignon d'olive traitée et non traitée.

Figure 16 : Thermogrammes DTG de la farine du grignon d'olive traitée et non traitée

Figure 17 : Spectre DRX de la FGO non traité et traité avec le Vinyl-triacétoxy-silane.

Figure 18: Photos illustrant le test de mouillabilité

Figure 19: Spectre IRTF du PEHD et du PE-g-MA.

Figure 20: Thermogrammes TG du PEHD et du PE-g-MA

Figure 21: Thermogrammes DTG du PEHD et du PE-g-MA

Figure 22 : Spectre DRX des composites PE/GO en fonction du taux de farine non traitée

Figure 23 : Spectre DRX des composites PE/GO traités et non traités avec 10% de charge

Figure 24 : Spectre DRX des composites PE/GO traités et non traités avec 20% de charge

Figure 25 : Spectre DRX des composites PE/GO traités et non traités avec 30% de charge

Figure 26 : Evolution du taux de cristallinité des composites en fonction du taux de la farine non traitée et traitée

Figure 27: Variation de la densité des composites PE/GO en fonction du taux de farine traitée et non traitée

Figure 28: Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PE/GONT en fonction du temps

Figure 29 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites traités et non traités avec 10% de charge en fonction du temps

Figure 30 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites traités et non traités avec 20% de charge en fonction du temps

Figure 31 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites traités et non traités avec 30% de charge en fonction du temps

Figure 32: Variation de l'indice de fluidité (a) et du taux de cristallinité(b) des composites en fonction du taux de farine de grignon d'olive non traitée

Figure 33: Variation de l'indice de fluidité (a) et du taux de cristallinité(b) des composites en fonction du taux de farine de grignon d'olive traitée avec le vinyl-triacétoxy-silane

Figure 34: Variation de l'indice de fluidité (a) et du taux de cristallinité(b) des composites élaborés avec 5% en PE-g-MA en fonction du taux de farine de grignon d'olive non traitée

Figure 35 : Evolution de la résistance à la traction des composites PE/GO en fonction du taux de farine traitée et non traitée

Figure 36: Evolution de l'allongement à la rupture des composites PE/GO en fonction du taux de farine traitée et non traitée

Figure 37 : Evolution du Module de Young des composites PE/GO en fonction du taux de farine traitée et non traitée

Figure 38 : Variation de la résistance au choc des composites PE/GO en fonction du taux de farine non traitée

Figure 39 : Variation de la résistance au choc des composites PE/GO en fonction du taux de farine traitées et non traitée

Figure 40 : Variation de la dureté des composites PE/GO en fonction du taux de la farine de grignon d'olive traitée et non traitée.

Figure 41 : Thermogrammes TG et DTG de la matrice polyéthylène

Figure 42 : Thermogrammes TG des composites non traités

Figure 43 : Thermogrammes DTG des composites non traités

Figure 43 a : Thermogrammes DTG des composites non traités sur l'intervalle 0-350°C

Figure 43 b : Thermogrammes DTG des composites non traités sur l'intervalle 350-550°C

Figure 44 : Thermogrammes TG des composites non traités et traités de formulation F10

Figure 45 : Thermogrammes TG des composites non traités et traités de formulation F20

Figure 46 : Thermogrammes TG des composites non traités et traités de formulation F30

Figure 47 : Thermogrammes DTG des composites non traités et traités de formulation F10

Figure 48 : Thermogrammes DTG des composites non traités et traités de formulation F20

Figure 49 : Thermogrammes DTG des composites non traités et traités de formulation F30

Figure 50 : Images du microscope électronique à balayage des composites a) non traités b) traités avec le vinyl-triacétoxy-silane, c) préparés avec le PE-g-MA.



Sommaire

Sommaire

Page

Liste des abréviations.....	i
Liste des tableaux.....	ii
Liste des schémas	iii
Liste des figures	x
Introduction générale.....	1

Chapitre I. Matériaux Composite

I.1. Historique	4
I.2. Situation économique.....	4
I.3. C'est quoi un composite ?	6
I.3.1. La matrice	7
I.3.1.1. Les thermodurcissables.....	7
I.3.1.2. Les thermoplastiques	7
I.3.1.2.1. Le polyéthylène (PE).....	7
I.3.2. Les renforts	13
I.3.2.1. Les fibres naturelles	13
I.3.2.2. Structure anatomique des fibres lignocellulosiques	15
I.3.2.2.1. Cellulose	15
I.3.2.2.2. Hémicellulose	16
I.3.2.2.3. Lignine	16
I.3.2.3. Grignon d'olive	17
I.4. Adhésion interfaciale	19
I.4.1. Notion d'adhésion	19
I.4.2. Interface d'un matériau composite.....	19
I.4.3. Modification d'interface	20
I.4.3.1. Modifications physiques.....	20
I.4.3.2. Modifications chimiques	20
I.4.3.2.1. L'imprégnation des fibres.....	21
I.4.3.2.2. Les couplages chimiques	21

Chapitre II. Rappels bibliographiques

Rappels bibliographiques.....	29
-------------------------------	----

Chapitre III. Matériaux utilisés et techniques expérimentales

III.1. Matériaux utilisés.....	39
III.1.1. Le polyéthylène haute densité.....	39
III.1.2. L'anhydride maléique	39
III.1.3. Le vinyl-triacétoxy silane	39
III.1.4. Le Peroxyde de benzoyle	40
III.1.5. L'acétone	40
III.1.6. Le xylène.....	41
III.1.7. La farine du grignon d'olive	41
III.1.8. Caractérisation de la farine de grignon d'olive	42
III.1.8.1. Détermination de la matière sèche.....	42
III.1.8.2. Détermination des cendres ou matière minérale.....	42
III.1.8.3. Détermination de la matière grasse.....	43
III.1.9. Dosage de la farine de grignons d'olive (Neutral Detergent Fiber) (NDF) et (Acid Detergent Fiber) (ADF) par la méthode de VAN SOEST.....	43
III.1.9.1. Détermination du NDF.....	43
III.1.9.2. Détermination du taux de lignocellulose (ADF).....	43
III.1.9.3. Détermination du taux de cellulose.....	45
III.1.9.4. Détermination du taux de lignine.....	45
III.1.9.5. Détermination du taux de l'hémicellulose.....	45
III.2. Techniques expérimentales.....	46
III.2.1. Synthèse de PE-g-AM en solution	46
III.2.2. Modification chimique de la FGO avec le vinyl-triacétoxy-silane.....	47
III.2.3. Préparation des composites PE/FGO.....	48
III.2.3.1. Formulations.....	48
III.2.3.2. Calandrage	48
III.2.3.3. Moulage par compression	49

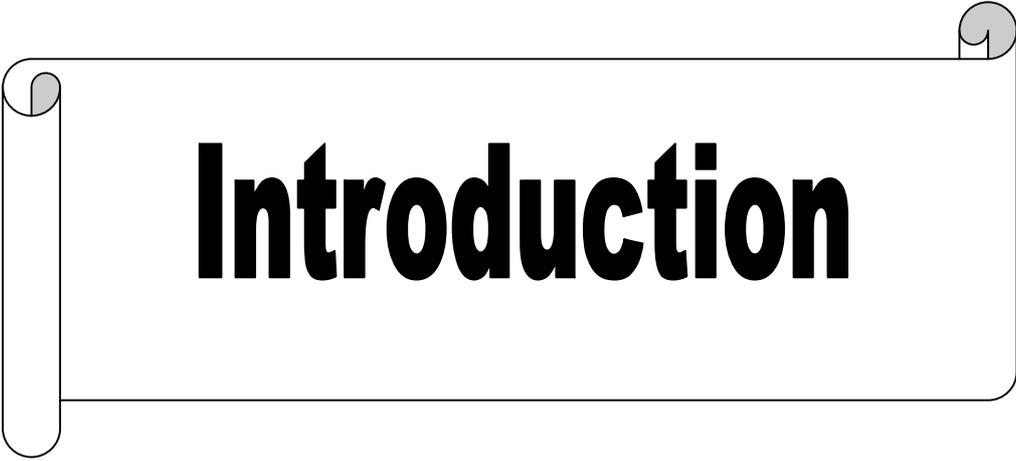
Chapitre IV. Techniques de caractérisation

IV.1. La spectroscopie IRTF	50
IV.2. Test de mouillabilité.....	50
IV.3. Le titrage chimique	51
IV.4. La diffraction aux rayons X (DRX).....	51
IV.5. Caractérisation physique	52
IV.5.1. Détermination de la densité	52
IV.5.2. Test d'absorption d'eau	52
IV.6. Indice de fluidité.	53
IV.7. Tests mécaniques	53
IV.7.1. Test de traction	53
IV.7.2. Test de choc	55
IV.7.3. Test de dureté shore D	56
IV.8. Analyse thermogravimétrie « ATG/DTD ».....	56
IV.9. Le microscope électronique à balayage (MEB).....	56

Chapitre V. Résultats et interprétations

V.1. Caractérisation de la farine de grignon d'olive.....	57
V.1.1. Caractérisation chimique de la farine de grignon d'olive.....	57
V.2. Caractérisation de la farine de grignon d'olive traitée par le vinyl- triacétoxy-silane.....	58
V.1.2.1. L'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	58
V.1.2.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG)	61
V.1.2.3. La diffraction aux rayons X (DRX)	64
V.1.2.4. Le test de mouillabilité.....	65
V.3. Caractérisation de l'agent compatibilisant (PE-g-MA) synthétisé.	66
V.2.3.1. Titrage chimique	66
V.2.3.2. Analyse spectroscopique par infrarouges à transformée de Fourier	66
V.3.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	70
V.4. Caractérisation des composites	72
V.3.1. Caractérisation par la diffraction aux rayons X (DRX).....	72

V.3.2. Caractérisation physique	75
V.3.2.1. Test de densité	75
V.3.2.2. Test d'absorption d'eau	76
V.3.3. Caractérisation rhéologique (l'indice de fluidité (MFI))	80
V.3.4. Caractérisation mécanique.....	82
V.3.4.1. Test de traction.....	82
V.3.4.1.1. Evolution de la résistance à la traction.....	82
V.3.4.1.2. Evolution de l'allongement à la rupture	83
V.3.4.1.3. Evolution du module d'Young	84
V.3.4.2. Test de choc.....	85
V.3.4.3. Test de Dureté Shore D	87
V.3.5. Caractérisations thermiques.....	88
V.3.5.1. Comportement thermique de la matrice polyéthylène.....	88
V.3.5. 2. Comportement thermique des composites PE/GO.....	89
V.3.6. Analyse morphologique (MEB)	97
Conclusion	
Perspective.....	
Annexe.....	
Références bibliographies.....	



Introduction

Introduction

L'étude et la conception de matériaux composites suscitent depuis près d'un siècle un grand intérêt dans les domaines multiples et variés de la chimie moderne. Structures hétérogènes isotropes, ou anisotropes, ils présentent des performances souvent bien supérieures à celles des matériaux homogènes (propriétés chimiques, mécaniques, optiques, thermiques ou diélectriques) qui leur offrent des perspectives d'utilisation fort prometteuses[1]. Les composites trouvent leurs principales applications dans les transports automobiles, aériens (civil, militaire), maritime et ferroviaire, le bâtiment, le matériel médical, la construction civile, l'aérospatial ainsi que dans le sport et loisirs [2].

Pour des considérations de protection de l'environnement et de la santé publique, la substitution des charges minérales (le mica, le talc ou le CaCO_3) et les renforts synthétiques (fibres de verre, carbone,...) par des fibres végétales (comme le bois, le chanvre, le jute, le lin, l'Alfa, le kéraf,...) dans la conception des matériaux composites apparaît aujourd'hui comme une alternative forte intéressante et se fait de plus en plus courante, en raison de leur rigidité élevée, leurs faibles coût et densité, leur caractère écologique du fait qu'elles sont issues de ressource renouvelable et biodégradable[3]. Les fibres végétales semblent être un renfort idéal, à tel point qu'elles ont été introduites dans tous types de polymères : thermodurcissables (les polyesters insaturés, les résines époxydes, et les résines phénoliques), ou thermoplastiques (PET, PC, PE, PP et le PVC) [4].

Bien que les fibres végétales soient souvent présentées comme nouvelles et révolutionnaire, en revanche, certains inconvénients constituent un frein au niveau de leur développement industriel, à savoir: la stabilité thermique limitée, leurs propriétés non constantes qui dépendent des conditions climatiques et surtout leurs caractères hydrophiles responsables de l'absorption d'humidité par le biais des liaisons hydrogènes, provoquant ainsi le gonflement du matériau et par conséquent détérioration de ses propriétés. Sachant que l'interface est le lieu privilégié du transfert des contraintes entre la matrice et les différentes charges, cette interface est d'autant plus efficace en terme d'adhésion que le polymère est polaire, ce qui n'est pas le cas du polyéthylène. Car la nature chimique antagoniste du PE qui est non polaire et hydrophobe et de la charge qui est polaire et hydrophile qui interdit tout lien autre que lien mécanique entre ces matériaux. Compte tenu de cette incompatibilité et des problèmes qui en découlent, il est apparu

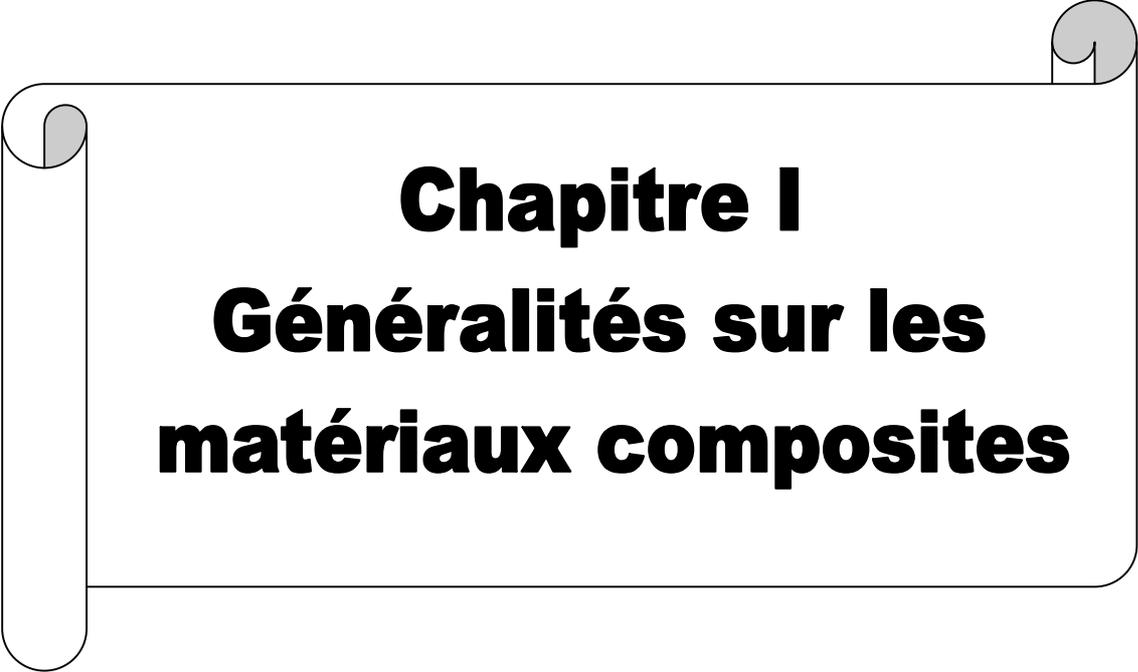
l'usage du traitement ou d'additifs. Des modifications chimiques ou physiques sont habituellement appliquées pour améliorer la stabilité dimensionnelle et l'adhésion interfacile. Comme l'estérification, le traitement aux silanes, la copolymérisation de greffe, l'utilisation des compatibilisants, le traitement au plasma, et le traitement avec d'autres produits chimiques [5]. Ces méthodes sont habituellement basées sur l'utilisation des réactifs, qui contiennent les groupes fonctionnels qui sont capables de réagir en formant des liaisons chimiques avec les groupes d'hydroxyle du matériau lignocellulosique.

La mise en valeur des ressources végétales produites par le sol Algérien apporte une alternative forte intéressante aux problèmes environnementaux et à l'épuisement probable, des ressources fossiles. Le grignon d'olive l'une de ces ressources naturelles, est un sous produit des rejets des différentes huileries. Chaque année, des milliers de tonnes de ce produit sont incinérés ou carrément rejetés dans la nature. C'est l'abondance de ce déchet qui a motivé le choix de la farine de grignon d'olive de Tala Hamza comme charge dans la fabrication des matériaux composites à matrice polyéthylène. Beaucoup de travaux de recherche sont consacrés aux composites PE /charges lignocellulosiques telles que la farine de bois [6, 7,8], mais ils sont rare ceux qui ont étudié les composites polymères chargés avec la farine de grignon d'olive. La bibliographie existante traite principalement l'utilisation du grignon d'olive comme combustible et comme alimentation de bétail [9].

Les objectifs assignés à notre travail consistent donc en première étape à élaborer deux types de matériaux composites. Le premier est un composite à matrice PE renforcée avec la farine de grignon d'olive modifiée chimiquement par le vinyl-triacétoxy-silane comme agent modifiant et le deuxième en utilisant le PE-g-MA comme agent compatibilisant. Les échantillons obtenus par calandrage et le moulage par compression, seront ensuite caractérisés par différentes techniques d'analyse à savoir les tests : mécaniques (traction, choc, dureté shore D), rhéologique (MFI), morphologique (MEB), physiques (densité, l'absorption d'eau), thermogravimétrique (ATG /DTG), une caractérisation structurale par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par la diffraction des rayons X.

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

Le premier chapitre sera consacré aux généralités sur les matériaux composites. Le deuxième chapitre consiste à présenter quelques rappels bibliographiques sur des travaux relatifs aux composites polymères /charges naturelles. Dans le deuxième chapitre nous présenterons les matériaux utilisés, les différents traitements chimiques de la FGO, et la préparation des composites PE /FGO. Le troisième chapitre portera sur les différentes techniques d'analyse. Le quatrième chapitre sera consacré à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus à partir des différents tests effectués.



Chapitre I
Généralités sur les
matériaux composites

Chapitre I. Matériaux composites

I.1. Historique

Les premiers composites se sont développés pendant le 19^{ème} siècle grâce à la création des résines et des fibres synthétiques. Ils ont fait leur apparition au cours de la *seconde guerre mondiale*. Leur histoire ne remonte pas à plus de cinquante ans et ils ont déjà accumulé plus d'une douzaine de procédés de mise en œuvre [10,11]. Les composites bois/plastiques (WPC : Wood Plastic Composite) sont composés de polymères thermoplastiques, et de fibres de bois dans des proportions plus ou moins grandes. Ce type de matériau tire profit de la densité relativement faible du bois, de son faible coût, de ses propriétés mécaniques ainsi que de sa capacité à être recyclé [12].

Cependant, le vrai coup d'envoi des WPC devra attendre 1983. C'est à ce moment que la compagnie American Woodstock, du Wisconsin, entreprend la première application industrielle. Il s'agit de l'extrusion de panneaux de polypropylène contenant environ 50% de farine de bois pour le domaine de l'automobile. La forte croissance de la production de WPC est également motivée par certains facteurs techniques et économiques grâce justement aux possibilités qu'ils offrent spécifiquement adapté aux performances demandées telles que légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté de formes et d'optimiser le rapport prix/performances [11].

I.2. Situation économique

Comparée aux 18 millions de tonnes de métaux ouvrées chaque années, l'industrie des composites n'est encore aujourd'hui qu'une petite industrie : elle ne représente que 300 à 350 milles tonnes de produits finis. L'industrie des matériaux composites a bénéficié d'une croissance régulière, soutenue en particulier par la diversité des applications. Les composites trouvent leurs principales applications dans les transports automobiles, aériens (civil, militaire), maritime et ferroviaire, le bâtiment, le matériel médical, la construction civile, l'aérospatial ainsi que dans le sport et loisirs [13, 11], comme le montre la figure 1.

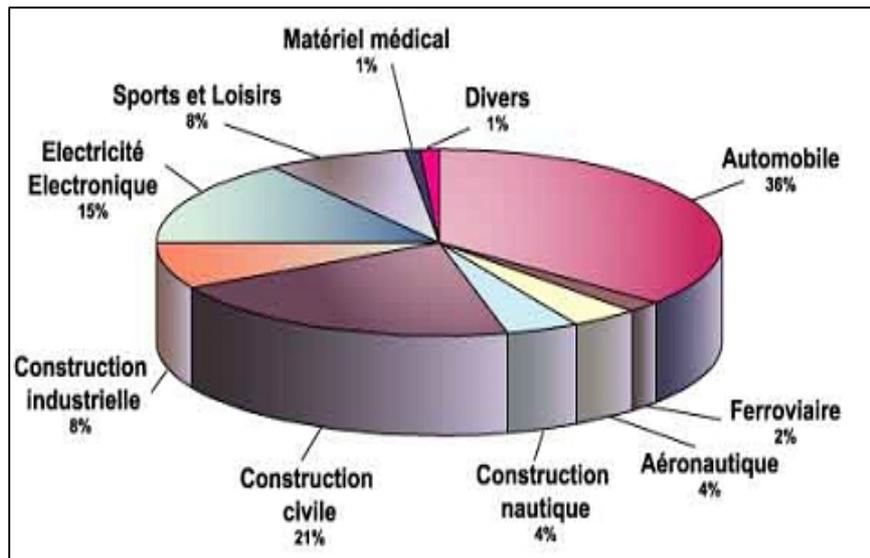


Figure 1: Répartition des composites par domaines d'application (Mars 2007) [7].

Le marché mondial des composites croît, en quantité de 5,7 % par an depuis 1994. En 2000, sept millions de tonnes ont été produites, dont plus de 95 % sont des composites de grande diffusion. Cette production atteint 10 millions de tonnes en 2006. C'est donc un secteur plein de promesses, en pleine évolution, encore loin d'avoir atteint sa maturité. Il revient à l'ensemble des acteurs de la filière de prendre en main son avenir et de relever les défis qui peuvent entraver son développement. L'absence de modélisation et de normalisation précise des matériaux composites peut constituer un frein pour l'optimisation du dimensionnement des pièces face aux matériaux traditionnels, dont les caractérisations font l'objet de normes internationales [11].

Le marché nord-américain est le plus important, il représente 47 % de la transformation mondiale des composites (3,4 Mt), il est suivi par l'Europe (28 %, soit 2 Mt) et l'Asie (23 %, soit 1,6 Mt). Avec 15 % de la production européenne, la production française des composites se situe derrière celle de l'Allemagne (28 %) et de l'Italie (18 %) voir figure 2.

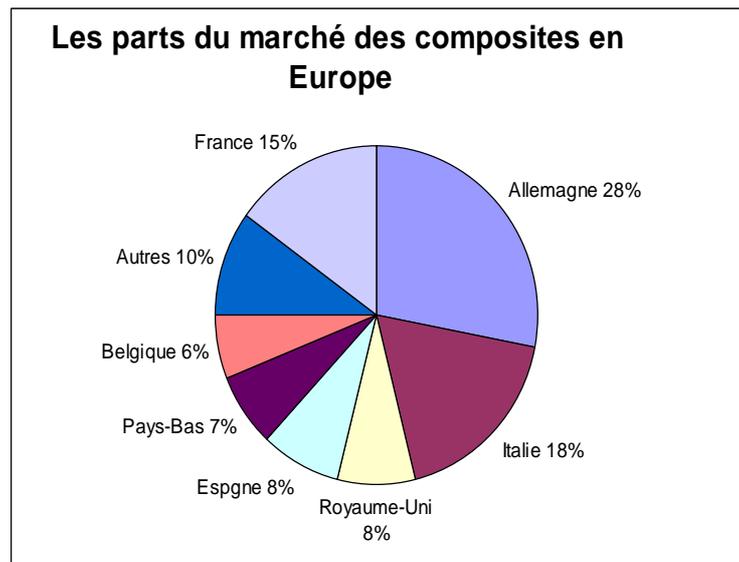


Figure 2 : Répartition des composites par pays (année 2000)

I.3. C'est quoi un composite ?

Un composite est par définition, une combinaison à l'échelle microscopique de deux ou plusieurs constituants à structures différentes, qui permet l'obtention d'un matériau composite dont les propriétés sont supérieures à celles de chacun pris individuellement. Constitué d'une ossature appelée renfort généralement sous forme filamentaire qui supporte les efforts mécaniques, et d'une protection appelée matrice, généralement une matrice polymère [14].

Suivant les caractéristiques de la matrice et des renforts, on distingue généralement deux grandes familles : les composites de grande diffusion (GD), peu onéreux, qui occupent une large part du marché et les composites à hautes performances (HP). Ces derniers, généralement renforcés de fibres continues de carbone ou d'aramide, sont réservés à des secteurs de forte valeur ajoutée : aéronautique, médical, sports et loisirs [15].

Les matériaux composites disposent d'atouts par rapport à des produits concurrents. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistances mécanique et chimique, liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la fatigue), mais aussi grâce à leurs propriétés chimiques (résistance à la corrosion). Ils renforcent également la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et aux feux. Ils offrent une meilleure isolation thermique et pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique [16, 17].

I.3.1. La matrice

La matrice a pour principale but de transmettre les efforts mécaniques au renfort, de répartir les contraintes, de lier les fibres de renforts et donner la forme désirée au produit final, comme elle sert de protection en protégeant la fibre contre des chocs, des produits chimiques, d'humidité, de la corrosion, des rayons solaires et des températures excessives....) [18].

Il existe trois grandes familles de matrices : les matrices polymères, métalliques et céramiques. Ces deux dernières sont très peu utilisées pour des raisons économiques et environnementales. Les matrices polymères quant à elles, sont divisées en deux classes : les thermodurcissables et les thermoplastiques.

I.3.1.1. Les thermodurcissables

Ils sont de structures réticulées, formant un réseau 3D, des liaisons covalentes assurant les pontages entre les chaînes et ayant des résistances mécaniques et thermiques plus élevées que celles des thermoplastiques, souvent fragiles. Ils sont infusibles, donc non recyclable. Ils sont rigides jusqu'à la température de décomposition. Les résines thermodurcissables les plus répandues sont les polyesters insaturés, les résines époxydes, et les résines phénoliques [19,15].

I.3.1.2. Les thermoplastiques

Ils sont caractérisés par une structure linéaire ou ramifiée, amorphe ou semi cristalline. Ils sont des matériaux généralement ductiles, recyclables, fusibles à haute température. Les principales résines thermoplastiques utilisées dans les composites sont : les polyéthylènes téréphtalates (PET), les polybutylènes téréphtalate (PBT), les polycarbonates (PC), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) [19,15].

Les propriétés de chaque polymère sont variables, qu'ils agissent de PP rigide ou souple, de PE haute densité, basse densité ou de PVC et par conséquent la matrice n'apporte pas les mêmes performances.

I.3.1.2.1. Le polyéthylène (PE)

Les polyéthylènes sont des polymères qui font partie de la famille des polyoléfinés et en particulier des thermoplastiques, qui ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoplasticité réversible. Ils sont issus de la polymérisation radicalaire de l'éthylène gazeux selon le mécanisme réactionnel illustré sur le schéma 1. Le PE est le premier

polymère produit au monde devant le PVC, on le retrouve dans la vie de tous les jours aussi bien dans les couches culottes que dans les sacs poubelle, les emballages ou les plastiques de protection destinés à l'agriculture. Il représente à lui seul plus de la moitié des emballages plastiques. En 2003, environ 70 000 tonnes de PE ont été utilisées dans l'industrie automobile. Il est à noter aussi que le PE est utilisé en tant que fibre [20].

Mécanisme de la polymérisation de l'éthylène

Etape d'amorçage



Etape de propagation



Etape de terminaison

Recombinaison



Dismutation

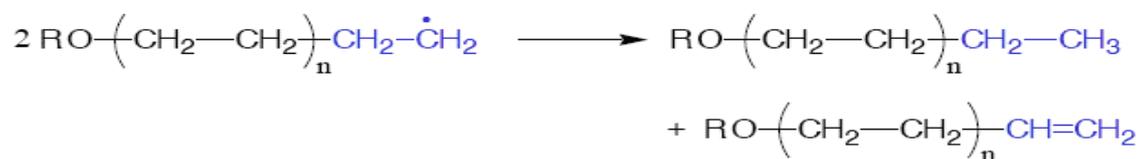


Schéma 1 : Mécanisme de la polymérisation de l'éthylène

En termes de production annuelle, le polyéthylène occupe la première place avec 45% de la production mondiale suivie du PP et du PVC, comme le montre la figure 3.

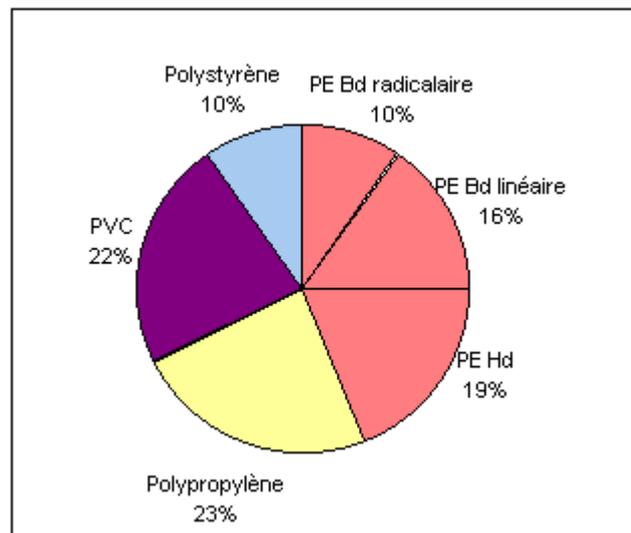


Figure 3 : Production mondiale des polyéthylènes (Mars 2000)

Selon le procédé technologique, plusieurs types de PE de propriétés physiques, et de structures différentes sont obtenus. Ils sont classés selon leur densité et sont obtenus par divers procédés.

- Le procédé à haute pression est historiquement le plus ancien (1930). Ce procédé de polymérisation en masse nécessite de comprimer l'éthylène gazeux à plus de 1000 bars et à une température de 150 à 300°C, en présence d'oxygène ou peroxyde organique, ce qui conduit à un PE comportant des ramifications (20 à 40 ramifications / 1000 carbone). Il est appelé Polyéthylène à basse densité (PEBD) et sa densité varie de 0,910 à 0,920 g / cm³ [21]
- Les procédés basse pression sont basés sur l'utilisation de catalyseurs et nécessitent des pressions faibles < 50 bars ce qui permet d'obtenir un PE plus cristallin que le PEBD (1 à 5 ramifications / 1000 carbones). Il est appelé polyéthylène haute densité (PEHD) et sa densité varie de 0,940 à 0,960 g / cm³ [21].

a- Polyéthylène à haute densité

Le Polyéthylène haute densité est un polymère thermoplastique de grande diffusion il se présente généralement sous forme de granulés cylindriques. A l'état pur ces granulés sont incolores. Sa structure chimique est : $-\text{CH}_2- (\text{CH}_2)_n- \text{CH}_2-$

Les premières unités de production datent du milieu des années cinquante, la première fut construite en 1955 par la société PHILLIPS au Texas, ce fut ensuite HAECHST qui démarra la première unité selon le procédé ZIEGLER en 1956 [22].

Le procédé ZIEGLER NATTA

Les catalyseurs « Ziegler- Natta » sont constitués d'un composé halogéné d'un métal de transition des groupes IV ou V ([titane](#), vanadium...) et d'un composé alkyle comme le montre le schéma 2. Leur productivité est supérieure à 30 kg de polymère par gramme de catalyseur. Ils sont généralement déposés sur des supports solides cristallins ([alumine](#), [silice](#)...).

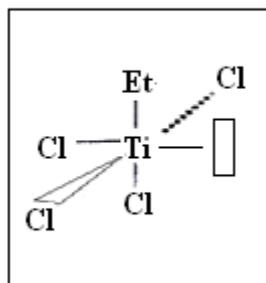


Schéma 2 : Structure d'un catalyseur de type « Ziegler- Natta ».

Le site actif de cette polymérisation comprend un atome de titane complexé à 4 atomes de chlore et un groupe alkyle dans une configuration octaédrique, avec un site vacant. Ce dernier permet à une molécule d'éthylène de complexer l'atome de titane. Dans l'étape suivante la molécule d'éthylène s'insère entre le métal et le groupe alkyle, créant un nouveau site vacant et permettant la répétition de l'opération qui conduit à une chaîne de PE [23]. Le mécanisme détaillé est représenté sur le schéma 3:

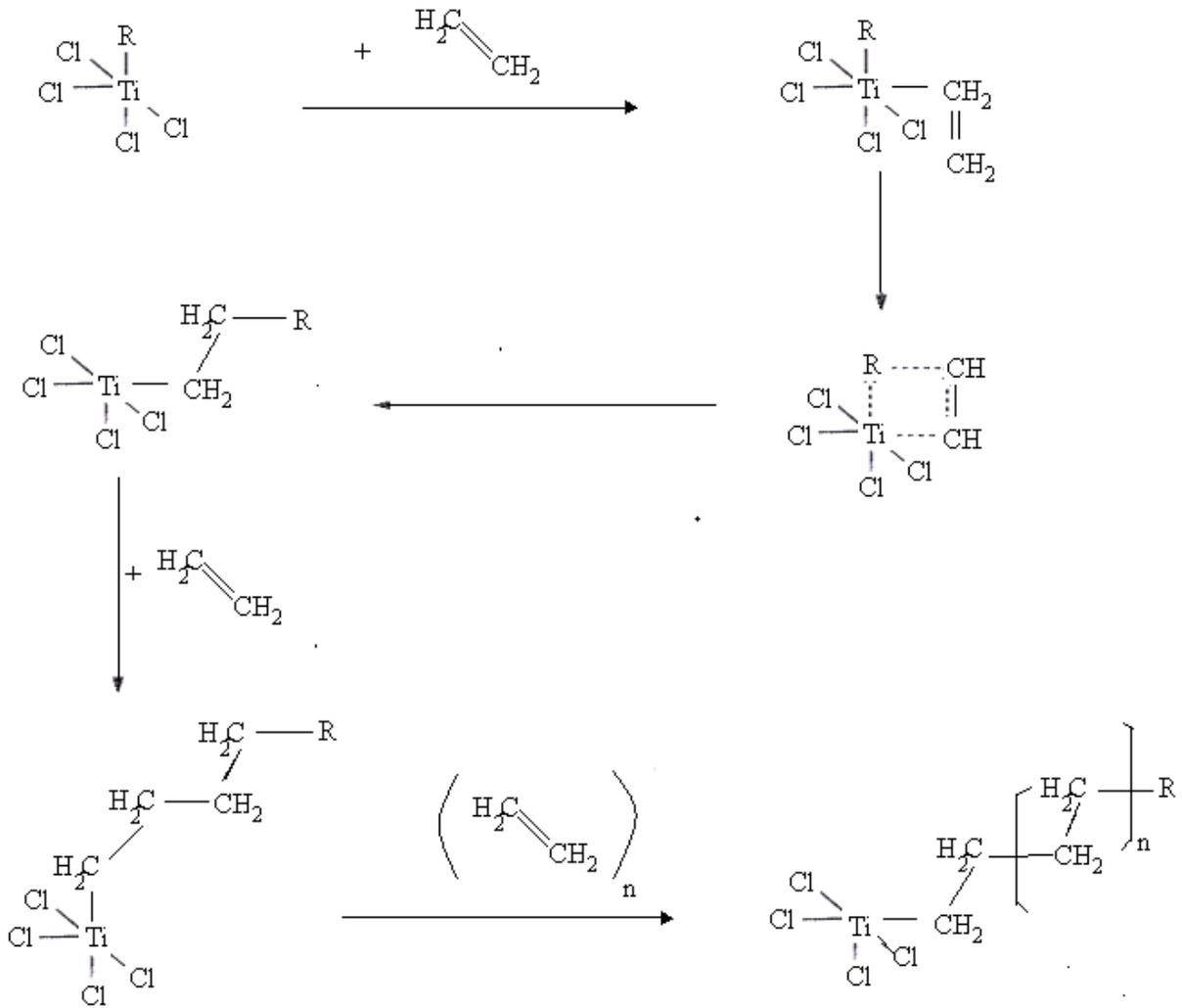
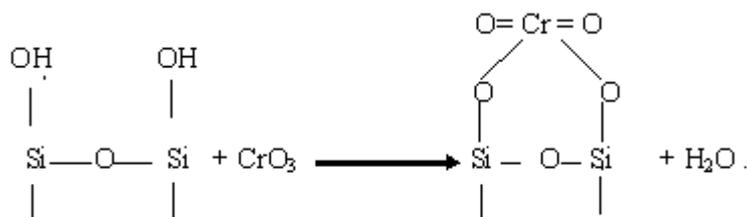


Schéma 3 : Synthèse d'un polyéthylène selon le procédé « Ziegler- Natta ».

Le procédé PHILLIPS

Ce procédé est basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexa valent (CrO₃) sur un support de silice ou d'alumine, le mécanisme est illustré sur le schéma 4.



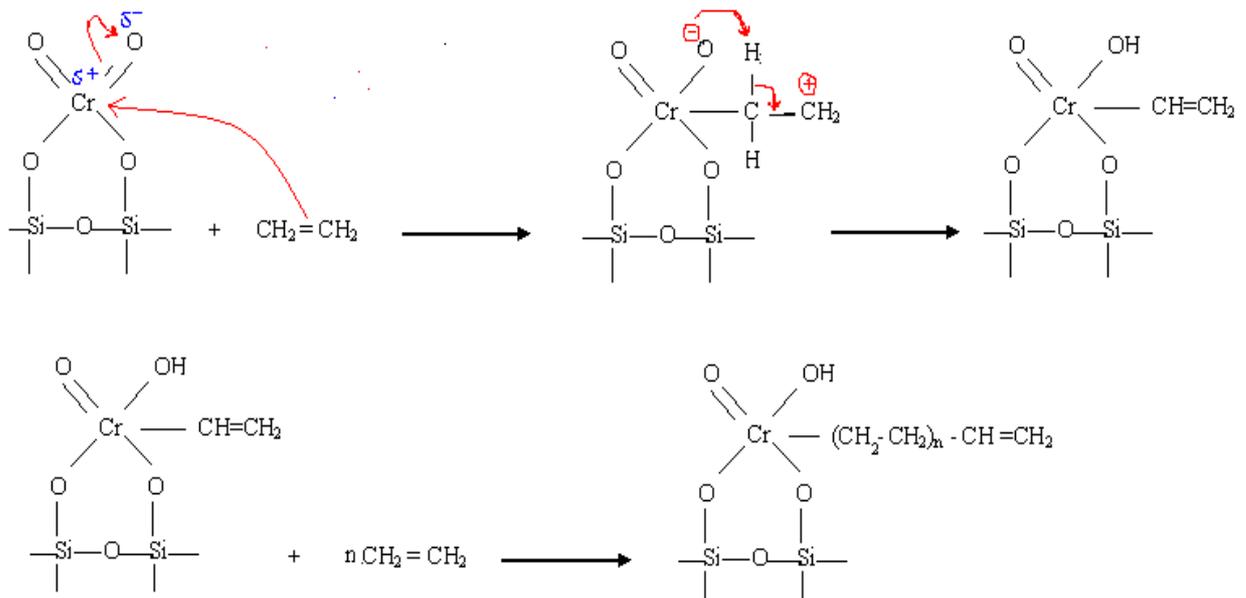


Schéma 4 : Synthèse d'un polyéthylène selon le procédé de PHILLIPS

b- Propriétés et applications du PEHD

Les principales propriétés et applications du polyéthylène à haute densité sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Les principales propriétés du polyéthylène à haute densité [20, 23].

	propriétés	valeurs
Physiques et chimiques	Masse volumique	0.945-0.960
	Taux de cristallinité	65-80%
	Masse molaire moyenne	jusqu'à 8 millions de g/mol
Mécaniques	Structure	linéaire
	Caractéristiques principales	rigidité
	Contrainte au seuil (rupture)	24-30 MPa
	Module de traction	800-1200 MPa
	Module de flexion	1150-1500 MPa
Thermiques	Température de fusion	128-135°C
	Transition vitreuse	environ -110°C
	Plage de t° de résistance	de -70 à +90°C
	Conductivité thermique	faible

Avantages	Mise en œuvre aisée, excellentes propriétés d'isolation électrique, résistance aux chocs, grande inertie chimique, qualité alimentaire
Inconvénients	sensibilité aux UV en présence d'oxygène, sensibilité à la fissure sous contrainte, mauvaise tenue à la chaleur, collage difficile, retrait important.
Applications traditionnelles	Bouteille de lait, Bidon d'huile, Flacons détergents solides et liquides, Bidons produits sanitaires, Bidons produits chimiques, Réservoirs à essence, Cuves, Réservoirs, Casiers, Sacs, Poubelles, Palettes, Seaux ménager, Jouets, Planches à voile.

I.3.2. Les renforts

Le renfort est le squelette supportant les efforts mécaniques, il contribue à améliorer la résistance mécanique et la rigidité des matériaux composites. Il se présente sous forme filamenteuse (organique ou inorganique comme les fibres de verre, carbone, aramide et les fibres naturelles (le lin, le sisal, le rami, le jute, le chanvre, l'abaca, le grignon d'olive) [5].

I.3.2.1. Les fibres naturelles

Les fibres de bois et autres fibres naturelles deviennent des charges appréciées et font l'objet de développement partout dans le monde. Ce sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques [24]. Chaque fibre se présente sous la forme d'un composite dans lequel on trouve l'assemblage suivant :

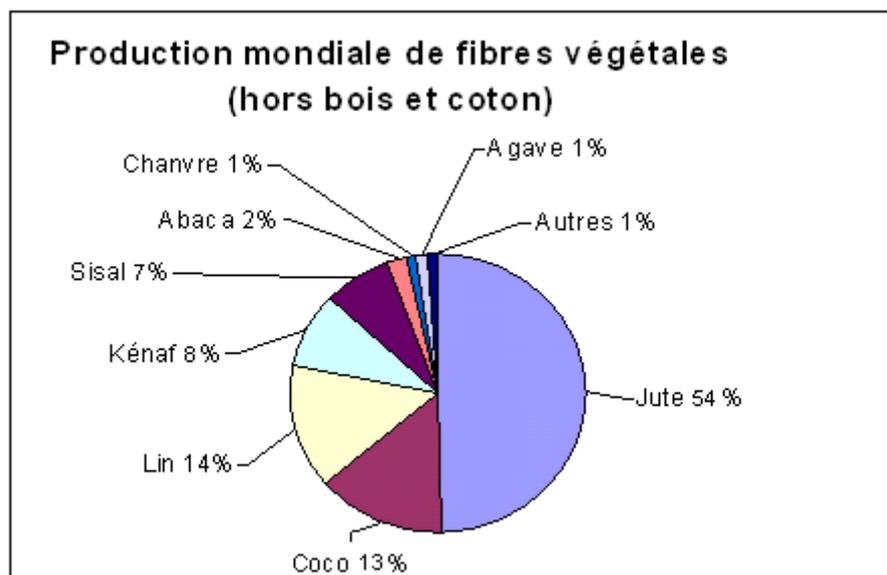
- ❖ Un biopolymère de structure ou de renfort qui joue le rôle d'armature : la cellulose
- ❖ Une matrice fortement associée avec la cellulose par des liaisons hydrogènes : les lignines.

La composition de la cellulose varie selon les fibres naturelles (jute, bois, alfa, grignon d'olive, sisal,....etc.), comme le montre le tableau 2 [25].

Tableau 2 : La teneur en cellulose de quelques espèces végétales

Espèces végétales	Teneur en cellulose (%)
Grignon d'olive	35-50
Coton	95-99
Lin	70-75
Mais	17-20
Jute	64,4
Sisal	65,8
Bois	45

Les fibres naturelles présentent des atouts importants par rapport aux charges minérales telles que le mica, le talc ou le CaCO_3 ou par rapport aux agents de renforts comme les fibres de verre, les fibres de carbone, qui font que leur utilisation est largement critiquée, voir même limitée, pour des considérations environnementales. La production des fibres naturelles s'est fortement développée ces dernières années comme le montre la figure 4, en raison de leur rigidité élevée, leur faible coût, leur faible densité, leur caractère écologique du faite qu'elles sont issues de ressource renouvelable et biodégradable, demande peu d'énergie pour être produite, et offrent une bonne isolation thermique et phonique [3].

**Figure 4:** Production mondiale des fibres végétales (2003)

En revanche, Les fibres naturelles présentent certains inconvénients à savoir: leur caractère hydrophile responsable de l'absorption d'humidité par le biais des liaisons hydrogènes [5], ce qui engendre un gonflement au sein du matériau et une certaine incompatibilité avec la plus part des polymères et causant ainsi une détérioration de l'ensemble des propriétés mécaniques des composites élaborés avec ces fibres [3, 4 et 6].

I.3.2.2. Structure anatomique des fibres lignocellulosiques

I.3.2.2.1. Cellulose

La cellulose représente, la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. Cette macromolécule glucidique est un élément structural de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales. En fonction de l'origine botanique, les quantités de cellulose contenues dans la plante peuvent varier de 40 à 95%. Élément constitutif majeur du bois, est également du coton et des fibres textiles telles que le lin, le chanvre, le jute ou la ramie. Son prix est relativement faible (0,46 €/kg). Elle est principalement utilisée pour la production du papier mais aussi en tant que renfort dans les matrices polymères. La cellulose est un homopolymère linéaire de résidus glucose de configuration D, connectée selon une liaison glycosidique β (1-4), selon le schéma 5.

A cause des interactions très fortes entre les chaînes, la cellulose a un module d'élasticité le plus élevé, soit environ 136 GPa à comparer au 75 GPa de la fibre de verre, cette rigidité provient de la structure cristalline qui suit un agencement supramoléculaire hélicoïdal très ordonné. Pour améliorer sa solubilité dans l'eau et lui conférer des propriétés filmogènes, la cellulose peut être estérifiée ou étherifiée au niveau des fonctions hydroxyles libres. Sa température de décomposition se situe entre 320 - 380°C [26,27].

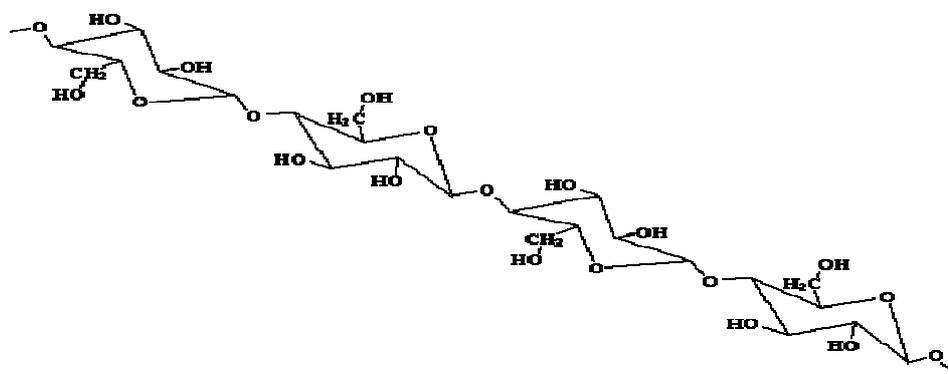


Schéma 5: Structure chimique de la cellulose.

I.3.2.2.2. L'hémicellulose

Les hémicelluloses sont des polysaccharides non cellulosiques. Les chaînes présentent un degré de polymérisation moyen de 200, elles sont plus courtes que celles de la cellulose et sont souvent ramifiées (amorphes), par conséquent facile à fonctionnaliser. Elles sont présentes dans les parois primaires et secondaires des cellules, intimement associées à la cellulose par des liaisons hydrogène, alors qu'elles peuvent l'être à la lignine par des liaisons covalentes. Elles correspondent à un polymère dont l'unité est un sucre et leur température de décomposition est située entre 270 - 330°C [27]. La structure chimique de l'hémicellulose est donnée par le schéma 6

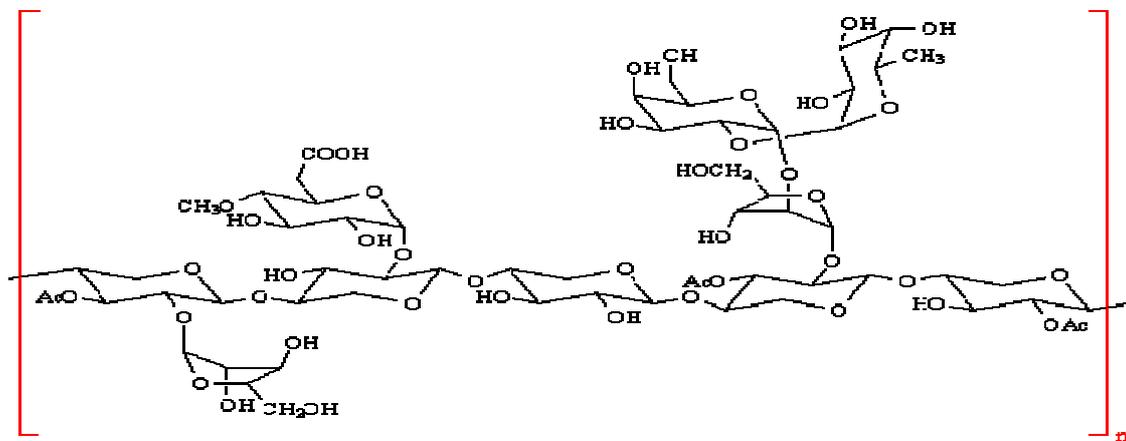


Schéma 6: Structure chimique de l'hémicellulose.

I.3.2.2.3. La lignine

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante. Elle est constituée de polymères phénoliques tridimensionnels et ne possède pas de motifs répétitifs. La structure complexe de la lignine comprenant de nombreuses fonctions phénoliques, hydroxyles et éthers explique sa grande réactivité. Cependant leur accessibilité est limitée par la conformation tridimensionnelle de réseau moléculaire [26, 27]. La structure chimique de la lignine est donnée par le schéma 7.

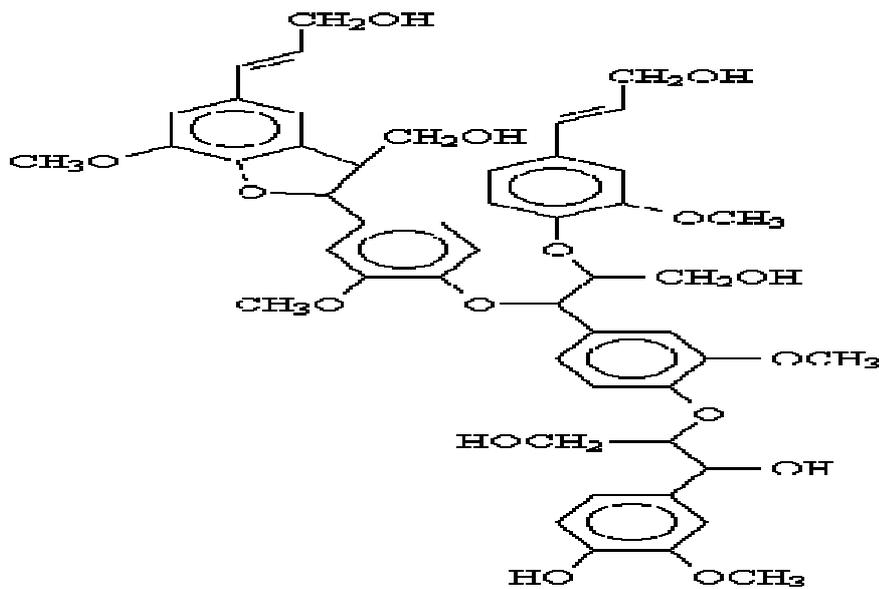


Schéma 7: Structure chimique de la lignine.

I.3.2.3. Grignon d'olive

L'extraction d'huile d'olive est une ancienne industrie agricole, avec une grande importance économique dans la plupart des pays producteurs. L'Espagne occupe la première place dans ce domaine, avec une production mondiale de 30% d'huile d'olive, suivie de la Grèce et de l'Italie [28,29], comme le montre le tableau 3.

Tableau 3 : Les principaux pays producteur de l'huile d'olive 1998-1999

Pays	Production (t/an)
Espagne	650.000
Italie	462.000
Grèce	281.000
Turquie	170.000
Tunisie	168.750
Syrie	115.000
Maroc	65.000
Algérie	23.000

Cependant, la fabrication d'huile d'olive rejette de grandes quantités des sous-produits (grignon d'olive), 100kg d'olive produisent en moyenne 35 Kg de grignon d'olive, par conséquent, il y a un besoin de directives pour contrôler ces sous produits pour réduire au minimum leurs incidences sur l'environnement. Différentes méthodes de traitement telles que biologique et chimique, ont été employées par élimination ou transformation des résidus d'huile d'olive. Néanmoins, aucune de ces approches ne paraît pas une solution radicale [30].

Face au danger de la pollution, les pouvoirs publics et les médias passent à l'action, plus précisément dans la Wilaya de Tizi-Ouzou. Dans un article paru dans le journal hebdomadaire « *La Dépêche de Kabylie* » du 26 janvier 2009, Edition N° 2024, la commission d'inspection envoyée par la direction de l'environnement de la wilaya, laquelle a visité 106 huileries sur les 416 que compte la capitale du Djurdjura a jugé la fermeture de douze huileries, et seize autre ont été mises en demeure cette saison. Cette action a été entreprise par souci de préserver la nature et l'environnement, sachant que ces huileries peuvent constituer des sources de pollution lorsque ces dernières travaillent dans des conditions non conformes aux règles de l'art [31].

C'est dans cette optique que s'inscrit ce projet qui vise à la valorisation du grignon d'olive, par son incorporation dans un matériau composite pour réduire au minimum son impact négatif sur l'environnement.

Le grignon pur se présente comme un très bon combustible, d'emploi facile et doté d'un pouvoir calorifique élevé et ces principales utilisations sont les suivantes :

1. l'extraction de l'huile de grignons.
2. épandage comme amendement sur les terres agricoles.
3. emploi comme combustible pour le chauffage.
4. aliment de bétail après délignification
5. production de l'énergie thermique

I.4. Adhésion interfaciale

I.4.1. Notion d'adhésion

L'adhésion peut être définie comme étant un ensemble de phénomènes physiques et/ou chimiques qui prennent naissance lorsque deux surfaces sont mises en contact. L'adhésion est liée à l'*adhésivité* : aptitude à créer des forces d'interactions entre deux surfaces, à l'*état de surface* des deux constituants (surface spécifique, porosité, sites actifs) et à la *mouillabilité* : aptitude à créer un contact entre deux surfaces [32].

Sachant que les fibres naturelles comme le bois est un bon exemple de surface irrégulière, rugueuse, poreuse et autres caractéristiques non souhaitables. Cette surface conditionne donc fortement les possibilités de liens chimiques ou mécaniques entre deux matériaux, d'où la nécessité d'une troisième entité qui assure une liaison intime entre les deux éléments principaux et que l'on nomme interface. Cette interface conduit au concept *d'interphase*, qui fait référence à une troisième dimension de l'espace, dans laquelle il existe un gradient de concentration des deux composants.

L'interphase est une zone des adhérences, c'est donc à l'interface ou dans l'interphase qu'agissent les forces qui sont à l'origine de l'adhésion. La théorie de l'adhésion fait aussi appel à la notion d'énergie de surface et au phénomène de mouillage [5].

I.4.2. Interface d'un matériau composite

Les propriétés mécaniques des composites qui sont essentiellement contrôlées par celles du renfort vont être modifiées par la présence de la zone interfaciale qui va servir d'intermédiaire entre la fibre et la matrice, puis entre la matrice et la fibre voisine, ainsi elle peut accroître le transfert de contraintes fibre/matrice et elle sera donc un agent de maintien de bonnes propriétés mécaniques de l'assemblage.

Il a été démontré par beaucoup de chercheurs [33,34,35,36], que le traitement de surface des fibres qui a pour but d'assurer une bonne adhésion entre les fibres et la matrice, peut influencer le mode de rupture et les propriétés résiduelles des composites. Toute fois certains travaux ont mis en évidence la capacité des adhésifs isocyanates à former des liens chimiques avec le bois en plus des liaisons mécaniques [37].

Les compositions chimiques antagonistes du bois et des polymères thermoplastiques interdisent tout lien autre qu'un lien mécanique entre ces deux types de matériaux. Une des caractéristiques importantes de l'interface entre les fibres cellulosiques et la matrice polymère

provient de la nature même du constituant cellulosique. En effet, les groupes hydroxyles seront d'autant plus accessibles s'ils se trouvent dans des régions amorphes. A l'inverse, les difficultés seront plus importantes pour les régions cristallines de structure compacte et ordonnée. Ce sont ces différences de cristallinité entre les différents types de matériaux lignocellulosiques dont il faut aussi tenir compte [5].

I.4.3. Modification d'interface

Les fibres naturelles bien qu'elles possèdent de nombreuses qualités présentent certains défauts majeurs lorsqu'il s'agit de les associer aux polymères thermoplastiques. Elles possèdent une forte affinité avec l'eau (caractère hydrophile fort) ce qui crée une incompatibilité d'interfaces entre les fibres et les thermoplastiques à caractère fortement hydrophobe. Compte tenu de cette incompatibilité et des problèmes qui en découlent, il est apparu nécessaire de mettre au point des solutions, via l'usage de traitements ou d'additifs. *Lu et al (2000) [38]* dénombrent pas moins d'une quarantaine d'agents de couplage utilisés dans les composites fibres de bois/polymère synthétique. Ces diverses techniques peuvent être divisées en deux catégories : les méthodes de modification physiques et les méthodes chimiques. Le but de ces modifications est l'amélioration de l'adhésion par la création de liaisons qui n'existaient pas jusqu'alors et abaisser le caractère hydrophile des charges naturelles. La surface est donc le cœur de l'action et subit les modifications.

I.4.3.1. Modifications physiques

Les méthodes physiques induisent un changement des propriétés structurelles et surfaciques de la fibre cellulosique ou de la matrice thermoplastique. On peut citer entre autres :

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

I.4.3.2. Modifications chimiques

Ces méthodes ont pour but de rendre compatible la fibre et la matrice, par introduction d'un agent modifiant ou un agent compatibilisant qui permet l'association des fibres cellulosiques qui sont fortement hydrophiles avec des polymères hydrophobes [5].

I.4.3.2.1. L'imprégnation des fibres

L'imprégnation offre une meilleure combinaison de la fibre et du polymère. Les fibres sont imprégnées dans des solutions polymères ou par dispersion d'un polymère de faible viscosité. La difficulté provient pour bon nombre de polymères du manque de solvants appropriés ou adéquats. Cependant l'imprégnation s'est avérée une solution intéressante dans le cas de composites bois/polymère à matrice PS ou PVC [39].

I.4.3.2.2. Les couplages chimiques

Les agents de couplage datent du début des années soixante et ce n'est qu'à la fin de cette décennie que l'on suggère leur utilisation pour améliorer les propriétés mécaniques des composites bois/polymères. On distingue trois grandes catégories: les agents organiques, inorganiques et hybrides organiques-inorganiques.

a- Les agents de couplage organiques

Sont les plus utilisés pour les produits à base de bois. Ils disposent dans leurs structures moléculaires des groupes bis- ou multifonctionnels. Ces groupes fonctionnels tel que les isocyanate (-N=C=O), l'anhydride maléique (-CO)₂O-, interagissent avec les groupes polaires (-OH) de la cellulose et de la lignine pour former des liaisons covalentes ou hydrogènes [5].

➤ Traitement aux isocyanates

Il permet une amélioration plus au moins importante des propriétés physico-chimiques par modification des fibres cellulosiques ou de la matrice polymère. Le groupe isocyanate est chimiquement actif avec les composés contenant de l'hydrogène réactif tels que les groupes fonctionnels hydroxydes du bois et en particulier les groupes hydroxyles de la cellulose. Par réaction entre ces derniers et les isocyanates, il peut y avoir formation d'un uréthane (schéma 8). Par la suite, une seconde réaction entre l'isocyanate et l'eau entraîne la formation d'une amine. Il est intéressant de noter que la lignine réagira beaucoup plus rapidement que l'holocellulose (meilleure accessibilité des sites) [40].

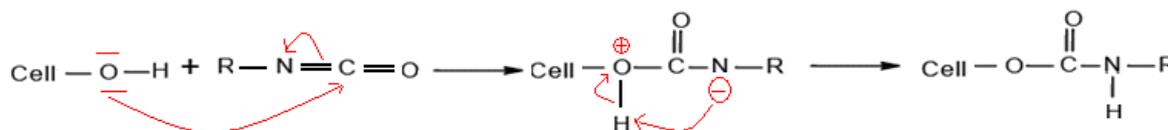


Schéma 8: Mode d'action d'un isocyanate sur la cellulose

Ajay Karmarkar et al (2006) [37] : ont démontré que l'ajout d'un agent compatibilisant avec un groupement fonctionnel d'isocyanate, dans les composites PP/farine de bois a eu comme conséquence l'amélioration des propriétés mécaniques, avec une amélioration de 45% de la résistance à la traction, de 85% de la résistance à la flexion et de 200% du module de Young. Cependant l'effet du taux de fibre a induit une diminution de l'allongement à la rupture et de la résistance aux chocs. L'analyse IRTF a mis en évidence les groupements NCO de l'agent liant en covalence avec des groupes hydroxyles de la fibre.

Brahamakumer et al (2005) [41] : ont employée la fibre de noix de coco comme renfort dans les composites à matrice polyéthylène. Pour évaluer l'efficacité de la couche cireuse, ils ont utilisé des fibres de noix de coco à l'état brute, et des fibres traitées par greffage d'un dérivé isocyanate. Ils ont constaté que la nature de la couche cireuse sur la surface de la fibre de noix de coco à fournir une interface de liaison solide entre la fibre et la matrice de polyéthylène. L'enlèvement de la couche cireuse abouti à une interface de liaison faible et une diminution de la résistance à la traction et du module de Young des composites de 40 et 60%, respectivement.

➤ Traitement aux anhydrides

Les traitements aux anhydrides comme l'anhydride maléique et l'anhydride succinique sont largement utilisés dans les composites à base des fibres cellulosiques. Les anhydrides possèdent deux groupements fonctionnels. Les deux groupements carboxyles (-COO-) peuvent se lier à la surface de la fibre cellulosique par estérification ou par liaison hydrogène, comme le montre le schéma 9. La structure conjuguais (C=C) augmente la réactivité de greffage sur la matrice polymérique par l'ajout d'un initiateur [42].

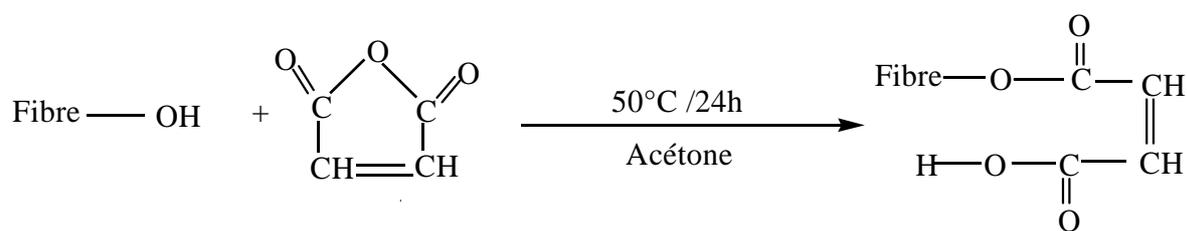


Schéma 9 : Réaction d'estérification entre l'anhydride maléique et les fibres cellulosiques

Mr Kaci et al (2007) [43] : se sont intéressés à l'étude de la morphologie et aux propriétés mécaniques des composites PEBD / FGO. La modification a été faite par l'AM et par l'ajout d'un terpolymer (EBAGMA), ils ont constaté une amélioration de la dispersion des particules de la FGO dans la matrice et une diminution d'absorption d'eau pour les composites

traités avec l'AM aussi bien qu'avec le EBAGMA par rapport aux composites non traités. Les composites traités présentent une légère amélioration de l'allongement à la rupture, une grande diminution de module de Young. *L'analyse IRTF* a montré une diminution de la bande d'absorption correspondant aux groupements hydroxyles ce qui signifie que la réaction d'estérification a eu lieu.

➤ **Le traitement avec les acides acryliques et méthacrylates :**

Les acides acryliques et méthacrylates présentent une structure similaire avec celle de l'anhydride maléique, ce qui laisse supposer une forte adhésion interfaciale.

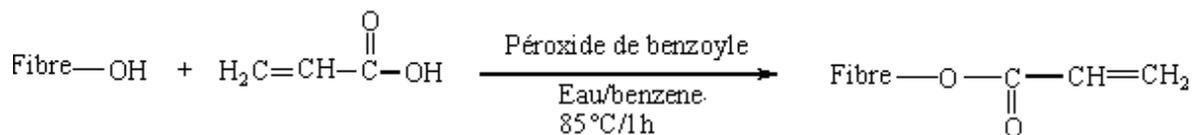


Schéma 10: Modification chimique des fibres cellulosiques par l'acide acrylique [42]

S. Kalia et al (2007) [44]: se sont intéressés à l'étude de la réaction de greffage de méthylmétaacrylate (MMA) sur les fibres de lin textile sous des conditions différentes à savoir : l'air, la pression et sous l'influence des rayonnements de micro-onde. Le taux de greffage a été estimé à 41.7%, en présence d'air à 55°C, à 36.4% sous une pression de 0.8 MPa et à 24.6% sous l'influence de micro-onde à 210 W.

La stabilité thermique du lin textile diminue après greffage dans les différentes conditions de réaction. Le greffage par la technique de rayonnement micro-onde est une méthode efficace en termes de consommation de temps, de rentabilité et il présente une meilleure structure cristalline comparée aux deux autres techniques.

➤ **Le traitement aux triazines et ses dérivés**

Les triazines et ses dérivés réagissent avec les groupes polaires du bois (essentiellement –OH) grâce à la formation de liens covalents (remplacement d'un chlore -Cl-). La réduction du nombre de groupes hydroxyles, du caractère hydrophile de la surface et la création d'un réseau entremêlé limitent la prise d'humidité et le gonflement des fibres cellulosiques [5].

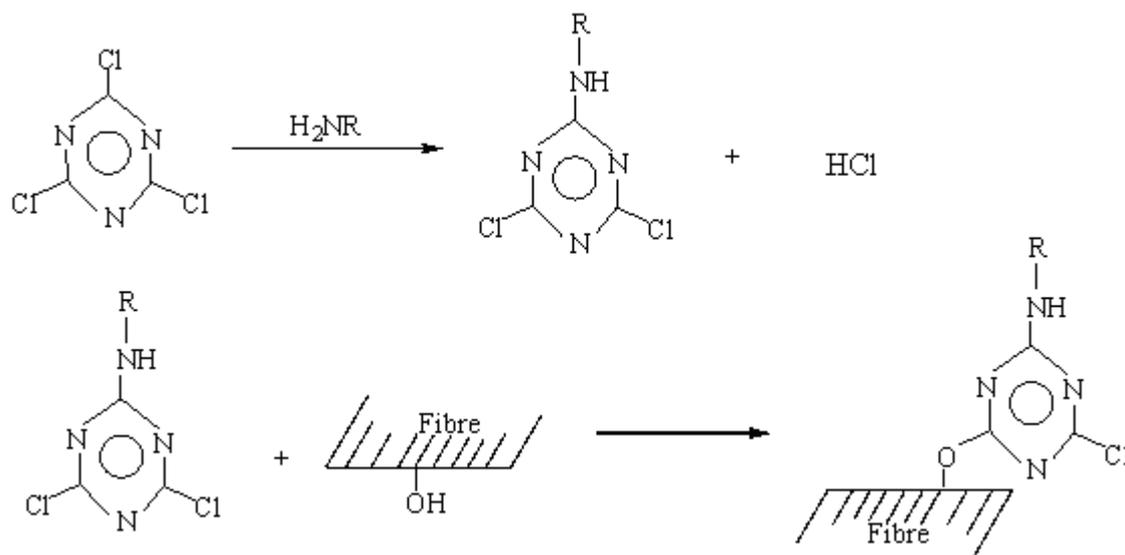


Schéma 11: Modification chimique des fibres cellulosiques par une triazine

➤ **Traitement avec des polyoléfines maliétés (Agent compatibilisant) :**

La méthode de maléation modifie une matrice polymère avec de l'anhydride maléique en présence d'un initiateur. Les applications du greffage de l'AM se font sur plusieurs polymères (PS, PE, et PP). Le polypropylène et le polyéthylène modifiés à l'anhydride maléique (PP-g-MA, PE-g-MA) sont certainement les copolymères greffés les plus largement utilisés dans les WPC. Un nombre important de travaux a été consacré à ce type de matériaux. Il est à noter que les polymères maléatés sont habituellement enrobés sur les fibres cellulosiques avant leur mélange avec la matrice polymère ou tout simplement incorporés au mélange sous forme de poudre [5].

Ils sont aussi connus sous le nom d'agents compatibilisants, les quels possèdent deux groupements antagonistes, une partie polaire qui a une forte affinité avec les fibres cellulosiques et une partie apolaire qui possède une forte affinité avec les thermoplastiques, voir le schéma 12. Ces derniers ont un double rôle: d'une part ils abaissent la tension interfaciale, qui permet une dispersion plus fine de la charge et d'autre part, ils améliorent l'adhésion interfaciale des deux phases.

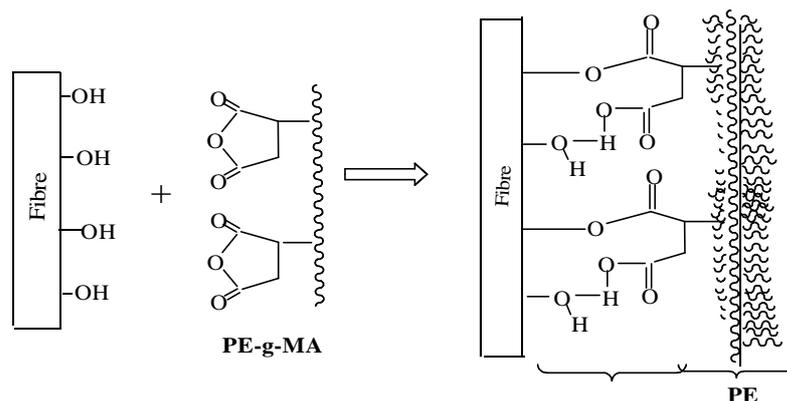


Schéma 12 : Mode d'action d'un agent compatibilisant PE-g-MA sur les fibres cellulosiques

Marcovich et al (2003) [45] : ont évalué les propriétés mécaniques et thermiques des composites à base de la farine de bois et d'une matrice thermoplastique de polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL). Pour contourner le problème d'incompatibilité, ils ont utilisé le PE-g-MA. Les propriétés mécaniques et thermiques du PEBDL modifié et des composites ont été étudiés. Le degré de cristallinité décroît pour le PEBDL modifié (38.5 à 35.7%) mais par contre il augmente avec l'addition de la farine de bois. L'augmentation de ce degré de cristallinité avec l'ajout de farine montre que cette dernière agit comme agent nucléique pour la matrice PEBDL. Des améliorations significatives de la résistance à la traction, de la ductilité, et de la résistance au fluage ont été obtenues pour les composites traités par ce procédé.

Chaoqin li et al (2002) [46]: ont étudié le greffage de l'anhydride maléique à l'état fondue sur le mélange polypropylène/polyéthylène basse densité en présence du peroxyde de dicumyl (DCP), ils ont constaté que la viscosité du mélange de PEBD/PP (90/10), greffé par l'anhydride maléique diminue avec l'augmentation du taux de PP, de la concentration de AM. Le taux de greffage augmente avec le taux de PP (0, 5, 10, 20%), et atteint un maximum de 0.71% pour 10% de PP, puis diminue. Tandis que le degré de greffage sur le mélange PE/PP est supérieur à celui sur le PE seul.

Hyun-Joong Kim et al 2006 [47] : rapportent l'effet de l'ajout des agents compatibilisants à savoir le PP-g-MA et le PE-g-MA sur les propriétés thermiques des composites à matrice PP et PEBD. L'étude a révélé que la stabilité thermique, la température de dégradation et le taux de cristallinité des composés traités ont légèrement augmenté avec l'augmentation du PP-g-MA et du PE-g-MA, comparé aux non traités. Par contre la rigidité des composites n'est pas affectée par la modification.

b- Les agents de couplage inorganiques :

Sont nettement moins importants que les agents de couplage organiques dans les composites bois/ polymère. On peut citer entre autre les silicates, ils permettent de créer une certaine compatibilité entre la fibre de bois et le polymère. Ils agissent plutôt comme agent dispersif qui contrebalancerait la polarité de la surface des fibres [5].

c- Les agents de couplage organiques-inorganiques

Sont des composés à structure hybride dont la fonctionnalité organique régit l'efficacité de couplage. Exemple les silanes et les titanates, ils agissent comme des agents dispersifs mais leurs couplages permet aussi d'améliorer la stabilité thermique ou dimensionnelle de certains composites [5].

➤ Traitements par les silanes

L'utilisation de silane dépend d'un certain nombre de facteurs, dont le temps l'hydrolyse, l'organofonctionnalité du silane, la température et le pH. Les silanes sont d'abord hydrolysés en silanols dans une solution aqueuse, puis les silanols formés réagissent par une réaction de condensation directe avec les groupements hydroxyles des fibres naturelles, par le biais d'une liaison covalente. Les autres groupements de silanols sont capables de former des ponts hydrogène ou de condensation avec un autre silanol voisin (Si-O-Si). Enfin, la partie hydrophobe du silane sur la surface de fibre pourrait chimiquement interagir par le biais de liaison de type van der Waals avec la matrice. Les mécanismes d'hydrolyse et de condensation des silanes sur les fibres lignocellulosiques proposés par *C.Nah et al* [48] est illustré sur le schéma 13.

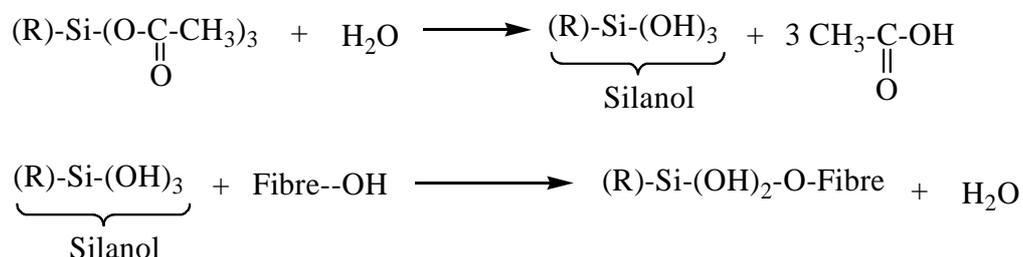


Schéma 13: Mode d'action des silanes sur les fibres lignocellulosiques

Chen-Chi M. Ma et al (2005) [49] : ont étudié les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des composites à matrice polyéthylène à basse densité linéaire (PEBDL) chargé avec la farine de bois. La modification des propriétés physico-chimiques de la farine a été faite

par l'agent modifiant (vinyltriméthoxysilane). Les résultats de l'étude ont révélé une amélioration des propriétés mécaniques des composites réticulés comparés aux non réticulés, en raison de la liaison chimique améliorée entre la fibre de bois et la matrice polyoléfine après traitement. La résistance à la traction et la force de flexion ont augmenté de 87% et de 137.5% respectivement, pour un taux de 30% de la farine de bois. L'analyse microscopique a montré une meilleure adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice.

H. Azizi et al (2007) [50]: se sont intéressés à l'étude des propriétés thermiques, mécaniques et ignifugeantes de la réaction de réticulation du vinyltriméthoxy silane sur le polyéthylène à base densité (PEBD). L'ajout de d'alumine trihydraté et du trioxyde d'antimoine améliore les propriétés ignifugeantes, mais la résistance et l'allongement à la rupture diminuent de manière significative. La température de début de décomposition du PEBD/SbO₃ est supérieure à celle de PEBD/ATH. Le taux de gel diminue avec l'augmentation de la concentration d'ATH et de SbO₃ tandis qu'il augmente avec la croissance de la concentration du vinylacétate d'éthylène.

➤ Traitements par NaOH

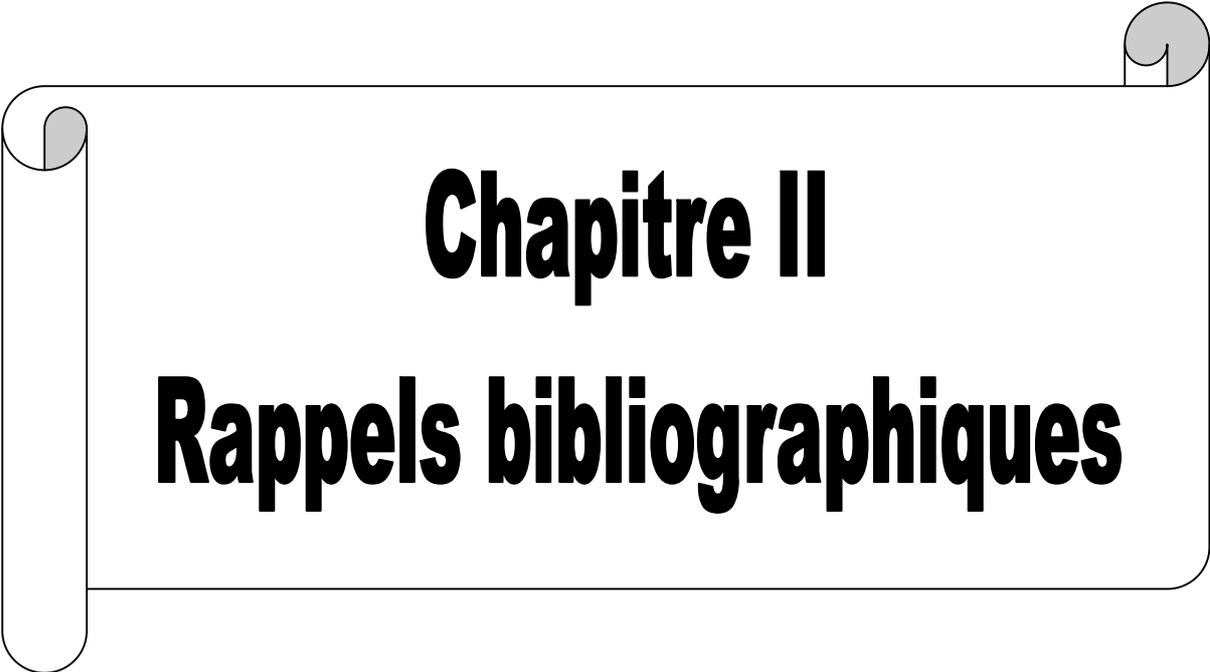
Le traitement alcalin conduit à l'augmentation du taux de la cellulose amorphe au détriment de la cellulose cristalline. Les modifications importantes qui se produisent ici est l'élimination de la liaison hydrogène dans la structure du réseau.



Schéma 14 : Traitement alcalin des fibres cellulosiques

H.Md Akil et al (2007) [51]: ont étudié la modification chimique des fibres de Kénaif en utilisant des solutions de NaOH à différentes concentrations (3%, 6%, 9%). Le résultat montre une amélioration significative des propriétés mécaniques pour les fibres traitées par rapport à celle non traitées. Le traitement des fibres avec NaOH à 9% a permis d'obtenir une meilleure purification de la surface des fibres mais une diminution dans de la contrainte à la rupture, autrement dit d'abaisser la résistance mécanique et probablement d'endommager les fibres. La concentration optimale de NaOH a été estimée à 6%.

Y. Cao et al (2006) [52]: ont étudié les propriétés mécaniques des composites en polyester renforcé par une fibre lignocellulosique avant et après traitement alcalin. Des différentes concentrations de NaOH (1, 3 et 5%) ont été utilisées. La modification chimique a donné lieu à une amélioration de 13% de la résistance à la traction, 14% en flexion et 30% dans la résistance au choc. Des propriétés supérieures ont été obtenues pour les composites traités avec 1% de NaOH.



Chapitre II

Rappels bibliographiques

Rappels bibliographiques

Les matériaux composites bois/polymères, ont acquis une large popularité au sein de la communauté scientifique durant ces dernières années [53]. Les objectifs de recherche en matière de nouveaux matériaux sont : gain de performances, faible coût, et amélioration de la fiabilité. Toutefois, en raison de l'incompatibilité entre la matrice et le renfort, l'utilisation d'agents comptabilisant est devenue une nécessité impérative.

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

P.J.Herrera-Franco et al (2004) [54]: ont étudié les propriétés mécaniques des composites PEHD /fibres naturelles. L'adhésion fibre /matrice à été provoquée par une modification de la surface des fibres par un traitement alcalin et une pré-imprégnation dans une solution PEHD / Xylène et un traitement aux silanes. Ils ont constaté que la résistance à la traction et au cisaillement augmentent avec la quantité du silane jusqu'à atteindre un maximum qui correspond approximativement à une concentration de 0.015% en poids du silane, au delà de cette valeur la résistance diminue. Ce comportement peut être attribué à la formation de polysiloxane. La résistance à la traction longitudinale du composite est supérieure à celle transversale, que ça soit pour les composites traités ou non, cela peu s'expliquer par l'alignement des fibres dans la même direction que la force, et le transfert de l'effort se fait de manière uniforme. Une hausse de 339% de dureté est notée par rapport à celle de la matrice de PEHD. Par ailleurs, aucune amélioration significative n'est enregistrée pour le module d'élasticité après traitement.

Sanjay K. Nayak et al (2005) [55]: se sont intéressés aux comportements mécaniques et thermiques des composites PEHD /Jute, traités par le PE-g-MA. Ils ont constaté que les résistances à la traction et au fluage augmentent avec l'augmentation de la teneur en fibres jusqu'à 30%, au delà de cette valeur la résistance se détériore. Cette augmentation de la résistance mécanique est principalement attribuée à l'effet de renforcement de la fibre, ce qui a permis une distribution uniforme du polymère dans la phase dispersée de la fibre. Au delà de 30%, la formation des agrégats a été favorisée à l'intérieure de la matrice, ce qui a provoqué un transfert de tension non uniforme, et par conséquent une diminution de la résistance à la traction.

Une hausse dans la stabilité thermique des composites traités avec le PE-g-MA comparés à ceux non traités a été enregistrée. Ils ont remarqué aussi la présence de deux pics de relaxation qui correspondent respectivement à α et γ . Le premier est associé à la mobilité des segments de la chaîne de PEHD dans la phase cristalline et le deuxième est associé à la température de transition vitreuse (T_g), relative à la phase amorphe, par contre la relaxation β n'est pas visible en raison de l'absence de branchement dans le PEHD. Les concentrations de la fibre et de l'agent de couplage ont été optimisées à des valeurs correspondantes respectivement à 30% et 1%.

F.G.Torres et al (2005) [56] : ont mené une étude sur les propriétés interfaciales des composites PE /Sisal. Les fibres du sisal ont été modifiées chimiquement par 3% d'acide stéarique. La résistance aux cisaillements interfaciales a été mesurée par un test de fragmentation d'une fibre unique (SFFT), Les résultats du test révèlent une amélioration de la résistance au cisaillement interfaciale de 23% pour les composites traités comparés à ceux non traités. Ces résultats ont été confirmés par le MEB.

X. Colom et al (2002) [57]: se sont penchés sur l'effet du traitement sur les fibres lignocellulosiques dans les composites à matrice PEHD. La surface des fibres a été modifiée chimiquement par γ -methacryloxypropyltrimethoxy-silane comme agent de couplage, puis avec le PE-g-MA. Différentes formulations ont été préparées (0-40% des fibres) dans un Brabender à 160°C.

Les tests mécaniques ont montré que:

- la résistance à la traction dépend de la teneur en fibres et de types d'agents de couplage, tandis que le module de Young et l'allongement à la rupture dépendent essentiellement de la teneur en fibres et un degré moindre de la présence d'agent de couplage.
- le silane a une capacité plus élevée de former des liaisons covalentes, expliquant de ce fait la performance mécanique plus élevée des composites traités avec les silanes comparés à ceux traités avec le PE-g-MA

Les spectres IRTF ont montré que:

- l'absorption d'eau (1635cm⁻¹) pour les composites non traités est plus importante que celle des composites traités.
- les groupements hydroxyles de la cellulose réagissent avec ceux des silanols, aussi bien qu'avec ceux produit par l'hydrolyse de PE-g- MA, mais à un degré moindre. Dans les deux cas un pont d'éther se forme (1162cm⁻¹).

Les images obtenues par le MEB ont montré que:

- Les composites traités avec les silanes présentent une meilleure dispersion et un contact direct de la fibre et de la matrice, par rapport à ceux traités avec PE-g-MA et ceux non traités

C.Nah et al (2007) [58] : ont travaillé sur les propriétés mécaniques des composites PP/fibre de jute, la surface de la fibre a été modifiée par un organo-silane. Des composites à différentes concentrations de la fibre (1, 5, 10 et 15%) ont été élaborés. Les résultats de cette étude révèlent : une augmentation du module de Young avec l'augmentation du taux de la fibre que ce soit pour les composites traités ou non traités, par contre une légère amélioration pour les traités comparés aux non traités. Cette amélioration est due principalement à une bonne dispersion, provoquant ainsi une meilleure adhésion fibre /matrice après traitement, avec formation de liaisons chimiques entre la partie hydrophobe du silane et la surface de la matrice et la partie hydrophile avec la surface de la fibre. Le module de perte est attribué à la mobilité des molécules et parfois considéré comme la température de transition vitreuse du matériau. Pour le PP vierge le pic est enregistré comme Tg à 118°C, il grimpe à 158°C avec l'addition de la fibre de jute non traité, et il a décalé vers des températures plus élevées avec l'ajout de la fibre traitée avec le silane. Ceci est dû à l'immobilisation des molécules du polymère, en raison d'une adhésion interfaciale améliorée, et par conséquent amélioration de la Tg des composites.

L'étude menée par **H. Djidjelli et al (2007)** [59] : sur les propriétés mécaniques, thermiques et diélectriques des composites à matrice PVC chargée avec la FGO, modifiée chimiquement par benzoylation a montré une amélioration de l'allongement et de la contrainte à la rupture pour les composites traités ce qui est dû probablement au caractère thermoplastique de la FGO après benzoylation, par conséquent une bonne adhérence interraciale. Un gain de 12°C dans la température de début de décomposition est enregistré pour les composites traités (F25B) par rapport à ceux non traités (F25), une perte diélectrique moins importante est enregistrée pour les composites traités (F25B), dans l'intervalle (0 à 70°C). La diminution de la concentration des hydroxyles après traitement, a été mise en évidence par l'analyse IRTF, indiquant clairement que la réaction de mono substitution des ions de sodium par des groupements benzyliques a vraiment eu lieu.

Les résultats de **Sonia M.B.Nachtigall et al (2007)** [60] : ont montré une augmentation dans la stabilité thermique des composites dû au traitement de la farine de bois par le

vinyltriéthoxysilane et le PP modifié par l'*anhydride maléique*. Les composites traités avec les silanes montrent une plus forte réactivité avec le polymère, bonne résistance à la traction, faible taux d'absorption d'eau et présentent une morphologie plus homogène, comparés aux composites traités avec le PP-g-MA.

Mariano Pracella et al (2005) [61] : ont étudié l'effet de la fonctionnalisation et des compatibilisants sur les composites *PP/* Fibres de chanvre. La modification de l'interface a été faite sur la fibre et sur la matrice. Les résultats ont révélé une amélioration de l'adhérence interfaciale, un changement de la morphologie et de la cristallisation des composites dus à l'effet nucleating des fibres de chanvre. L'addition de SEBS copolymères augmente la ductilité et l'allongement à la rupture. La stabilité thermique est aussi affectée par la modification et le type de compatibilisant utilisé. D'ailleurs, pour tous les composites traités une température de début de décomposition élevée est enregistrée par rapport au PP vierge.

Alain Dufresne et al (2007) [62] : ont étudié la réaction d'estérification de la surface des fibres lignocellulosiques par deux types d'halogénures d'acides, le chlorure octadécanoyl et le chlorure dodécanoyl. Des composites à matrice PEBD ont été élaborés à différents taux de la fibre (5, 15 et 30%). Il est apparu clairement que la modification chimique a permis d'améliorer l'adhésion interfaciale et d'obtenir une bonne dispersion de la fibre dans la matrice. Ils ont aussi constaté une augmentation du taux d'adsorption d'eau avec l'augmentation du taux de chargement de la fibre, les composites traités révèlent une meilleure résistance à l'eau comparés aux non traités. Toute fois les composites à fibres traitées ne montrent pas une amélioration des performances mécaniques par rapport aux non modifiés, ce résultat peut être attribué à la forte baisse du degré de polymérisation.

Magnus Bengtsson et al (2005) [63] : dans cette étude, l'usage de la technologie de réticulation des composites polyéthylène/farine de bois par les silanes a été étudié.

Le stockage des composites modifiés par les silanes dans un sauna à 90°C abouti à la formation d'un gel de 70% dans tous les composites après 24 h. La température ambiante n'a pas semblé influencer de manière significative la teneur en gel des composites. La résistance à la flexion dans les composites réticulés augmente avec l'augmentation de la farine de bois (de 0 à 39%) et ensuite elle se stabilise. Les composites réticulés ont également montré une résistance aux chocs nettement plus élevée que les non-réticulés. L'analyse IRTF des échantillons réticulés montre des pics correspondants aux vibrations de $-\text{Si-O-CH}_3$ et aux polysiloxanes Si-O-Si ,

indiquant clairement que le silane s'est bien réticulé sur le PE. L'étude a montré aussi que les composites réticulés améliorent la résistance à l'attraction, au fluage et l'allongement à la rupture, d'autre part le module de flexion diminue.

Deux ans après, le même auteur **Magnus Bengtsson et al (2007)** [64] : s'est intéressé à la durabilité et aux propriétés mécaniques des composites WPC réticulés par les silanes. Un ajout de seulement de 2% w / w de silane au cours de la fabrication a été suffisante pour atteindre près de 60% le degré de réticulation. L'étude a montré que les composites réticulés présentent une résistance en flexion supérieure et absorbe également moins d'humidité que celle des non-réticulés, il s'agit d'une preuve indirecte de l'amélioration de l'adhérence interfaciale.

Après vieillissement accéléré pour 1000-3000 h, la tendance générale est à une diminution du module de flexion et de la force à la fois des composites réticulés et non-réticulés. La diminution de module semble être plus faible pour les composites réticulés tandis que la diminution de la force semble être plus élevée par rapport aux composites non-réticulés. Ils ont remarqué aussi une altération des composites qui abouti à une décoloration . Le changement de couleur a été plus prononcée pour les composites réticulés et a été estimé être liée à une plus grande quantité de radicaux libres dans ces composites qui accélèrent la réaction de photodégradation.

Sabu Thomas et al (2007) [65] : ont élaboré des composites à matrice caoutchouc naturel renforcée par des fibres de sisal et des fibres de palmier. La modification chimique des fibres a été faite par un traitement alcalin à différentes concentration de NaOH (0.5, 1, 2, 4 et 8%) et un traitement avec différents agents de silane à savoir : le fluorosilane, l'amino-silane et le vinylo-silane.

Le traitement alcalin a augmenté la résistance à la traction des composites par rapport aux non traitées, la résistance à la traction maximale a été observée pour les composites préparés avec 4% de NaOH. Pour les composites traités avec les différents silanes, ils ont constaté que les composites établis avec le fluorosilane possèdent la résistance à la traction maximale car ici, la possibilité de la formation de liaisons hydrogènes est plus élevée en raison de la présence de groupe de fluor à fort caractère électronégatif dans le fluorosilane. Il a été constaté aussi que l'orientation longitudinale donne une plus grande résistance à la traction que l'orientation transversale parce que l'orientation longitudinale aligne les fibres dans la même direction que la force, et le transfert de l'effort se fait de manière uniforme.

X. Y. Liu et al (2007) [66] : se sont intéressés à l'étude des propriétés micromécaniques des composites PP/fibre de jute, la surface des fibres a été modifiée avec un traitement alcalin, aux silanes et un traitement alcalin plus le PP-g-MA en émulsion. Les modifications de la surface extérieure des fibres de jute se sont avérées très efficaces dans l'amélioration de l'adhérence fibre-matrice. Il a été démontré que le traitement avec NaOH enlève les cires et les substances grasses et apporte un changement et une amélioration non seulement de la topographie extérieure mais également de la distribution du diamètre. En conséquence, les propriétés mécaniques telles que les résistances à la traction, au cisaillement, et à la flexion des composés ont augmenté après traitement, tandis que la résistance au choc a légèrement diminué

S Boufi et al (2006) [67] : ont fait une étude comparative entre des différents types de silanes sur le traitement de surface des fibres cellulosiques

Ils ont constaté d'après le spectre infrarouge de la fibre cellulosique traitée et non traitée:

- apparition de deux bandes d'absorption à 1712cm^{-1} et 1637cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux vibrations de valence des liaisons C=O et C=C.
- augmentation des bandes d'absorption aux environs de 1200 et 1135cm^{-1} qui caractérisent respectivement les groupements Si-O-cellulose et Si-O-Si, et cela peut s'expliquer par la réaction de greffage des silanes sur la cellulose
- diminution des bandes d'absorptions entre 1100 et 1080cm^{-1} qui correspondent aux résidus insolubles (Si-OCH₃)
- une large bande à 1050cm^{-1} attribuée aux groupements Si-OH sur le spectre de la fibre cellulosique non traitée et cette bande disparaît après le traitement et remplacée par les groupements Si-O-Si à 1040cm^{-1} .

wulin Qiu et al (2005) [68] : se sont intéressés à l'étude d'une nouvelle technique pour préparer des polyoléfines malités. Cette technique consiste à mettre 50g de PP ou de PE dans une enceinte qui contient quatre jarres dans chacune 25 billes (diamètre 1,5cm) auxquelles on ajoute l'AM et le PBO pour une durée de 8 h avec une vitesse de rotation de 300 tr/min, avec un cycle de 50 min suivi de 10 min de pause. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre avant et après la pause. Ils ont fait une comparaison entre cette nouvelle technique et la méthode classique à l'état fondu. Ils ont constaté:

- l'absorption de deux bandes d'absorption d'intensité moyenne à 1863 cm^{-1} , 1786 cm^{-1} qui correspond aux vibrations asymétriques et symétriques de groupement carbonyle (C=O) de l'anhydride maléique.
- le taux de greffage augmente avec l'augmentation de la concentration de l'anhydride maléique, pour atteindre un maximum qui correspond à 3 % d'AM, puis ça diminue.
- le taux de greffage augmente avec l'augmentation de la concentration de peroxyde benzoyle pour atteindre un maximum qui correspond à 1.6% de PBO, puis se stabilise.

La méthode offre de nouvelles opportunités dans la modification des polyoléfines, et révèle aussi beaucoup d'avantage comparés aux méthodes classiques (en solution, à l'état fondu) tels que : pas d'utilisation de solvant, nécessite de faible température, cout modéré, obtention de PE-g-MA ou de PP-g-MA de pureté élevée, particularité dans la diminution de la dégradation des polymères, obtention d'un taux de greffage élevé. Cette technique peut être aussi utilisée pour la modification des polymères avec d'autres fonctions actives et pour la préparation des mélanges.

M. Sclavons et al (2005) [69]: ont étudié la spectrophotométrie IRTF de la réaction de greffage de l'anhydride maléique (AM) sur le polypropylène (PP). Ils ont constaté que les spectres IRTF font apparaître :

- deux bandes d'absorptions d'intensités faibles dans la région 1700 cm^{-1} , 1850 cm^{-1} qui correspond aux vibrations symétriques de groupement carbonyles(C=O) de l'anhydride maléique.
- un pic centré à 720 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation de liaison C-H d'anhydride maléique.
- l'apparition d'une bande à 1715 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de groupement acide de l'anhydride maléique, et autre bande à 1168 cm^{-1} qui correspond à la vibration des liaisons C-C de groupement CH_3

Mondragon et al (2005) [70] : se sont intéressés à l'effet des traitements de fibre de lin sur la stabilité thermique et la cristallisation des composés polypropylène / fibre de lin. Les fibres de lin ont été traitées en utilisant l'anhydride maléique, PP-g-MA, le vinyltriméthoxy-silane et un traitement alcalin. Les résultats ont prouvé que tous les traitements ont amélioré la stabilité thermique des fibres de lin. Le taux de cristallisation, a été mesuré par trois techniques, à savoir l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), mesures de la pression-volume-

température (PVT) et l'analyse microscopie optique polarisée (POM). Toutes les techniques ont prouvé que l'addition de la fibre de lin textile a augmenté le taux de cristallisation. En outre, le taux de cristallisation est fortement influencé par la température de cristallisation, l'addition de fibre, le traitement extérieur de fibre et la pression appliquée, par ailleurs l'hygroscopicité des fibres traitées a diminué d'environ 8 à 40% en fonction du traitement utilisé.

Béla Pukanszky et al (2007) [71] : ont procédé à la modification de la farine de bois par benzylation dans une solution de NaOH à 20%, à une température de 105°C. La structure du bois a été caractérisée par la diffraction de rayon X (DXR), sa tension superficielle a été déterminée par la chromatographie en phase gazeuse inverse (CPG) et le comportement mécanique des composés a été caractérisé par l'essai de traction.

Toutes les propriétés mécaniques mesurées des composés ont diminué légèrement avec l'augmentation du degré de modification, et la tension superficielle a également diminué, ayant pour résultat une diminution considérable de l'absorption de l'eau qui est l'avantage principal de cette modification. L'étude révèle aussi que la majorité des groupes d'hydroxyle actifs sur la surface a été remplacée par des groupements benzylique, signature de la modification.

Les résidus d'olive algériens contiennent environ 30% d'hémicelluloses, **R. Derriche et al (2006)** [72], se sont penchés sur l'extraction de ces composés en milieu alcalin. Ils ont étudié l'influence de divers paramètres tels que la température, concentration en NaOH, le rapport solide/solvant, la taille des particules, l'agitation, le traitement préparatoire avec du KOH et la durée d'extraction sur le rendement d'extraction. Pour une concentration de 5.5% de NaOH, une température de 55 ° C, une durée d'extraction d'une heure et pour des valeurs du coefficient de diffusion entre 2.46 et $8.48 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s}$, ils ont pu récupérer 12.5% des hémicelluloses, de ce fait réalisant un rendement de 70%.

La plupart des études consacrées à l'interface ont ciblé le traitement de surface de la fibre. Tandis que **Edith Mader et al (2005)** [73], ont effectué le traitement sur la matrice avec l'agent de compatibilisant PP-g-AM, et les propriétés des composites PP/ fibre du jute ont été étudiées. L'addition de 2 % en poids de PP-g-MA à la matrice polypropylène améliore de manière significative la force d'adhérence avec les fibres de jute.

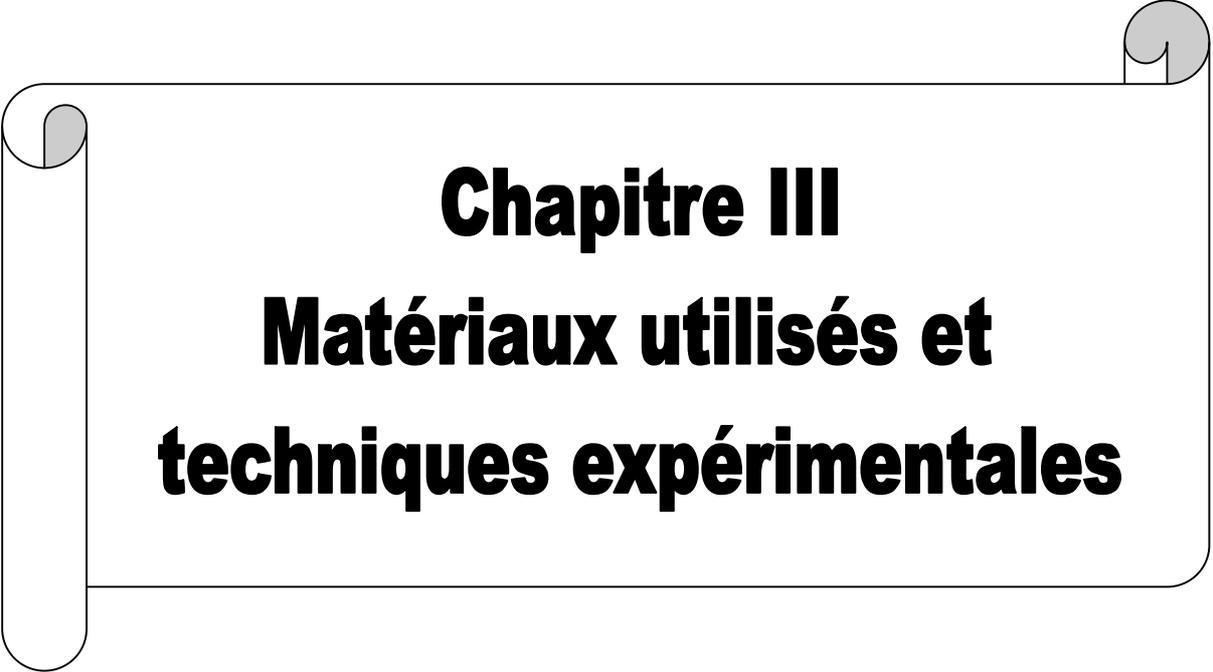
Andrzej K. Bledzki et al (2005) [74] ont utilisé des agents moussants et un agent compatibilisant (PP-g-MA) avec l'intention d'améliorer les propriétés mécaniques des

composites PP/ fibres de sisal. La densité a diminué jusqu'à 0.741 g/cm³. L'étude a montré une amélioration de 80% des propriétés physico-mécaniques.

S. Thomas et al (2002) [75] : se sont intéressés à l'effet de cristallisation sur les propriétés thermiques des composite à matrice PP renforcés par les fibres de sisal modifiées avec un dérivé d'uréthane de polypropylène glycol, un polypropylène maléité (PP-g-MA) et avec KMnO₄. L'analyse ATG a révélé une amélioration dans la stabilité thermique des composites traités comparés aux non traités. Le taux de cristallinité augmente avec l'augmentation du taux de fibre, ceci est attribué aux effets nucléiques des surfaces des fibres, ayant pour résultat la formation des régions cristallines. L'épaisseur de la couche cristalline formée dépend de la température et du temps de cristallisation.

Hyun-Joong Kim et al (2005) [76] : se sont intéressés aux propriétés mécaniques et physiques des composites PP et PE / fibres lignocellulosiques à savoir la farine du riz et la farine du bois. La modification de la surface des fibres a été faite par l'agent compatibilisant PP-g-MA. Les résultats révèlent une légère augmentation dans le taux d'absorption d'eau, avec l'augmentation de taux de farine mais jusqu'à un degré négligeable par rapport aux composés à base de bois. L'agent compatibilisant a eu un effet positif sur le taux de gonflement de ces bio-composites, les rendant appropriés pour l'usage dans des places humides : des salles de bains, les plate-formes en bois, conditionnement des aliments...etc. Tandis que les propriétés mécaniques des composites ont diminué. Avec l'addition de l'agent compatibilisant, les liaisons entre les fibres et la matrice ont été considérablement améliorées, ayant pour résultat l'amélioration de la stabilité dimensionnelle et le comportement d'absorption d'eau.

Weyenberg et a (2006) [77] : se sont intéressés à la modification chimique des fibres de lin par un traitement alcalin. L'étude s'est articulée sur l'optimisation des paramètres, tels que le temps de traitement et la concentration de NaOH. Ils ont observé une nette amélioration dans les propriétés mécaniques des composites traités avec 4% de NaOH pendant 45 second.



Chapitre III
Matériaux utilisés et
techniques expérimentales

Chapitre III. Matériaux utilisés et techniques expérimentales

III.1. Matériaux utilisés

III.1.1. Le polyéthylène à haute densité

Le polymère utilisé est le polyéthylène haute densité (**GRADE : 6030**), sous forme de granulés cylindriques ou lenticulaire de diamètre compris entre 4 et 5mm et sans couleur. Il est fabriqué par la société méditerranéenne des polymères « **POLYMED** ». Procuré au niveaux de l'ENIP de Bejaia, ses caractéristiques sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4: Caractéristiques de PEHD [78].

Propriétés	Méthodes	Unité	Valeur
Indice de fluidité 2,16kg/190C°	ASTM D1238	g/10 min	2,00-3,00
Densité à 23C°	ASTM D 1505	-	Min 0,9600
Nombre de grains /gramme	DIC-HD-006	Nbr/g	30 -40

III.1.2. L'anhydride maléique

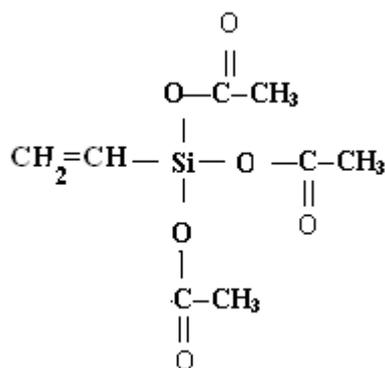
Les caractéristiques de l'AM sont représentées dans le tableau 5 :

Tableau 5: Caractéristiques de l'anhydride maléique

la formule chimique	C ₄ H ₂ O ₃
La masse moléculaire	98,06 g/mol
Le point de fusion	52 -54 C°
La pureté	99,5 %

III.1.3. Le vinyl-triacétoxy silane

L'agent modifiant utilisé pour le traitement chimique de la farine du grignon d'olive est un vinyl-triacétoxy silane, produit par la société « **SIGMA- ALDRICH** » en Germany. Ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau 6 et sa formule chimique est représentée par le schéma 15 :

**Schéma 15:** Structure chimique de vinyl-triacétoxy silane**Tableau 6 :** Caractéristiques du vinyl-triacétoxy silane.

La formule chimique	C ₈ H ₁₂ O ₆ Si
Masse moléculaire	232.26 g/mole
Densité	1.167
Température de fusion	76 °C
Température d'ébullition	126 – 128 °C

III.1.4. Le peroxyde de benzoyle

Le peroxyde de benzoyle utilisé a été produit par « *FLUKA CHEMIKA* », ses caractéristiques principales sont représentées dans le tableau 7 :

Tableau 7 : Caractéristiques de Peroxyde de benzoyle.

La formule chimique	C ₁₄ H ₁₀ O ₄
La masse moléculaire	242,23 g/mol
Le point de fusion	103-105C°
L'absorption d'eau	25 %

III.1.5. L'acétone

L'acétone utilisée a été produite par la société « *BIOCHEM CHEMOPHARMA* », ses principales caractéristiques sont représentées dans le tableau 8 :

Tableau 8: Caractéristiques de l'acétone.

La formule chimique	C ₃ H ₆ O
La masse moléculaire	58,08 g/mol
Pureté	99.78 %

III.1.6. Le xylène

Le xylène utilisé a été produit par « *NORMAPUR Analytical Reagent* », ses principales caractéristiques sont représentées dans le tableau 9 :

Tableau 9 : Caractéristiques du xylène.

La formule chimique	C ₈ H ₁₀
La masse moléculaire	106,17 g/mol
Densité	0,865
Température d'ébullition (T _{eb})	139-141°C

III.1.7. Farine du grignon d'olive

Le grignon d'olive brut a été récupéré au niveau d'une huilerie dans la région de Thala hamza (Bejaia), ce grignon a subi plusieurs prés traitements :

- lavage avec de l'eau froide afin d'éliminer les impuretés solubles dans l'eau froide, ainsi que la récupération d'une matière solide constituant du grignon d'olive (noyaux concassés).
- lavage avec de l'eau chaude pour éliminer les impuretés insolubles dans l'eau froide.
- séchage à l'air libre pendant 48 heures.
- broyage à l'aide d'un moulin manuel et traditionnel.
- le tamisage est réalisé au laboratoire de Génie des Procédés, Université de Bejaia avec une tamiseuse automatique. La dimension de la farine du grignon d'olive choisie est de 90 μm

III.1.8. Caractérisation de la farine de grignon d'olive

III.1.8.1. Détermination de la matière sèche

1g d'échantillon est pesé (P0) dans un creuset en porcelaine préalablement taré (P1). Il est placé dans une étuve à 105 ° C pendant 24h. Les creusets sont ensuite retirés de l'étuve, mis dans un dessiccateur et pesés (P2). La teneur en matière sèche est donnée par la formule suivante:

$$\% MS \equiv \frac{P2 - P1}{P0} \times 100$$

Avec : P0: Représente le poids de la prise d'essai.

P1: Représente le poids du creuset à vide.

P2: Représente le poids du creuset avec le résidu.

$$\%Th = 100 - \%MS$$

Avec: Th: Taux d'humidité

III.1.8.2. Détermination des cendres ou matière minérale

Après la détermination de sa teneur en matière sèche l'échantillon est mis dans un four à moufle à une température égale à 550 °C pendant 4 heures. Nous laissons les creusets refroidir à l'intérieur du four un certain temps avant de les mettre dans le dessiccateur, puis on les pèse pour avoir un nouveau poids (P3).

La teneur en cendres est calculée par cette formule:

$$Cendres(MM) \equiv \frac{P3 - P1}{P2 - P1} \times 100$$

Avec : P1: Poids du creuset

P2: Poids du creuset avec l'échantillon

P3: Poids du creuset contenant le résidu après calcination.

La matière organique (MO) est déterminée par:

$$\%MO = 100 - \% cendres$$

III.1.8.3. Détermination de la matière grasse

2 g de l'échantillon (P0) sont placés dans une cartouche en cellulose d'un système d'extraction au «Soxhlet ». On met 250 ml d'hexane dans un ballon préalablement lavé, séché et taré (P1). L'extraction se fait par ébullition du solvant et condensation de ses vapeurs par un réfrigérant. Le système de siphonage assure le passage des gouttelettes de la matière grasse vers le ballon. Cette extraction dure environ 4 heures, et l'hexane peut être récupéré par le passage sur le rotavapeur. Ensuite, on met les ballons dans l'étuve réglée à la température d'ébullition de l'hexane pour éliminer complètement les restes de l'hexane. Le ballon est ensuite refroidi dans un dessiccateur et pesé de nouveau (P2). Le pourcentage de la matière grasse est calculé par:

$$\% MG \equiv \frac{P2 - P1}{P0} \times 100$$

Avec : P0: Prise d'essai de l'échantillon.

P1: Poids du ballon à vide.

P2: Poids du ballon contenant l'extrait gras.

III.1.9. Dosage de la farine de grignons d'olive (Neutral Detergent Fiber) (NDF) et (Acid Detergent Fiber) (ADF) par la méthode de VAN SOEST

III.1.9.1. Détermination du NDF

Le NDF, qui est le résidu après une attaque au détergent neutre, permet de connaître la teneur en parois totales. La teneur en NDF de matière sèche représente la somme des teneurs en hémicellulose, cellulose et lignine.

Réactifs et quantités utilisés:

*18,62 g d' EDTA (ethylénediamine tetra acetate de dissodium, $C_{10}H_{14}N_2 Na_2O_8$);

*6,81 g de borate de sodium décahydrate ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$);

*30 g de sulphate de sodium lauryl ($C_{12}H_{25}SO_4Na$);

*4,56 g de disodium hydrogénophosphate (Na_2HPO_4).

Préparation de la solution neutre (des réactifs):

Pour la préparation de cette solution, les quantités d'EDTA et de borate de sodium sont dissoutes dans une quantité suffisante d'eau distillée. La dissolution des réactifs est assurée par un agitateur chauffant ($\approx 50^\circ C$), puis nous ajoutons le reste des réactifs. Après la dissolution complète, le volume est complété par l'eau distillée et ajusté à 1000 ml.

Mode opératoire pour la détermination des NDF:

- Peser 0.5 g (P0) de l'échantillon, l'introduire dans un ballon de 500 ml.

- Ajouter 50ml de la solution neutre.
- Porter à reflux pendant 1h.
- Filtrer sous vide dans un creuset préalablement taré.
- Rincer avec l'eau distillée bouillante.
- Porter les creusets à l'étuve pendant 24h.
- Peser (P1) après refroidissement dans un dessiccateur.
- Incinération de résidu après traitement avec la solution neutre (P2) à une température de 550 °C et une durée de 4 heures.

$$\% NDF \equiv \frac{P1 - P2}{P0} * 100$$

Avec : P0: La prise d'essai

P1: Poids de creuset après étuvage

P2: Poids de creuset après incinération

III.1.9.2. Détermination du taux de lignocellulose (ADF)

L'ADF, qui est le résidu après une attaque avec un détergent acide, représente la somme de la cellulose et de la lignine.

Réactifs utilisés:

- L'acide sulfurique (95-96%) ;
- Le C.T.A.B (cétyl triméthyl ammonium bromure: $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Br^-$).

Préparation de la solution acide:

La solution est préparée par dissolution de 20g de C.T.A.B dans une quantité d'eau distillée puis les 30ml d'acide sulfurique sont ajoutées avec précaution, le volume est ensuite complété jusqu'à un litre (1000ml).

Mode opératoire:

- Peser 0,5g (P0) de l'échantillon, l'introduire dans un ballon de 500ml.
- Ajouter 50 ml de la solution acide.
- Porter à reflux pendant 1h.
- Filtrer sous vide dans un creuset préalablement pesé.
- Rincer avec l'eau distillée bouillante.
- Mettre les creusets dans l'étuve à une température de 105° C, pendant 24h.
- Peser (P2) après refroidissement.

$$\% ADF \equiv \frac{P2 - P1}{P0} * 100$$

Avec : P0: La prise d'essai

P1: Poids du creuset à vide

P2: Poids du creuset contenant le résidu après traitement avec la solution acide et étuvage.

III.1.9.3. Détermination du taux de cellulose

- Fermer la base des creusets, contenant le résidu ADF, avec du papier parafilm.
- Mettre une quantité d'acide sulfurique à 72% dans les creusets et maintenir l'attaque pendant 3h avec une agitation chaque demi-heure.
- Décoller le papier para film.
- Filtrer sous vide et rincer avec de l'eau distillée bouillante.
- Mettre les creusets dans l'étuve à une température de 105° C, pendant 24h.
- Peser (P3) après refroidissement dans le dessiccateur.

$$\% cellulose = \frac{P2 - P3}{P0} * 100$$

Avec : P3: Poids du creuset contenant le résidu après attaque avec H₂SO₄

III.1.9.4. Détermination du taux de lignine

- Porter les creusets contenant le résidu précédent, au four à moufle jusqu'à une température de 550° C pendant 4h.
- Peser P4 après refroidissement des cendres toujours dans un dessiccateur.

$$\% lignine = \frac{P3 - P4}{P0} * 100$$

Avec : P4: Poids du creuset contenant les cendres

III.1.9.5. Détermination du taux de l'hémicellulose

$$\% \text{ hémicellulose} = \% \text{ NDF} - \% \text{ ADF}$$

III.2. Techniques expérimentales

III.2.1. Synthèse de PE-g-MA en solution

La synthèse de l'agent comptabilisant PE-g-MA a été effectuée selon le protocole expérimental suivant :

La réaction de greffage est effectuée dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant. Le mélange réactionnel constitué de 10g de Polyéthylène à haute densité (PEHD), 25% en poids de l'anhydride maléique (AM), ajoutés à 100 ml de xylène. Le mélange est porté à reflux avec agitation constante, continue et sous une atmosphère inerte à une température de 140 °C jusqu'à la dissolution totale. On ajoute 1% de PBO au mélange dissout, à cet instant on note le temps et on poursuit la réaction pendant 3heure.

A la fin de la réaction, le contenu du ballon est versé dans un bécher et laissé refroidir à la température ambiante. Une fois, le mélange est bien refroidi, on procède à sa dissolution dans 100 ml de xylène, porté à reflux et sous agitation pendant 1 heure. Le polymère est précipité dans l'acétone, lavé à plusieurs reprises par ce dernier, puis filtré. Le produit obtenu est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures [79].

Le montage de synthèse de PE-g-MA est illustré sur la figure 5:



Figure 5 : Photo du montage de synthèse de PE-g-MA.

III.2.2. Modification chimique de la FGO avec le vinyl-triacétoxy-silane

Le choix de ce traitement chimique est justifié par la réaction de condensation qui peut se produire entre les groupements $-OH$ de la cellulose et les silanes. Cette réaction permettra sans doute de réduire la concentration des groupements hydroxyles et par conséquent une diminution du caractère hydrophile de la farine du grignon d'olive. Ce changement se traduit par une meilleure adhésion interfaciale matrice / fibres. Cette modification a été effectuée selon le protocole expérimental suivant :

On introduit 100 g de la farine du grignon d'olive dans un mélange [méthanol / eau (90 / 10)] (w/w), avec une agitation continue à l'aide d'un barreau magnétique et cela pendant 12 heures et à température de 25°C, filtrée et séchée à 80°C pendant 12 heures, on obtient alors une fibre sèche.

On dissout le vinyl-triacétoxy-silane à 5 % dans le même mélange que précédemment [méthanol / eau (90 / 10)] (w/w), le pH est ajusté à 4 par l'ajout de l'acide acétique, sous agitation continue pendant 10 mn et à température de 25°C. Les fibres séchées auparavant sont immergées dans la solution préparée, sous une agitation pendant 12 heures et à température de 25°C, puis filtrées et séchées à 80°C pendant 12 heures. On obtient une farine du grignon d'olive sèche et traitée [58]. Le montage de la modification de la FGO par le silane est illustré sur la figure 6:



Figure 6 : Photo du montage de la modification de FGO par les silanes

III.2.3. Préparation des composites PE/FGO

III.2.3.1. Formulations

Différentes formulations à base de PE/GO ont été préparées par deux types de procédés de transformation à savoir le calandrage et le moulage par compression. Certaines formulations contiennent le PE, la farine du grignon d'olive non traitée et l'agent compatibilisant PE-g-MA, d'autres utilisent le PE et la farine de grignon d'olive traitée avec le vinyl-triacétoxy-silane. Le tableau 10 ci-après représente les compositions massiques des différentes formulations de PE/GO

Tableau 10 : Les compositions massiques des différentes formulations PE/GO

Formulations	vierge	PE/GONT			PE/GOTS			PE/GONT/PE-g-MA		
		F0 (g)	F10 (g)	F20 (g)	F30 (g)	F10 (g)	F20 (g)	F30 (g)	F10 (g)	F20 (g)
PE	100	90	80	70	90	80	70	85	75	65
GONT	0	10	20	30	0	0	0	10	20	30
GOTS	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0
PE-g-MA	0	0	0	0	0	0	0	5	5	5

III.2.3.2. Calandrage

Les pré- mélanges PE/GO sont réalisés dans un mélangeur à double cylindres (calandre) de type *M 89* à l'unité calandrage « *CALPLAST* » de l'entreprise Nationale des plastiques et caoutchouc (ENPC) de Sétif. Le PE est introduit à une température de 150°C, dès l'observation de la fusion complète du PE (environ 5 min), on ajoute la farine de grignon d'olive (pendant 3 min). Pour les formulations qui contiennent un agent de compatibilisant, un temps de 3 min sépare l'ajout de la farine de l'additif. Le composite est récupéré sous forme de film d'épaisseur non uniforme voir

figure 7. Ces films sont ensuite broyés en granulés pour être utilisés dans le moulage par compression.



Figure 7 : Photo de la préparation des films de composites par calandrage.

III.2.3.3. Moulage par compression

Le mélange ainsi obtenu par calandrage est introduit dans le moule entre deux feuilles de Téflon est compressé à l'aide d'une presse de marque *FONTUME HOLLAND* à une température de 180°C, sous une pression de 250 KN et pendant un temps de séjour de 5 min. Un préchauffage est réalisé jusqu'à une fusion préliminaire du mélange, afin d'éviter la présence des bulles d'air, un dégazage est effectué avant l'application de la pression finale. Des plaques d'épaisseur de 2 mm sont obtenues, elles sont par la suite découpées sous forme d'haltère et carrés pour servir dans les différents tests de caractérisation.

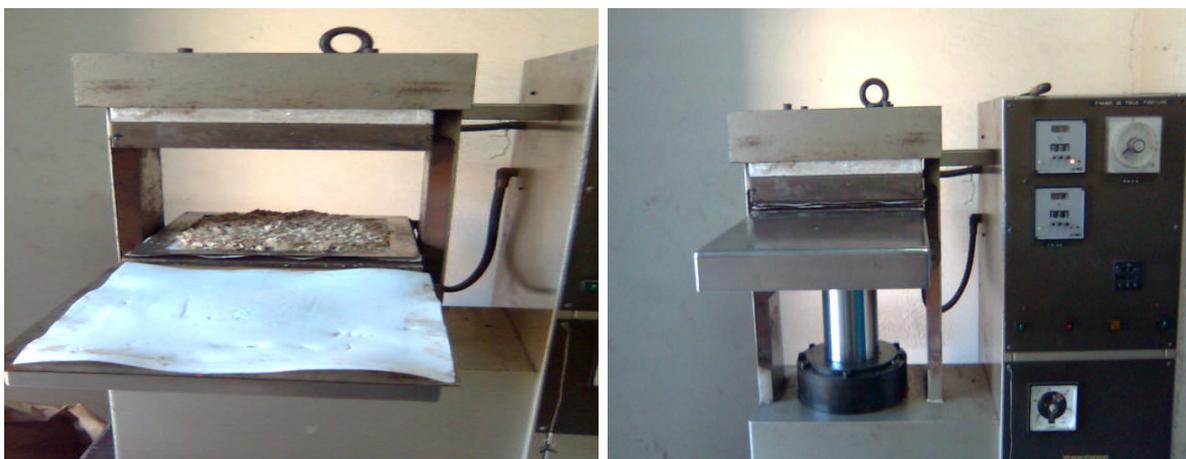
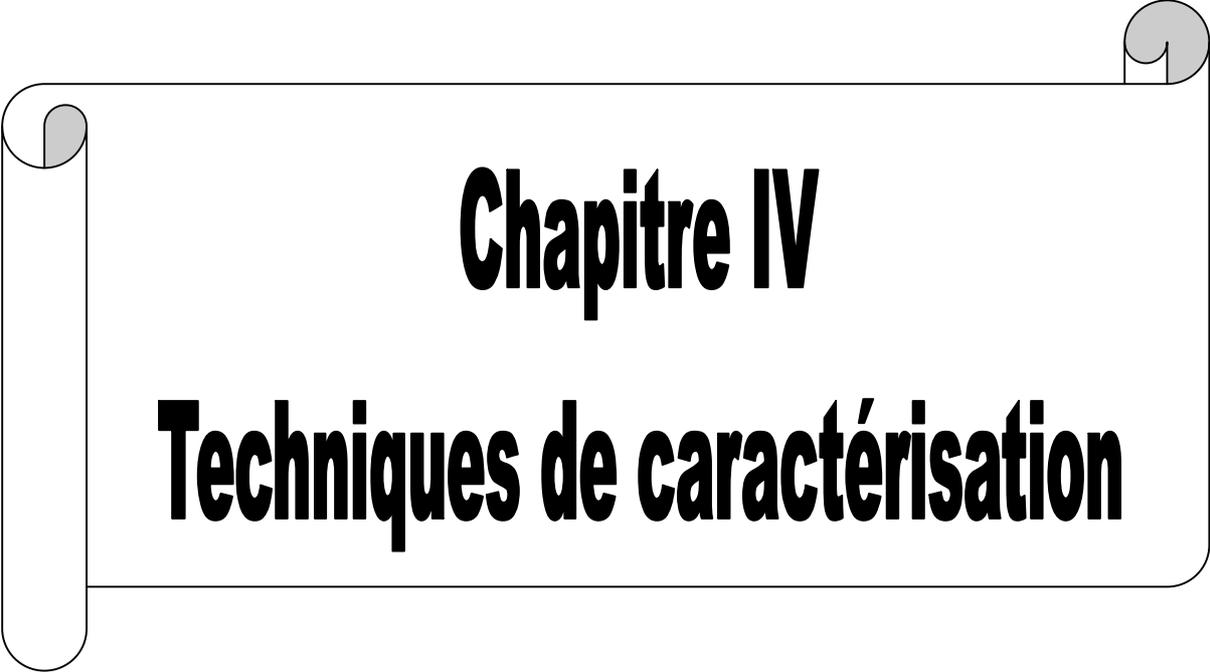


Figure 8 : Photo de la une presse utilisée pour la préparation des plaques



Chapitre IV

Techniques de caractérisation

Chapitre IV. Techniques de caractérisation

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

- analyse spectrale par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
- test de mouillabilité
- dosage chimique.
- diffraction des rayons X.
- propriétés physique : Test de densité et test d'absorption d'eau.
- test rhéologique (indice de fluidité)
- propriétés mécanique : tests de traction, de choc et de dureté shore.
- propriétés thermique : Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).
- propriétés morphologique : Microscope Electronique à Balayage (MEB).

IV.1. La spectroscopie IRTF

Le processus d'éthérisation de la farine du grignon d'olive par Le vinyl-triacétoxy silane induit des modifications structurales dans la FGO facilement détectées par spectroscopie IRTF.

Les spectres infrarouges des différents échantillons, on été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transforme de fourrier (IRTF) de modèle *SHIMADZU FTIR-8400S* avec une résolution de 4 cm^{-1} et dans la région 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

IV.2. Test de mouillabilité

Ce test a pour but de mettre en évidence le caractère hydrophile ou hydrophobe de la fibre de grignon d'olive après traitement. Le principe consiste à introduire quelques grammes de la FGO traitée et non traitée dans deux béciers différents contenant de l'eau distillée. Si la fibre flotte sur l'eau, le caractère hydrophile a diminué, en revanche si la fibre précipite dans l'eau distillée donc y a pas eu de changement sur le caractère hydrophile.

IV.3. Titration chimique

Le dosage chimique consiste à faire réagir la substance à doser, préalablement dissoute avec un réactif convenablement choisi de concentration connue.

La détermination qualitative du taux de greffage de l'anhydride maléique sur le polymère (PEHD) est décrite par *X.Y. Liu et al*, et *Charoen Nakason et al* [71,80].

Le mode opératoire consiste à peser 1g de polymère modifié, le porter à reflux à 140°C dans 100ml de xylène et sous agitation, jusqu'à la dissolution totale. La solution chaude est titrée par une solution d'hydroxyde de potassium alcoolique « isopropanol » 0,05 N, en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur.

Le taux de greffage, TG (%) est évalué selon la formule suivante :

$$TG (\%) = \frac{V_{KOH} * N_{KOH} * Eqg (AM) * 100}{P}$$

Avec :

- V_{KOH} : Volume de KOH.

- N_{KOH} : Normalité de KOH.

- Eqg (AM) : équivalent gramme de l'AM.

- P : prise d'essai.

IV.4. La diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'Université de Bejaia, en utilisant la raie Cu-K de longueur d'onde $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$. La source de rayon X est un tube céramique muni d'une anode de cuivre et alimentée par un courant de 45 kV et une intensité de 30 mA. Chaque balayage a été effectué avec un temps de mesure de 6.05 secondes/pas. La plage d'angle balayée est comprise entre 1° et 70°. La distance entre les feuillettes est calculée à partir de la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Avec : d représente la distance interréticulaire des plans $\{h k l\}$.

θ est l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans.

λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés.

n est un nombre entier positif, appelé ordre de la diffraction.

IV.5. Caractérisation physique

IV.5.1. Détermination de la densité

La détermination de la densité des échantillons est réalisée par l'intermédiaire de la mesure de la poussée d'Archimède exercée sur le volume d'échantillon immergé dans l'eau distillée de température connue. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un densimètre possédant une balance *Mettler H6T*, précise au dixième de mg, selon la norme *ISO 1183*. Si A est la masse de l'échantillon dans l'air et P sa masse une fois complètement immergé dans l'eau distillée. La masse volumique de l'échantillon est calculée à partir de la formule suivante :

$$\rho = \frac{A}{P} \cdot \rho_0$$

Avec :

ρ : La masse volumique de l'échantillon (g /cm³)

A : le poids de l'échantillon dans l'air (g)

P : La poussée sur le solide (g)

ρ_0 : La masse volumique de l'eau distillée.



Figure 9 : Photo du densimètre utilisé

IV.5.2. Test d'absorption d'eau

Le problème d'affinité des fibres naturelles avec l'eau intervient négativement sur les propriétés des composites Polymères/ Fibres naturelles. Pour éliminer la quantité d'eau retenue, il ya lieu de sécher des éprouvette carrés de 50 mm de coté, dans une étuve pendant 24 h à 50°C, on les laisse refroidir dans un dessiccateur et on les pèse (m_0) sur une balance analytique de précision 0.0001g. Ensuite on immerge les éprouvettes dans un récipient d'eau distillée à une température de 23°C, selon la norme *NF 51-002*. Chaque 24h, on fait un prélèvement, on enlève toute l'eau superficielle avec du papier absorbant. On pèse de nouveau les éprouvettes (m), l'opération continue pendant cinq jours.

La variation de masse en (%) est donnée par la formule suivante :

$$\Delta m \% = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100$$

IV.6. Indice de fluidité

La fluidité est l'aptitude de la résine à couler dans le moule dans des conditions de températures et de pression bien définies. Pour déterminer l'indice de fluidité « melt flow index », une méthode simple rapide est adoptée. L'indice de fluidité est mesuré à l'aide d'un appareil « *Extrusion plastometer* » de type **B4100.01**, selon la norme *ASTM Standard D1238* et *ISO 1133(197-01-05)*, qui consiste à déterminer la quantité de matière qui s'écoule à travers une filière de diamètre et de longueur donnée, placée dans un four, sous un poids spécifique (2.16 Kg) et sous une température de 190 °C, pendant un temps de 10 minutes. La photo d'un fluidimètre utilisé est illustrée sur la figure 10. La formule de l'indice de fluidité est donnée par la formulation suivante :

$$\text{MFI} = \frac{600 * m}{t} \quad \text{g/10min}$$

Avec

MFI : Indice de fluidité exprimé en g/10 min

m : poids moyen de l'extrudât

t : temps en s



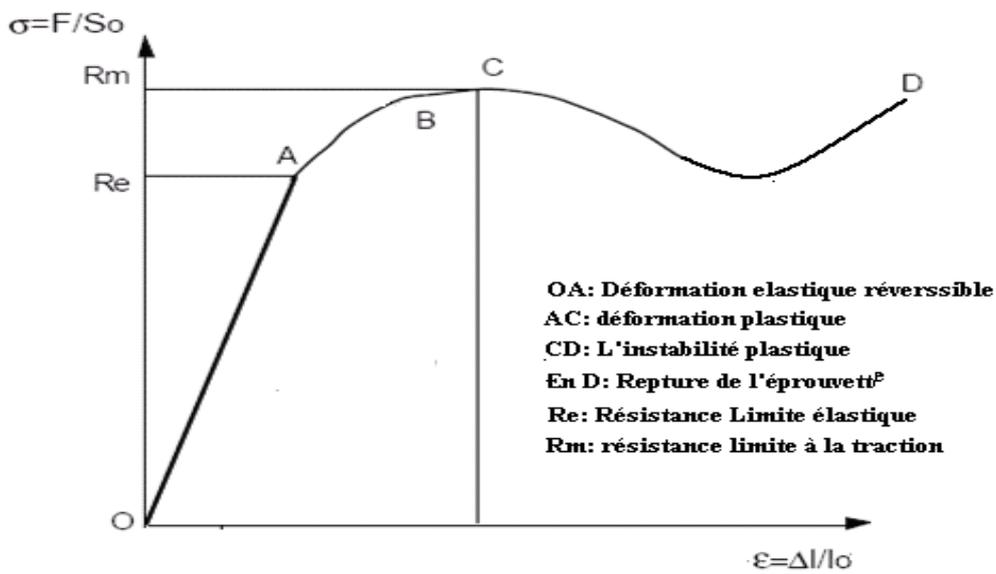
Figure 10 : Photo d'un fluidimètre

IV.7. Tests mécaniques

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

IV.7.1. Test de traction

C'est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé, qui consiste à soumettre une éprouvette en forme d'altère de type « *H2* », dans les mâchoires d'un dynamomètre. La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des plaques est effectuée au niveau de laboratoire de « *CATEL* » à Alger à l'aide d'une machine de traction de type *BTC-FR 2,5TN.D09*, selon la norme *ISO 527, juin 1993*. La vitesse de déformation est maintenue constante à 250 mm/min. La machine est reliée à un micro-ordinateur qui effectue tous les calculs nécessaires et trace les courbes contrainte/déformation. La figure 11 représente la courbe théorique contrainte /déformation des matériaux polymères en général [81].



Figure

11: Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères.

La pente de la partie linéaire OA (Figure 9) représente le **module d'Young (E)** exprimé en MPa ou en GPa, appelé aussi ou module d'élasticité. On appelle **loi de Hooke** la relation

$$\sigma_{\text{élastique}} = E * \epsilon_{\text{élastique}}$$

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

$$\delta = \frac{F}{S}$$

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

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

$$\epsilon \% = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

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

La photo de la machine de traction utilisée est illustrée sur la figure 12.

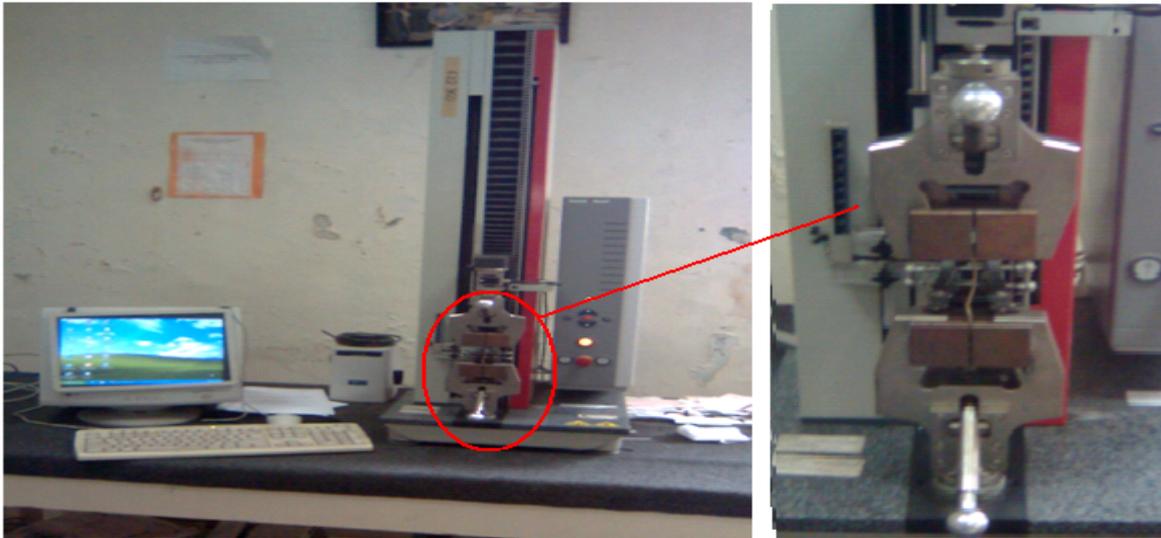


Figure 12 : Photo de la machine de traction utilisée

IV.7.2. Test de choc

La résistance au choc donne une mesure de la résilience ou de la capacité du matériau de résister à la rupture sous l'effet d'un impact à grande vitesse. La résistance au choc des mélanges est réalisée à l'aide d'un marteau pendule de type « *Isod* », chargé d'une force de 7.5 joules, selon la norme ASTM D-4020. L'essai consiste à rompre d'un seul coup une éprouvette de forme parallélépipède de 8 cm de longueur, de 1 cm de largeur et de 2 mm d'épaisseur et mesurer l'énergie absorbée par la rupture. La résistance au choc (résilience) est calculée selon la formule suivante :

$$R = E_{\text{abs}} / h \times e$$

- Avec :
- R : résistance au choc (KJ /m²).
 - E_{abs} : énergie absorbée (KJ).
 - h : largeur de l'éprouvette (m).
 - e : épaisseur de l'éprouvette (m).

IV.7.3. Test de dureté shore D

La mesure de la dureté shore D a été réalisée au niveau du laboratoire de « *CABEL* », à Alger. L'essai consiste à appliquer un effort tendant à enfoncer l'aiguille d'un duromètre shore D suivant la norme *NF ISO T 51-123*, sur des plaques de $5 \times 5 \text{ cm}^2$. La lecture se fait directement sur le duromètre après la pénétration de 15 seconds. La photo du duromètre utilisé est illustrée sur la figure 13.



Figure 13 : Photo du duromètre utilisé

IV.8. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique a pour but d'évaluer la perte de masse que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de la température. L'appareillage utilisé est de type « *SETAREM TGA 92* », constitué d'une ATG/DTG/ATD couplé et piloté par un micro-ordinateur. Les expériences ont été menées sur des échantillons de masse allant de 10 à 20 mg, lesquels sont mis dans un creuset en latine et chauffés dans un milieu inerte d'azote avec une vitesse de chauffe de l'ordre de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et dans une gamme de température allant de 20°C à 700°C .

IV.9. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet de visualiser des structures par bombardement d'électrons. Les électrons incidents excitent la couche superficielle de l'échantillon, produisant une émission d'électrons secondaires. Ceux-ci seront plus facilement émis par les reliefs de la surface de l'échantillon et donneront naissance à des zones lumineuses alors que les creux apparaîtront plus sombres. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons à surface fracturée sur un microscope électronique à balayage de marque *FEI CONTA 200*.



Chapitre V

Résultats et discussions

Chapitre V. Résultats et discussions

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

L'objectif de cette étude consiste à réduire le caractère hydrophile de la farine de grignon d'olive par l'élimination des groupements hydroxyles, par une réaction de condensation en utilisant le vinyl-triacétoxy-silane.

L'identification des groupements fonctionnels issus de la réaction de condensation a été mise en évidence par l'analyse spectroscopique IRTF, et par la DRX, et l'effet de la modification sur les propriétés thermique et physique a été également examiné par thermogravimétrie ATG/DTG et par le test de mouillabilité respectivement.

V.1.1. Caractérisation chimique de la farine de grignon d'olive

La composition chimique de la farine du grignon d'olive, à été déterminé par M^{elle} **Djilali Nouara** [25], au niveau du laboratoire des matériaux organiques, Université de Bejaia. Les différents résultats sont représentés sur le tableau 11.

Le tableau 11 : La composition chimique de la farine du grignon d'olive.

Composition chimique globale	Farine de grignon d'olive brute (%)	Composition chimique de la paroi	Farine de grignon d'olive brute (%)
MS	92.10 ± 0.17	NDF	82.09 ± 1.30
Th	07.90 ± 0.17	ADF	63.99 ± 2.22
MM	03.61 ± 0.04	Cellulose	40.56 ± 0.49
MO	96.39 ± 0.04	Lignine	23.43 ± 1.87
MG	14.31 ± 0.03	Hémicellulose	18.10 ± 2.35
MA	0.19 ± 0.01	Silice	0.62 ± 0.007

V.1.2. Caractérisation de la farine de grignon d'olive traitée par le vinyl-triacétoxy-silane

V.1.2.1. L'analyse spectroscopique (IRTF)

La figure 14 montre les spectres IRTF de la farine de grignon d'olive avant et après traitement. Selon C. Panayiotou *et al* [82], les attributions des fonctions chimiques pour chaque bande d'absorption qui apparaît sur les spectres IRTF de la fibre cellulosique sont énumérées dans le tableau 12.

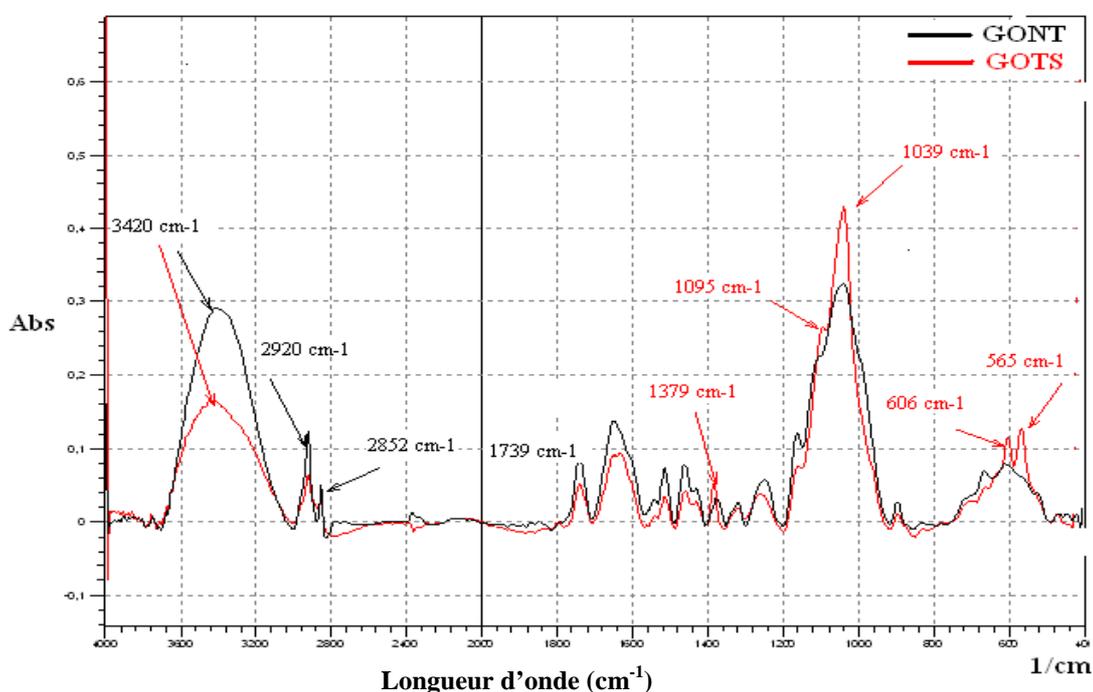


Figure 14 : Spectres (IRTF) de la FGO traitée et non traitée.

Tableau 12 : Les bandes d'absorption enregistrées pour la fibre cellulosique

Nombre d'onde cm^{-1}	Types de vibration
3200-3600	Vibration d'élongation des hydroxyles O-H
2920	Vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-H du groupe CH_2
2852	Vibration d'élongation symétrique des liaisons C-H du groupe CH_2
1739	Vibration des groupements carbonyles C=O
1600-1650	Vibration d'élongation des hydroxyles O-H de l'eau
1510	Vibration du cycle aromatique
1440-1460	Vibration de déformation asymétrique des liaisons C-H du cycle aromatique
1379	Vibration de déformation symétrique des liaisons C-H dans le plan des polysaccharides
1235-1270	Vibration d'élongation des groupements C-O
1168	Vibration d'élongation antisymétrique des liaisons C-O-C de la cellulose et de l'hémicellulose.
1039	Vibration de déformation des liaisons C-O-C de la cellulose et de l'hémicellulose
600	Vibration d'élongation des hydroxyles O-H hors plan des polysaccharides.

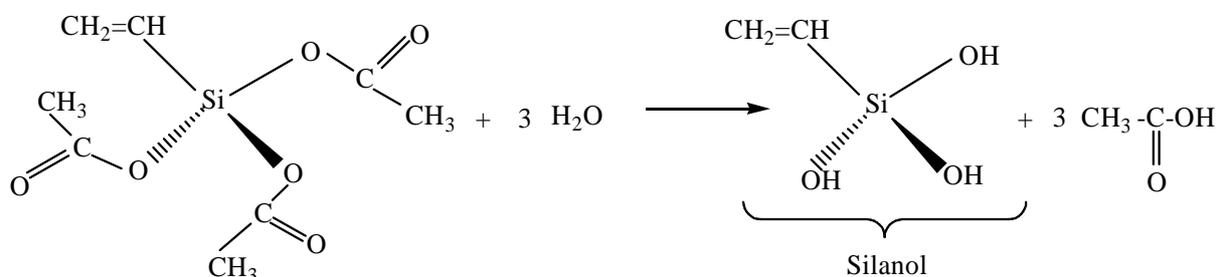
En revanche, pour le spectre de la farine de grignon d'olive traitée avec le vinyl-triacétoxy-silane, on peut voir clairement l'apparition des mêmes pics enregistrés pour la FGONT mais à l'exception de la bande d'absorption qui est située dans la région 3700 et 3050 cm^{-1} , et qui correspond aux vibrations d'élongations des groupements hydroxyles (-OH), pour la quelle on enregistre une diminution de son intensité comparée à la FGONT. Cette diminution est attribuée principalement à la diminution du caractère hydrophile de la farine du grignon d'olive après traitement. Ces résultats sont confirmés par le test d'absorption d'eau et sont aussi en parfaite accord avec celles de *M. Kaci et al* [43] et *Magnus Bengtsson et al* [63].

On enregistre aussi pour la farine de grignon d'olive traitée, une bande d'absorption à 1165 cm^{-1} qui peut être assignée aux groupements Si-O-cell ou Si-O-Si, le premier confirme le greffage du silane sur les fibres et le deuxième est une indication que la condensation intermoléculaire s'est produite entre les groupes silanols adjacents. On remarque aussi une bande

d'absorption centrée à 1095cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongation des groupements Si-O-Si, cela peut être attribué à la substitution des groupements -OH des hémicellulose par des groupements silanols (obtenu, lors de l'hydrolyse des silanes) par réaction de condensation, signature de la réaction de silanisation. Une bande d'absorption qui correspond aux résidus insolubles (Si-OCH_3) apparaît à 1039cm^{-1} . Ces résultats sont en accord avec les résultats de *S.Boufi et al (2006)* [67]

La réaction de salinisation de la farine de grignon d'olive avec le silane comme agent modifiant a bien été confirmé par l'analyse spectroscopique IRTF. Par ailleurs on peut proposer le mécanisme réactionnel suivant :

a- Réaction d'hydrolyse du vinyl-triacétoxy silane.



b-Réaction de condensation.

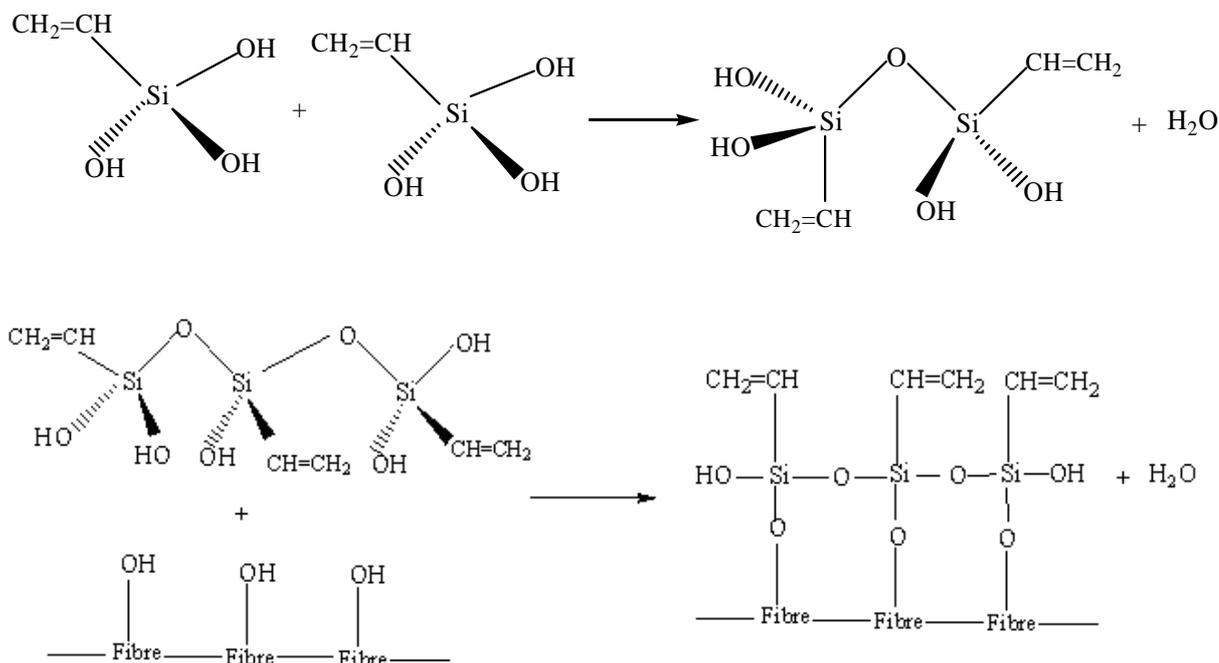


Schéma 16: Réaction d'hydrolyse et de condensation des silanes avec une fibre cellulosique

V.1.2.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) :

a- Les thermogrammes ATG :

Les thermogrammes ATG de la farine du grignon d'olive traitée et non traitée enregistrés sont représentés sur la figure 15:

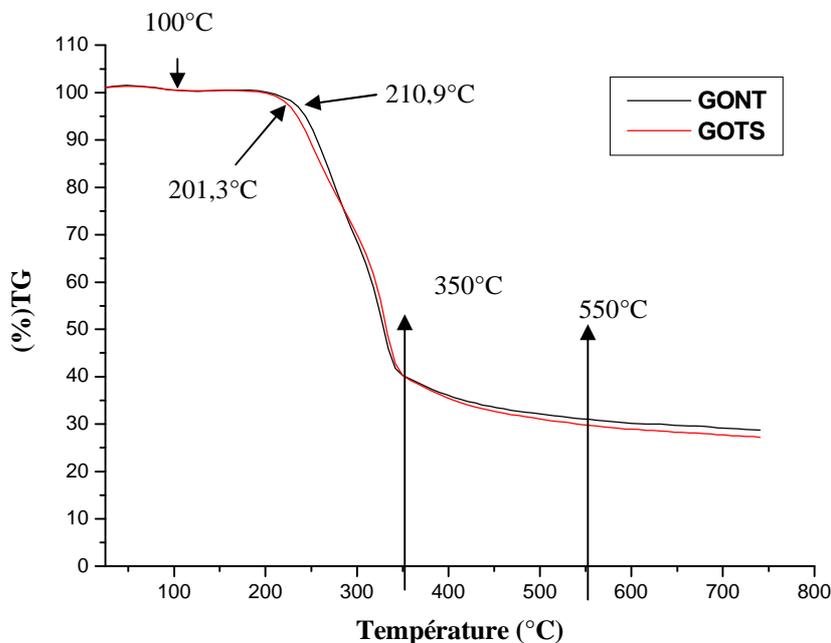


Figure 15: Thermogrammes ATG de la farine du grignon d'olive traitée et non traitée.

D'après la figure 15, on observe clairement que le profil de dégradation thermique de la farine grignon d'olive traitée est similaire à celui de la farine du grignon d'olive non traitée. Des différents thermogrammes on peut tirer les conclusions suivantes :

Au voisinage de 100°C, une faible perte de masse quasi instantanée est enregistrée, elle peut être attribuée à l'évaporation de l'eau absorbée à la surface des particules de la farine du grignon d'olive.

Une perte de masse très importante est enregistrée entre 200 °C et 350°C, elle correspond à la décomposition de l'hémicellulose et de la cellulose. Plus précisément la dégradation thermique de la cellulose se produit essentiellement dans une zone de température comprise entre 310 et 350 °C. Les hémicelluloses sont moins stables thermiquement que la cellulose, généralement elles se dégradent à des températures comprises entre 200 et 260 °C.

Une deuxième perte de masse est enregistrée aux environs de 350°C, qui correspond à la décomposition de la lignine. Au delà de 500°C le résidu composé essentiellement des cendres est pratiquement stable. Ces résultats sont en accord avec les résultats de *Mariano percella et al* [61] et *Ersan Putun et al* [83].

La température de début de décomposition pour la farine du grignon d'olive non traitée, est enregistrée à environs 210,9°C, par contre pour la farine du grignon d'olive traitée elle est de 201,3°C, on conclue donc que la farine du grignon d'olive non traitée est plus stable thermiquement que la farine du grignon d'olive traitée, cela est peut être liée à la diminution des liaisons hydrogènes dans la farine non traitée qui nécessite des énergies de ruptures importantes. Ces résultats sont en parfaite accord avec ceux obtenus par *Edith Mader* [36].

b- Les thermogrammes DTG

Les thermogrammes ATG de la farine du grignon d'olive traitée et non traitée enregistrés sont représentés sur la figure 16.

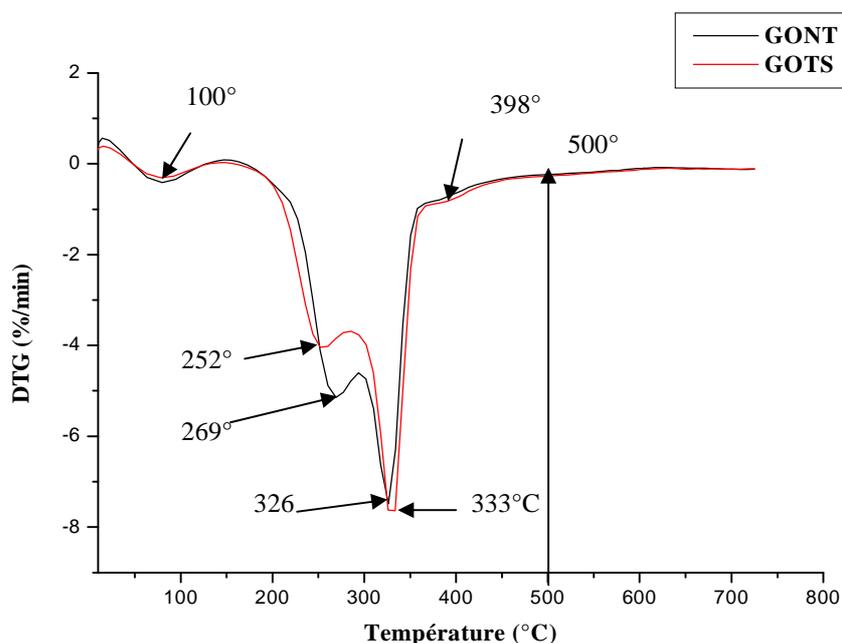


Figure 16 : Thermogrammes DTG de la farine du grignon d'olive traitée et non traitée

Plusieurs propriétés thermiques importantes sont tirées de ces données, telles que la température de début de décomposition, la vitesse maximale de décomposition ainsi que la température maximale correspondante. Ces propriétés sont résumées sur le tableau 13.

Tableau 13 : Comportement thermique de la farine de grignon d'olive non traitée et traitée avec vinyl-triacétoxy-silane.

	Température de début de décomposition	Température et Vitesse maximale de décomposition du 1 ^{er} Pic	Température et Vitesse maximale de décomposition du 2 ^{er} Pic
FGONT	210.9 °C	T= 269.1°C V= 5,141 %/min	T= 326.2 °C V= 7.484%/min
FGOTS	201.3 °C	T= 252°C V= 4,039 %/min	T= 333.7°C V=7.640 % /min

D'après la figure 16, on remarque l'apparition de trois pics endothermiques, le premier est localisé au voisinage de 100°C, il correspond à l'évaporation de l'eau, le deuxième est à 252°C pour la FGOTS qui correspond à une vitesse de dégradation de 4,039% / min, pour la FGONT le pic est à 269°C qui correspond à une vitesse de 5,141% / min. Ces pics correspondent à la décomposition de l'hémicellulose.

Le troisième pic plus intense est enregistré à 326°C et à 333°C pour la FGONT et FGOTS respectivement, il correspond à la décomposition de la cellulose.

On remarque également un quatrième pic quasi-instantané à 398°C qui correspond à la décomposition de la lignine, au delà de 500°C, on enregistrer un palier stable. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par *Sanjay K. Nayak et al* [55].

V.1.2.3. La diffraction des rayons X (DRX)

La figure 17 représente les spectres DRX de la farine du grignon d'olive non traitée et traitée.

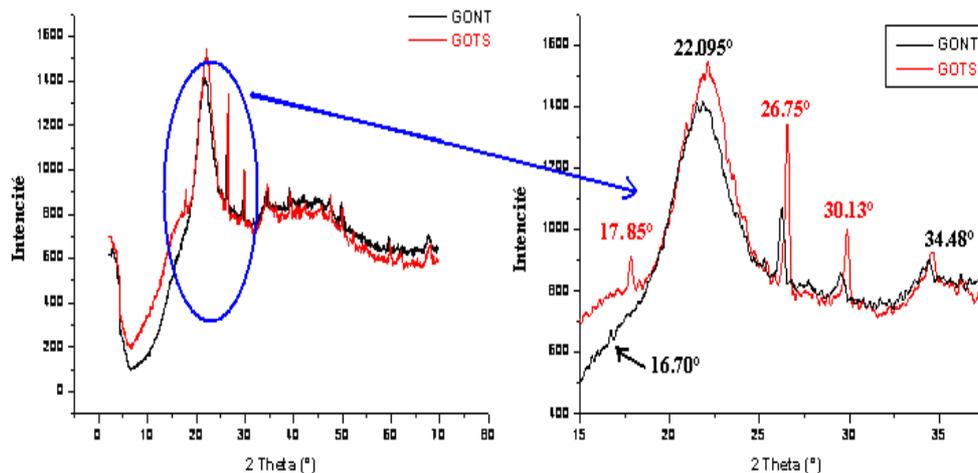


Figure 17 : Spectre DRX de la farine de grignon d'olive non traitée et traitée avec le vinyl-triacétoxy-silane.

Sur le spectre de la farine de grignon d'olive non traitée, on observe l'apparition de plusieurs pics. **C. Panayiotou et al** [82], ont associé chaque pic à un plan atomique imaginaire, ces plans sont désignés par des indices de miler (h, k et l). A titre d'exemple la réflexion à 16.70° est relatif au plan (110), la réflexion à 22° correspond au plan (200) et la réflexion à 34.48° est relatif au plan (023) ou (004).

Pour le spectre de la farine de grignon d'olive traitée avec le vinyl-triacétoxy-silane, on peut voir clairement l'apparition des mêmes pics enregistrés pour la FGONT mais avec une intensité plus importante et le décalage des pics enregistrés à 16.70°, 22°, 26.75° et à 30.48°, vers des valeurs de 2 θ plus grandes. Ce qui signifie que la distance inter-réticulaire d devienne plus faible, autrement dit les mailles deviennent plus rapprochées, expliquant de ce fait la destruction des liaisons hydrogènes.

Après traitement le taux de cristallinité a diminué, passant de 45% pour la FGONT à 34% pour la FGOTS. **Shiraishi et al** [84] ont rapporté que l'estérification de la fibre a lieu dans les régions amorphes et aussi sur la surface des cristallites, donnant lieu à l'ouverture d'une partie des chaînes hydrogène-cell, formant ainsi une nouvelle cellulose amorphe. Le réactif peut réagir dans cette nouvelle phase produite. **Marcovich et al** [85] ont démontré que le traitement de la farine du bois avec l'anhydride maléique a mené à la réduction du taux de cristallinité. Un

comportement semblable a été trouvé par *Liao et al* [86] et *Moharana et Tripathy* [87] pour les fibres de jute et de bois modifiées avec différents réactifs.

V.1.2.4. Le test de mouillabilité

Ce test a été effectué sur la farine de grignon d'olive traitée et non traitée dans le but de voir la diminution du caractère hydrophile de la FGO après modification chimique. En effet, le caractère hydrophobe de la farine de grignon d'olive traitée avec le vinyl-triacétoxy-silane a été bien révélé comme le montre la figure 18, car celle-ci reste sur la surface de l'eau alors que la farine de grignon d'olive non traitée reste en suspension dans l'eau distillée due au caractère colloïdale des ces particules

Ce test, quoique uniquement qualitatif permet de mettre en évidence les nouvelles propriétés d'hydrophobicité conférées à la farine de grignon d'olive après traitement chimique avec les silanes. Il doit être confirmé par d'autres mesures.



Figure 18: Photos illustrant le test de mouillabilité

V.2. Caractérisation de l'agent compatibilisant (PE-g-MA) synthétisé.

IV .2.3.1. Titrage chimique

Le taux de greffage (TG) est évalué selon la formule suivante :

$$\text{TG}\% = \frac{V_{\text{KOH}} * N_{\text{KOH}} * \text{Eqg (AM)} * 100}{p}$$

Avec :

- V_{KOH} : Volume de KOH.
- N_{KOH} : Normalité de KOH.
- Eqg (AM) : équivalent gramme de l'AM.
- P : prise d'essai.

Les résultats du titrage (trois essais ont été effectués) sont regroupés dans le tableau 14 :

Tableau 14 : Résultats du taux de greffage obtenu par titrage chimique

1 ^{em} essai	$V_{\text{KOH}} = 6.4\text{ml}$	TG = 1.57%
2 ^{em} essai	$V_{\text{KOH}} = 6.2\text{ml}$	TG = 1.52%
3 ^{em} essai	$V_{\text{KOH}} = 6.4\text{ml}$	TG = 1.57%
Moyenne	$V_{\text{KOH}} = 6.33\text{ml}$	TG = 1.553%

Le taux de greffage de l'anhydride maléique sur le polyéthylène haute densité, calculé d'après la moyenne des trois essais, est de 1.553%, un taux légèrement supérieur à celui des PE-g-MA commercialisés, utilisés dans la littérature qui se situe dans un intervalle de 0.50 à 0.7% [46].

V.2.3.2. Analyse spectrale (IRTF)

La figure 19 représente les spectres IRTF du PEHD vierge et du PEHD modifié (25% AM et 1% PBO). Le spectre IRTF de l'échantillon PEHD vierge enregistre les différentes bandes d'absorption qui caractérisent ce polymère. On constate principalement :

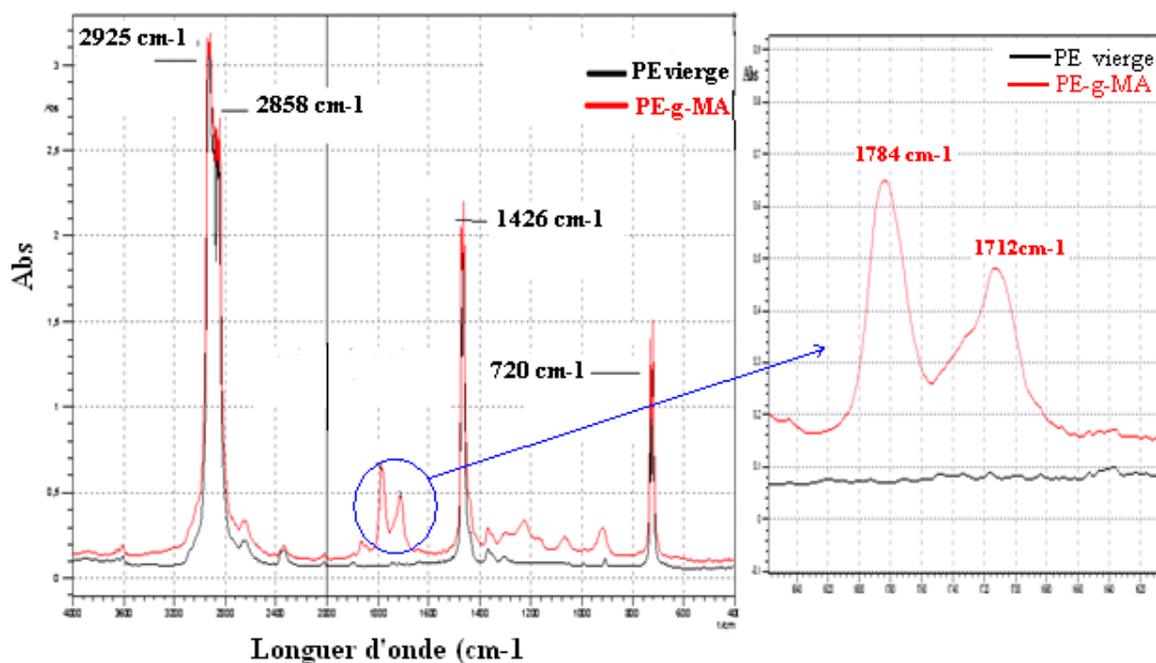


Figure 19: Spectre IRTF de PEHD et de PE-g-MA.

- ❖ La présence de deux bandes d'absorptions d'intensité forte à 2925cm^{-1} et à 2858cm^{-1} traduisant les vibrations asymétriques et symétriques des liaisons C-H de groupement CH_2 .
- ❖ Un pic centré à 1463 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation du même groupement (CH_2).
- ❖ Un autre pic d'intensité moyenne située à 720 cm^{-1} qui caractérise les vibrations d'élongation du groupement C-C de $(\text{CH}_2)_n$.

Cette analyse montre clairement que le PEHD utilisé dans cette étude est un polymère pur.

Pour le spectre IRTF du PE-g-MA synthétisé, on peut voir clairement l'apparition des mêmes bandes d'absorptions enregistrés pour le PEHD vierge avec la même intensité et l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorptions dans la région $1860\text{-}1600\text{cm}^{-1}$. Alors que ces dernières sont inexistantes pour le PEHD vierge.

Signalons aussi l'absence de bande d'absorption entre $1600\text{-}1500\text{cm}^{-1}$, caractéristique de la double liaison ($\text{C}=\text{C}$) qui nous renseigne sur l'efficacité du lavage à l'acétone dans le but d'éliminer l'AM non réagit. Et que L'AM greffé est le seul responsable de l'apparition de la bande des carbonyles.

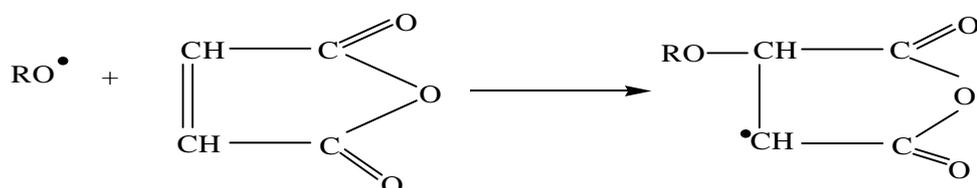
Dans la région $1860\text{-}1600\text{cm}^{-1}$, on remarque l'apparition de deux bandes d'absorption d'intensité moyenne pour le PE-g-MA situées aux environs de 1784 cm^{-1} et 1712 cm^{-1} qui

correspondent aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O de l'anhydride maléique, signature que la réaction de greffage de l'anhydride maléique sur le PEHD a bien eu lieu. Ces résultats sont en accord avec celle de **Chaojin et al** [46].

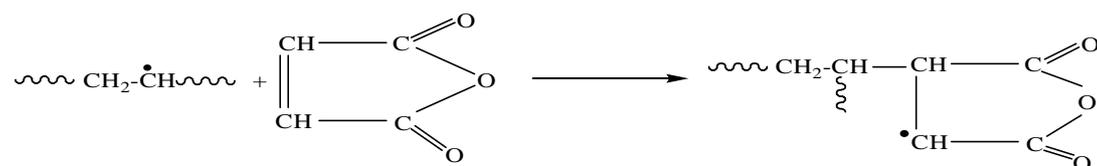
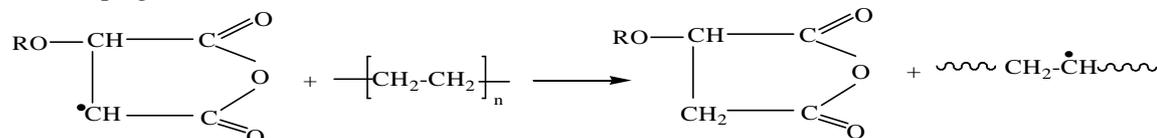
La réaction d'estérification de la farine de grignon d'olive avec le la PE-g-MA comme agent compatibilisant a bien été confirmé par l'analyse spectroscopique IRTF. Par ailleurs on peut proposer le mécanisme réactionnel suivant

✚ Greffage de l'anhydride maléique sur le polyéthylène

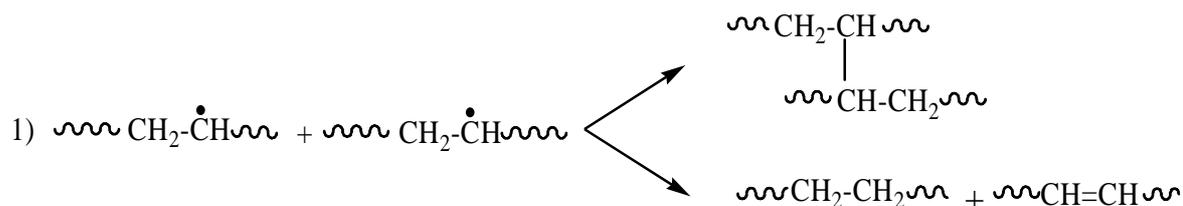
➤ *Initiation :*



➤ *Propagation :*



➤ *Terminaison :* Elle se fait soit par recombinaison ou par dismutation. On distingue trois cas :



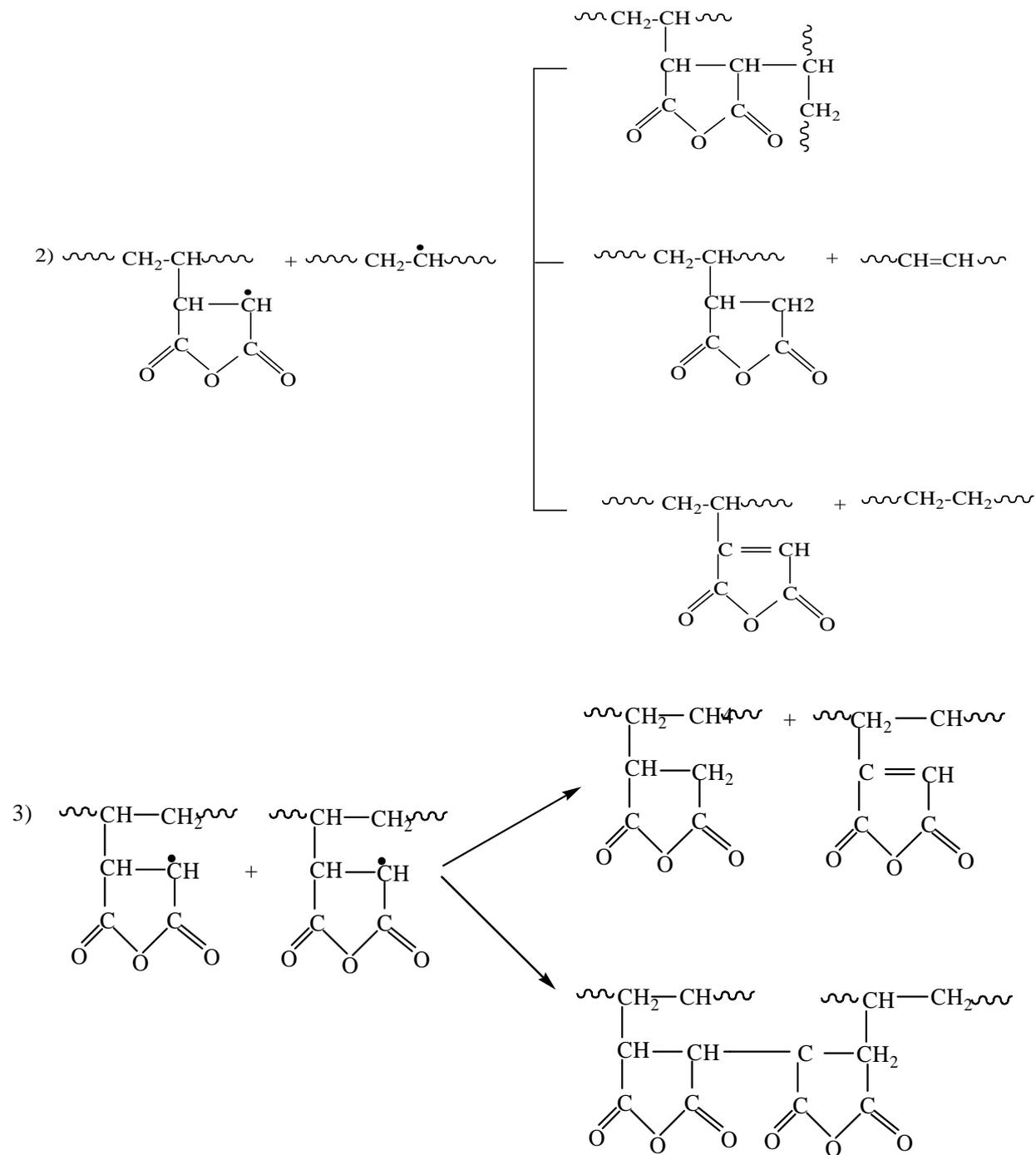


Schéma 17 : Greffage de l'anhydride maléique sur le polyéthylène

V.3.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

a- Thermogrammes ATG :

La figure 20 représente les thermogrammes ATG de PEHD vierge et du PE-g-MA synthétisé.

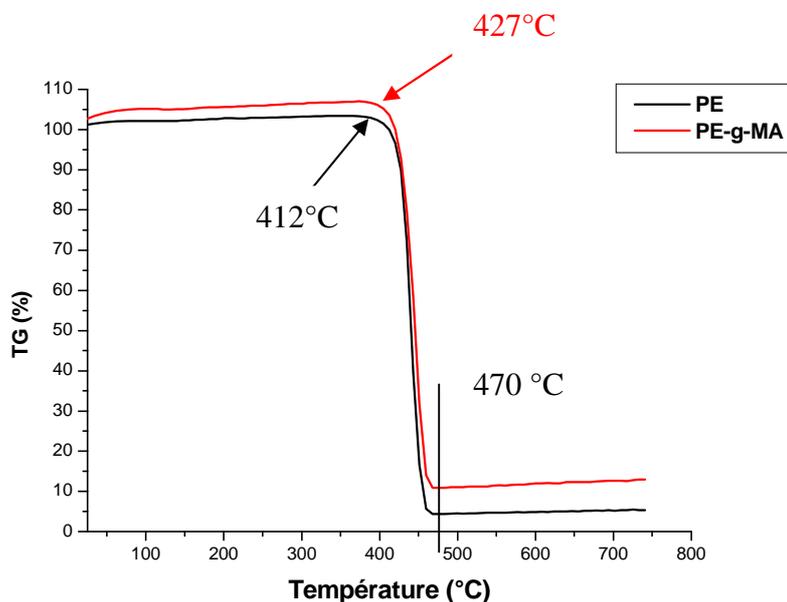


Figure 20: Thermogrammes TG de PEHD et de PE-g-MA

D'après La figure 20, on remarque que les deux thermogrammes ont la même allure et font apparaître deux stades de stabilité et un stade de décomposition.

- ✚ Le premier est enregistré dans la gamme de température 25°C-410°C, où l'échantillon est stable thermiquement. L'évolution des courbes est pratiquement constante, aussi bien pour le PEHD vierge, que pour le PE modifié.
- ✚ Le deuxième stade correspond à une perte de masse importante. Pour le PE vierge la température de début de décomposition est de l'ordre de 412°C, alors que celle du PE modifié elle est de l'ordre de 427°C. Le PE-g-MA est donc plus stable thermiquement que le PE vierge, en effet un gain de 15°C dans la température de début de décomposition est enregistré.
- ✚ Le troisième stade est un palier de stabilité, enregistré à partir de 450°C, il correspond à la formation des cendres. Le PE-g-MA enregistre 10,87% de cendre en revanche le PE n'enregistre que 4,38%. Cette différence s'explique par la décomposition du PE par mécanisme de dépolymérisation en petite molécule d'éthylène qui s'évapore facilement.

b-Thermogrammes DTG :

La figure 21 représente les thermogrammes DTG de PEHD vierge et du PEHD modifié (25% AM, 1% de PBO).

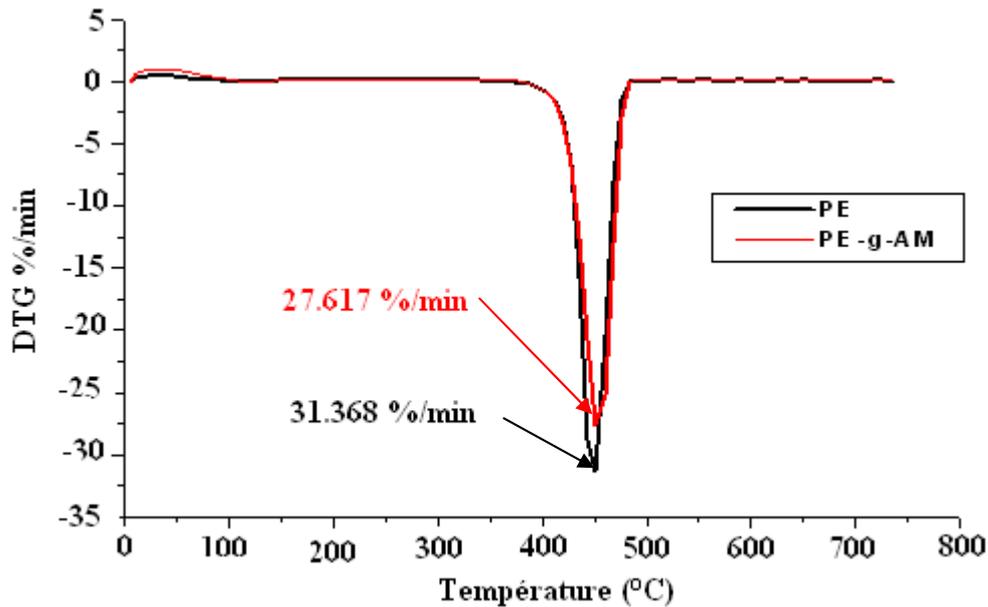


Figure 21: Thermogrammes DTG de PEHD et de PE-g-AM

On remarque l'apparition d'un seul pic endothermique, intense localisé entre 400 °C et 450°C environ.

- Les vitesses maximales de décomposition pour le PE vierge et le PE modifié est de 31,368 %/min et 27,617 %/min respectivement. par conséquent le PE-g-MA est plus stable thermiquement.
- On remarque aussi le décalage du pic vers les plus hautes températures pour l'échantillon du PE modifié avec l'AM, signature de la meilleure stabilité thermique.

V.3. Caractérisation des composites

Les propriétés structurales, physiques, rhéologiques, mécaniques, thermiques, et morphologiques, des différentes formulations des composites élaborés avec l'agent compatibilisant PE-g-MA et ceux avec la farine de grignon d'olive non traitées et traitées par le vinyl-triacétoxy-silane ont été étudiées.

V.3.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)

Les figures 22, 23, 24 et 25 représentent les spectres de la DRX des différents composites PE/GO traités et non traités

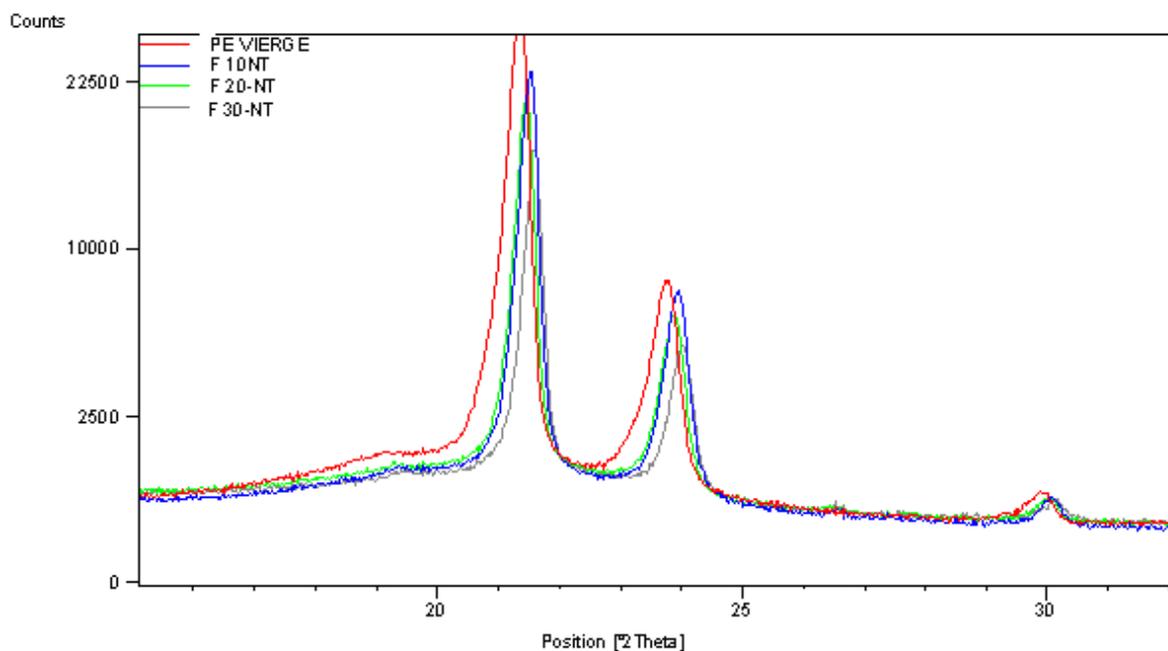


Figure 22 : Spectre DRX du PE vierge et des composites PE/GO non traités à différents taux de charge.

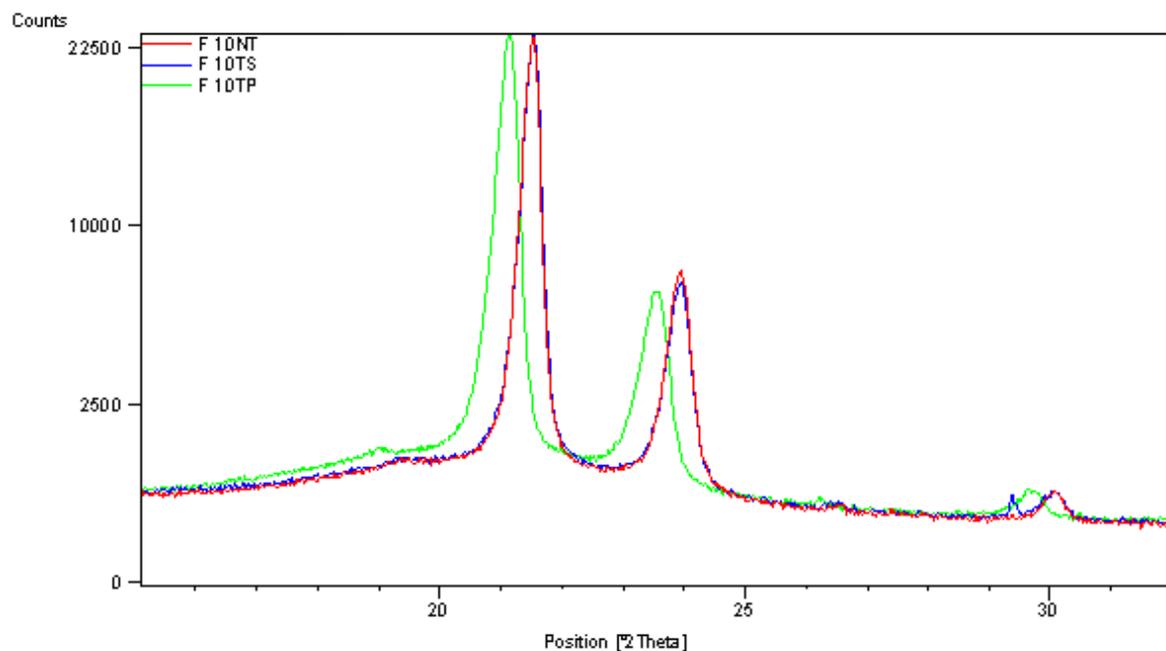


Figure 23 : Spectre DRX des composites PE/GO traités et non traités avec 10% de charge

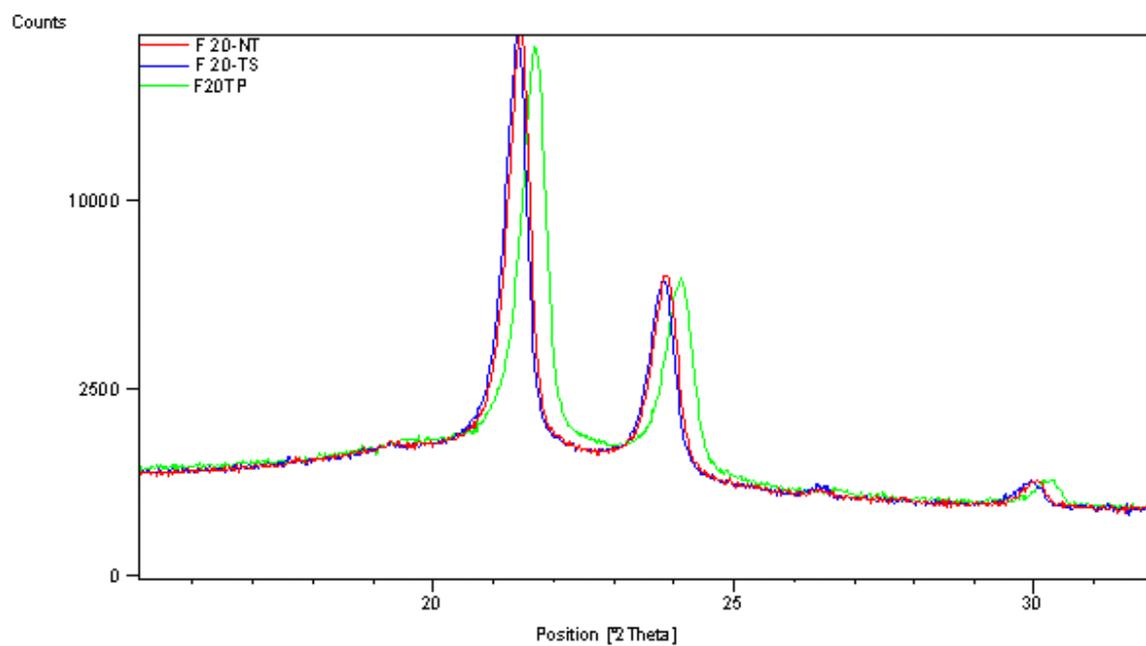


Figure 24 : Spectre DRX des composites PE/GO traités et non traités avec 20% de charge

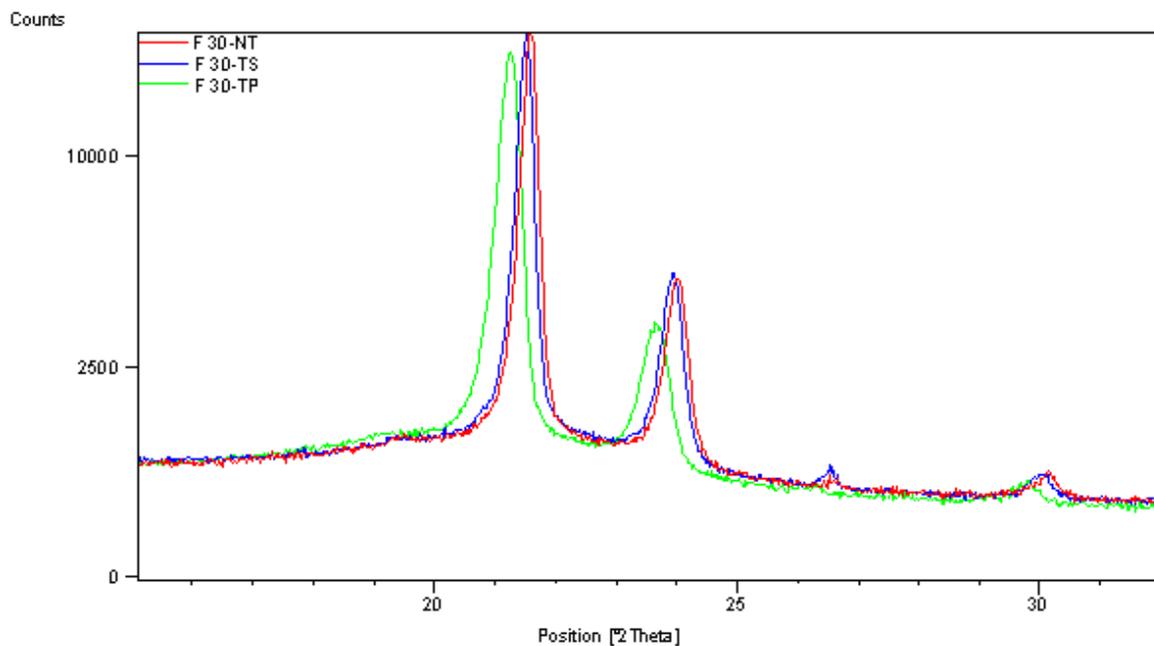


Figure 25 : Spectre DRX des composites PE/GO traités et non traités avec 30% de charge

La méthode de diffraction des rayons X nous a permis de déterminer le taux de cristallinité des composites traités et non traités à l'aide d'un logiciel approprié de type « *FullProf suite ToolBar* », selon l'option « *WinPLOT, a graphic tool for powder diffraction, Version : Décembre 2008* ». Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 15 et représentés sur la figure 26.

Tableau 15 : Valeurs du taux de cristallinité des différentes formulations.

Formulations	Taux de cristallinité (%)
F0	69
F10 NT	71
F10 TS	66
F10 TPE-g-MA	72
F20 NT	67
F20 TS	65
F20 TPE-g-MA	69
F30 NT	60
F30 TS	68
F30 TPE-g-MA	66

La figure 26 représente les histogrammes du taux de cristallinité des différents composites en fonction du taux de la farine non traités et traités. A faible taux de charge (10%), le taux de cristallinité augmente légèrement, il passe de 69% pour le PE vierge à 71% pour le composite PE/GONT à 10%. Dans ce cas la farine joue un rôle d'un agent de nucléation. Au delà de 10% le taux de cristallinité diminue pour les composites non traités et traités, ceci peut s'expliquer par l'effet de recouvrement. Pour la diminution du taux de cristallinité des composites traités, *Shiraishi et al* [84] explique ce phénomène par le fait que, le réactif chimique réagit d'abord dans les régions amorphes, meilleur accessibilité. A l'inverse, les difficultés seront plus importantes pour les régions cristallines de structure compacte et ordonnée, ensuite il réagit en bout des chaînes ou en surface des cristallites. Cela entraîne l'ouverture de quelques chaînes de cellulose liées par liaisons hydrogènes, conduisant ainsi à la formation de cellulose amorphe.

Après traitement on constate l'augmentation du taux de cristallinité des composites utilisant le PE-g-MA comme agent compatibilisant. *Zafeiropoulos et al* [88], a rapporté que l'acétylation a augmenté le taux de cristallinité des fibres du lin, dues à la disparation de quelques constituants amorphes des fibres pendant le traitement.

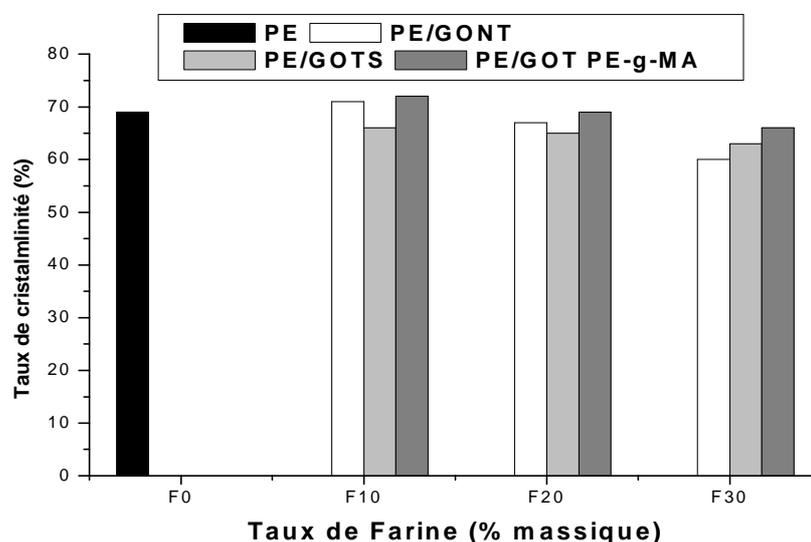


Figure 26 : Evolution du taux de cristallinité des composites en fonction du taux de la farines non traités et traités

V.3.2. Caractérisation physique

V.3.2.1. Test de densité

L'évolution de la densité en fonction du taux de la farine de grignon d'olive pour les composites traités et non traités est illustrée sur la figure 27. On remarque une légère augmentation de la densité des composites PE/GO comparé au PE vierge. En effet l'addition de la farine de grignon d'olive non traitée au PE apporte une légère augmentation de la densité. Par ailleurs l'effet du traitement par le vinyl-triacétoxy-silane sur la densité est insignifiant, en revanche l'utilisation du PE-g-MA comme agent de compatibilisant, réduit la densité. *Andrzej K. Bledzki et al* [74] attribue cette diminution à une amélioration de l'adhésion interfaciale entre la matrice PE et la farine du grignon d'olive, ce qui engendre la diminution des microvides et aussi à la substitution des atomes d'hydrogènes liés à la fibre par des groupements plus volumineux du PP-g-MA.

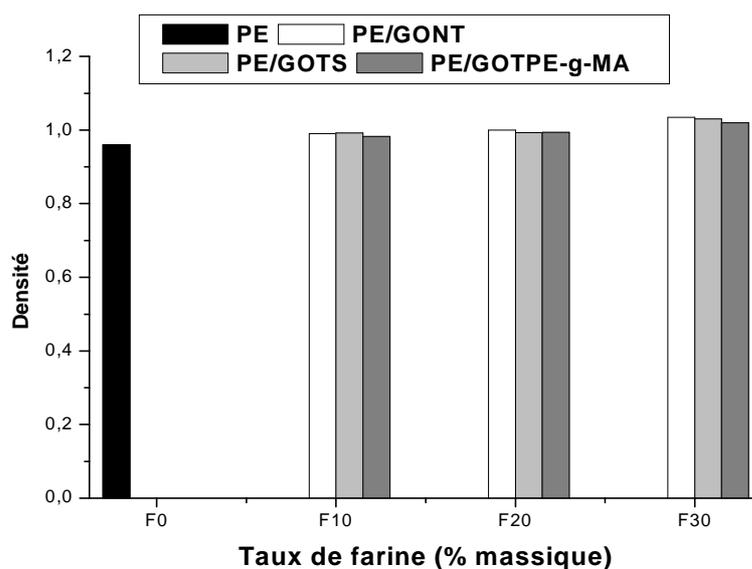


Figure 27: Variation de la densité des composites PE/GO en fonction du taux de farine traitée et non traitée

V.3.2.2. Test d'absorption d'eau

a- Effet du taux de la farine de grignon d'olive non traitée sur l'hydrophilie des composites

Le problème majeur de l'utilisation des fibres cellulosiques comme charge dans l'élaboration des matériaux composites est lié à leur sensibilité extrême vis-à-vis de l'humidité, qui provoque une diminution des propriétés mécaniques.

L'évolution de l'absorption de l'eau des composites PE/GONT en fonction du temps est illustrée sur la figure 28. On peut voir clairement une augmentation du taux d'absorption d'eau avec le temps d'immersion et le taux de la farine de grignon d'olive non traitée, ce qui est tout à fait attendue, du fait que la farine de grignon d'olive est fortement riche en groupements hydroxyles, ces derniers forment avec les molécules d'eau des liaisons hydrogènes, donc plus le taux de la farine est élevée, plus la concentration en OH s'accroît et par conséquent le taux d'absorption devient plus important. On remarque aussi que la vitesse d'absorption d'eau des échantillons PE/ FGONT est rapide dans l'intervalle de temps (0- 48 heures), puis elle diminue au fur est à mesure que le temps augmente jusqu'à la saturation où le taux d'absorption d'eau devient constant. Pour les formulations 10, 20 et 30 %, on estime les taux de gonflements maximaux à 0.6833, 0.7855 et 1.583% respectivement. Pour le PE vierge, on enregistre une très faible absorption d'eau due à la nature apolaire de ce polymère qui lui confère le caractère hydrophobe d'environ 0.011% en 24h, et ne dépasse pas 0.035% en 5 jours, ces valeurs sont confirmées par *S. Boufi et al* [67] et *Alain Dufresne et al* [62].

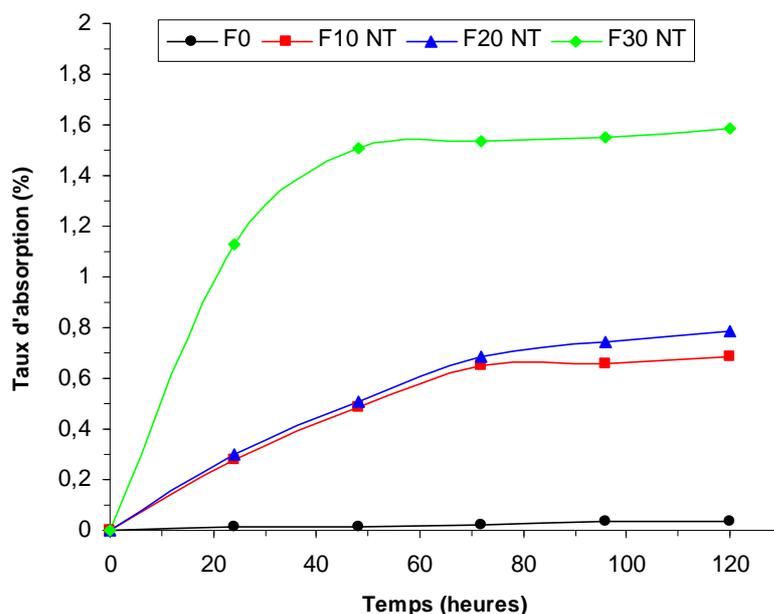


Figure 28: Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PE/GONT en fonction du temps

b- Effet du traitement chimique sur l'hydrophilie des composites :

Les figures 29, 30, 31, représentent la variation du taux d'absorption d'eau des composites chargés à différents taux de fibres (10, 20, 30 %) respectivement en fonction du

temps d'immersion dans l'eau distillée à 23°C. On voit clairement que les taux d'absorption d'eau des composites chargés avec les fibres de grignon d'olive traitées à différent taux (10, 20 et 30%) sont nettement inférieurs à ceux des composites chargés avec des fibres de grignon d'olive non traitées. Ce résultat peut être attribué à la diminution de la concentration des groupements OH de la fibre. Lors de la modification les groupements hydroxyles réagissent avec le PE-g-MA par réaction d'estérification et avec le vinyle triacétoxy-silane par réaction de condensation confirmée par les analyses IRTF.

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

Cependant le caractère hydrophile est davantage prononcé pour les composite traités avec l'agent modifiant (vinyl-triacétoxy-silane) comparé aux composites traités avec l'agent compatibilisant, ceci est attribué au fait que la PE-g-MA recouvre mieux la surface de la fibre (chaîne moléculaire plus longue), en lui fournissant une meilleur protection à la pénétration de l'eau à l'intérieure du composite [43, 67].

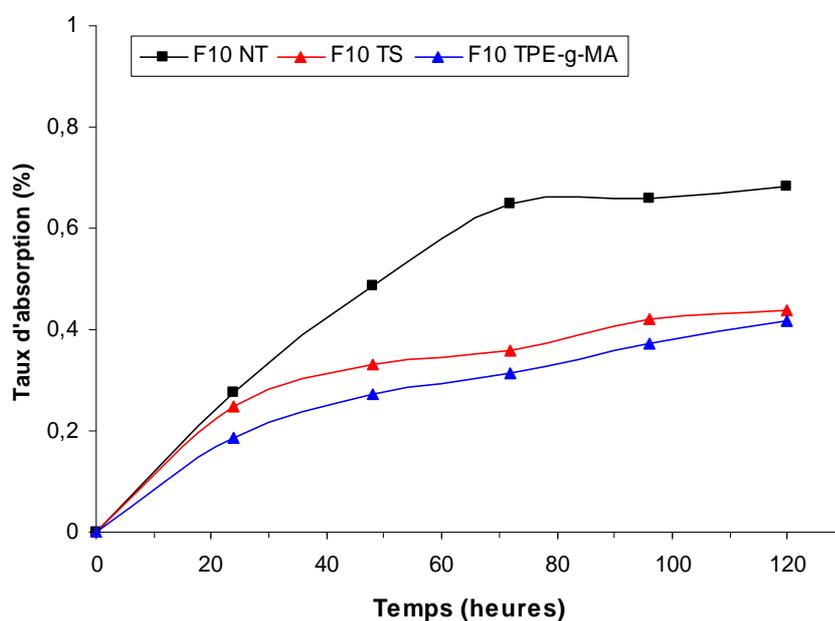


Figure 29 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites traités et non traités avec 10% de charge en fonction du temps

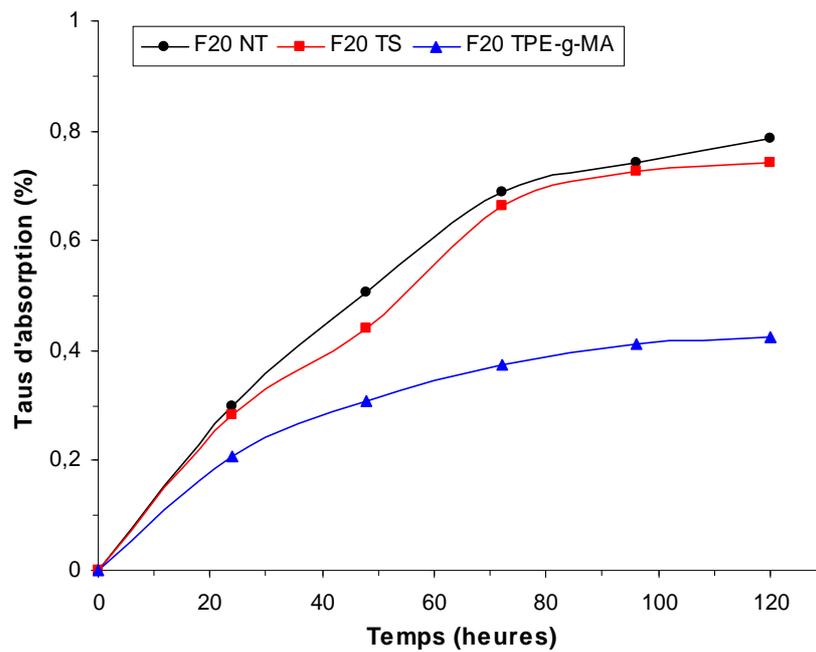


Figure 30: Evolution du taux d'absorption d'eau des composites traités et non traités avec 20% de charge en fonction du temps

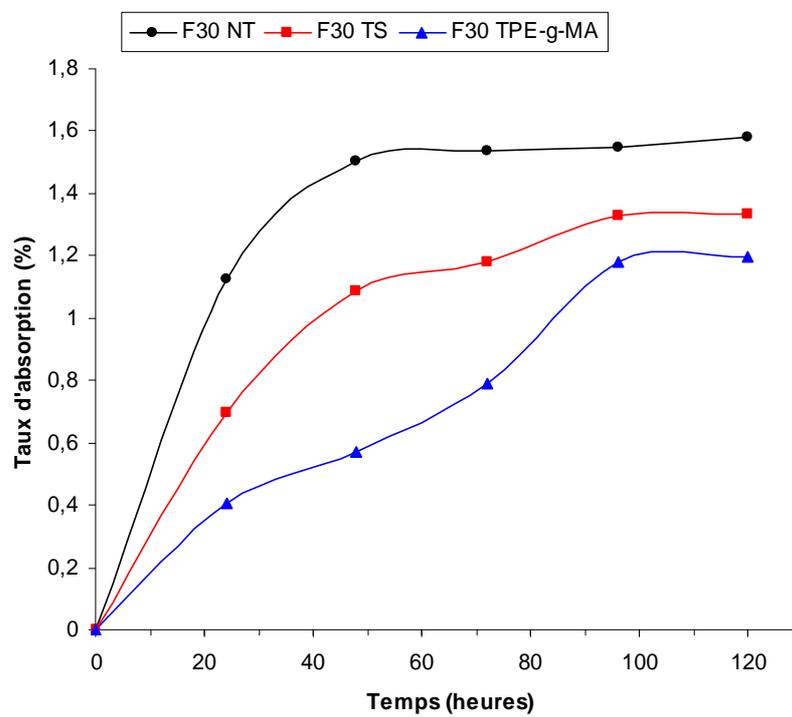


Figure 31 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites traités et non traités avec 30% de charge en fonction du temps

V.3.3. Mesure de l'indice de fluidité (MFI)

Plus l'indice de fluidité augmente, plus le taux de cristallinité diminue et vis versa. Donc ces deux phénomènes sont inversement proportionnels.

La figure 32 représente l'évolution de l'indice de fluidité et du taux de cristallinité des composites en fonction du taux de la farine de grignon d'olive non traités. On remarque qu'avec l'incorporation de 10% de la farine de grignon d'olive, l'indice de fluidité diminue légèrement par rapport au PE vierge, puis au fur et à mesure que le taux de la farine augmente l'indice de fluidité augmente. Ceci est attribué principalement au taux de cristallinité dans le matériau. En effet on enregistre un phénomène inverse pour l'évolution du taux de cristallinité, caractérisé par une augmentation du taux de cristallinité pour la formulation F10 NT comparé au PE vierge, suivi d'une diminution avec le taux de la farine de grignon d'olive non traitée comme le montre la figure 33 b. Au delà de 10% la phase amorphe augmente, par conséquent le désordre et à la disposition aléatoire des macromolécules sont favorisés, ce qui facilite l'écoulement en provoquant ainsi l'augmentation de l'indice de fluidité.

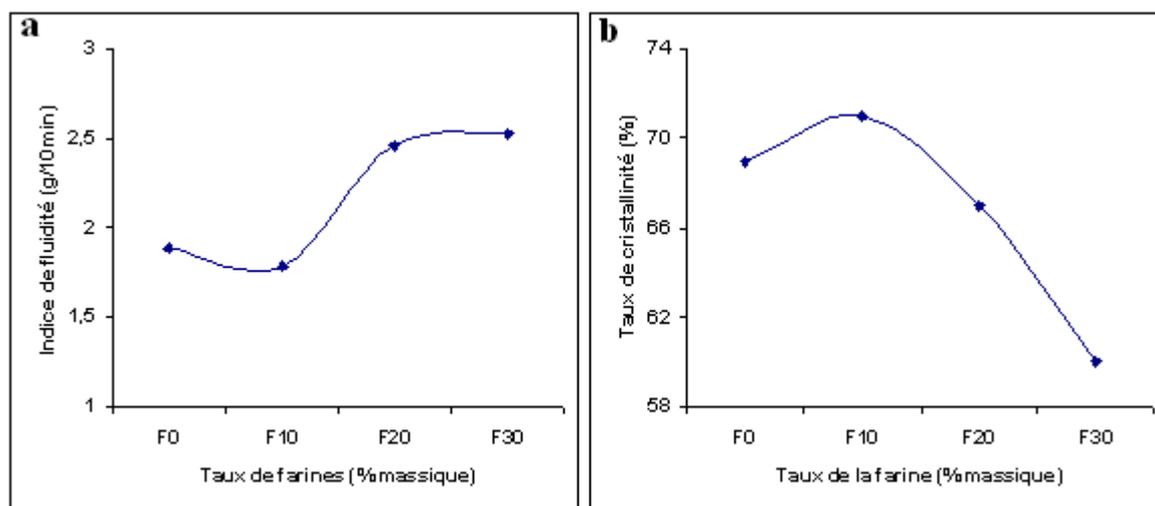


Figure 32: Variation de l'indice de fluidité (a) et du taux de cristallinité(b) des composites en fonction du taux de farine de grignon d'olive non traitée

Même constatation, pour les composites traités avec le vinyl-triacétoxy-silane qui sont représentés sur la figure 33.

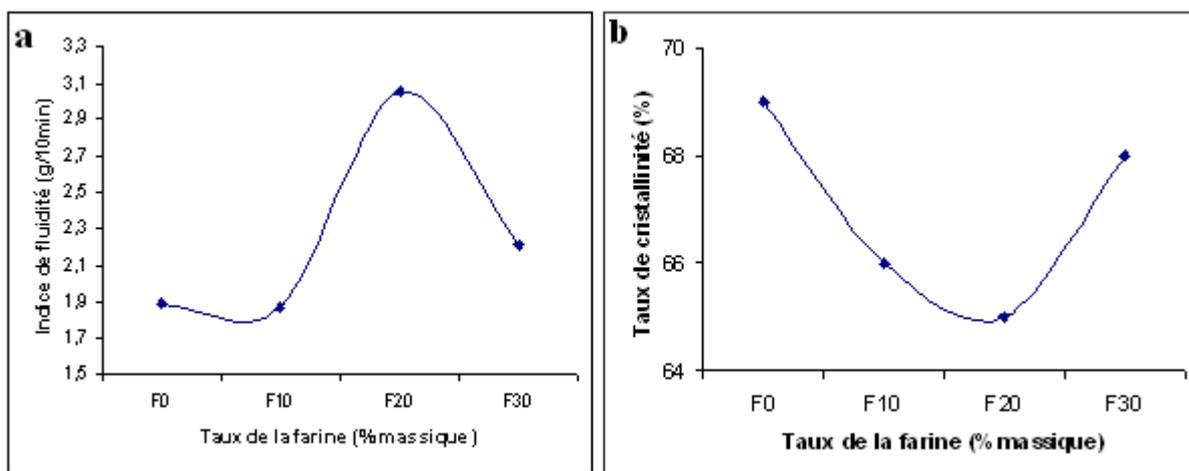


Figure 33: Variation de l'indice de fluidité (a) et du taux de cristallinité(b) des composites en fonction du taux de farine de grignon d'olive traitée avec le vinyl-triacétoxy-silane

Pour les composites élaborés en utilisant le PE-g-MA comme agent compatibilisant, on enregistre une nette diminution de l'indice de fluidité avec l'augmentation du taux de la farine de GO comme le révèle la figure 34. Ce comportement est tout à fait différent de celui obtenu pour les composites PE/GONT et PE/GOTS. Ce phénomène est lié probablement au fait que l'agent compatibilisant PE-g-MA engendre des liaisons de fortes interactions avec les deux constituants formant le composite : le PE et la charge. Ces interactions limitent les mouvements libres des chaînes polymères et empêchant l'écoulement du matériau, ce qui explique la diminution de l'indice de fluidité. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par *A. Viksne et al* [89].

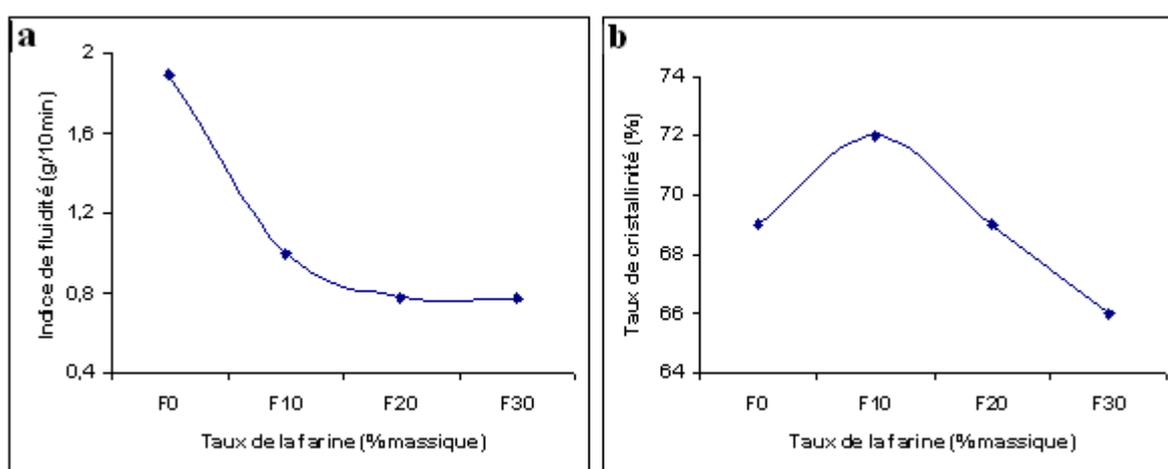


Figure 34: Variation de l'indice de fluidité (a) et du taux de cristallinité(b) des composites élaborés avec 5% en PE-g-MA en fonction du taux de farine de grignon d'olive non traitée

V.3.4. Caractérisation mécaniques

L'effet du taux de la farine de grignon d'olive et l'effet du traitement chimique de la farine par le vinyltriacétoxy-silane sur les propriétés mécaniques des composites PE/GO a été étudié et comparé à celui des composites préparés avec le PE-g-MA comme agent de couplage. Les caractéristiques mécaniques étudiées sont la résistance à la rupture (σ_r), l'allongement à la rupture (ε_r) et le module d'Young (E).

V.3.4.1. Test de traction

V.3.4.1.1. Evolution de la résistance à la traction

L'évolution de la résistance à la rupture des composites non traités et traités en fonction du taux de la farine de grignon d'olive est illustrée sur la figure 35. On remarque une diminution de la contrainte à la rupture des composites chargés avec les fibres de grignon d'olive non traités comparé au PE non chargé. Cette baisse est évaluée à 2.23, 19.18, et 26.49% pour les formulations non traités F₁₀, F₂₀ et F₃₀ respectivement. Ces résultats sont prévisibles et sont en accord avec beaucoup de travaux. *Kaci et al* [43], *Chen-Chi M. Ma et al* [49], *Djijelli et al* [59], *Hyun-Joong Kim et al* [90] ont attribué cette baisse à la diminution de la force de liaison entre la fibre et la matrice qui obstrue la propagation d'effort. Cette diminution augmente au fur et à mesure que le taux de farines augmente, cela peut s'expliquer par la tendance des particules de la farine de grignon d'olive à se regrouper en formant des agglomérations qui induit des hétérogénéités et un transfert de contrainte non uniforme au sein de la matrice, par conséquent il se produit une fragilisation du matériau composite.

Après le traitement chimique, la contrainte à la rupture augmente comparée aux composites non traités. Cette augmentation est principalement attribuée à une meilleure dispersion de la fibre et à son effet de renforcement. En raison du fort caractère électro-négatif de l'atome d'oxygène, dans le PE-g-MA et dans les siloxanes (obtenu après hydrolyse des silanes) la formation des liaisons chimiques est plus élevée, par conséquent l'adhésion fibre / matrice, dans les composites traités par le PE-g-MA le vinyl-silane sera plus forte comparé aux composites non traités. Ce résultat est confirmé par *Sabu Thomas et al* [65].

En comparant les deux types de traitement, on constate que les composites préparés avec le PE-g-MA présente une meilleure contrainte à la rupture comparée à celles des composites traités avec le vinyl-triacétoxy-silane. A titre d'exemple la contrainte à la rupture de l'échantillon F10 est évaluée à 30,58 MPa et à 26.88 MPa, pour les composites préparés avec le PE-g-MA et traités chimiquement avec les silanes respectivement.

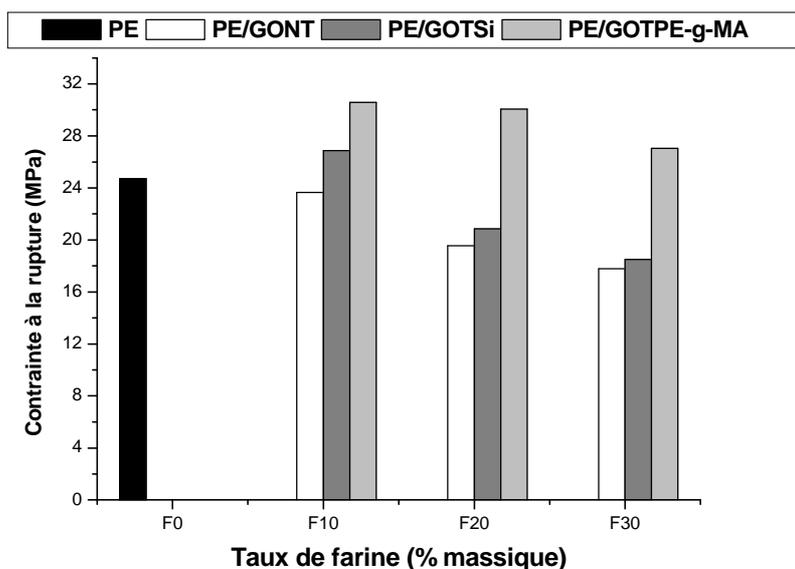


Figure 35 : Evolution de la résistance à la traction des composites PE/GO en fonction du taux de farine traitée et non traitée

V.3.4.1.2. Evolution de l'allongement à la rupture

L'évolution de l'allongement à la rupture des composites non traités et traités en fonction du taux de la farine de grignon d'olive est illustrée sur la figure 36. On remarque que la tendance de l'ensemble des formulations en fonction du taux de la farine de grignon d'olive non traitée et traitée, est caractérisée par une baisse significative de l'allongement à la rupture. Pour les composites élaborés avec la farine non traitée, cette diminution pourrait s'expliquer d'une part, par la nature hydrophile des fibres non traitées qui absorbent plus d'humidité et provoquent un gonflement dans la matrice PE ce qui provoque la fragilisation du matériau et d'autre part en raison du volume de plus en plus important qu'occupent les particules de la charge, créant des défauts dans le système et réduisant les interactions interchaines, associée à une variation ductile-fragile de comportement du matériau [62].

L'ajout de l'agent compatibilisant (PE-g-MA), permet un gain certain de l'allongement à la rupture par rapport aux composites élaborés avec la farine de grignon d'olive non traitée, estimé à 43.21, 27.31 et 28.19 % pour les formulations F10, F20 et F30 respectivement mais pas en terme de déformation globale par rapport au PE vierge. Cette amélioration est attribuée à la bonne dispersion de la farine par l'ajout de l'agent compatibilisant qui confère une certaine flexibilité au matériau. Par ailleurs on remarque que l'ajout de la farine traitée avec le vinylsilane n'apporte guère d'amélioration dans la déformation, un tel résultat est confirmé par *F. Tihminliog et al* [91].

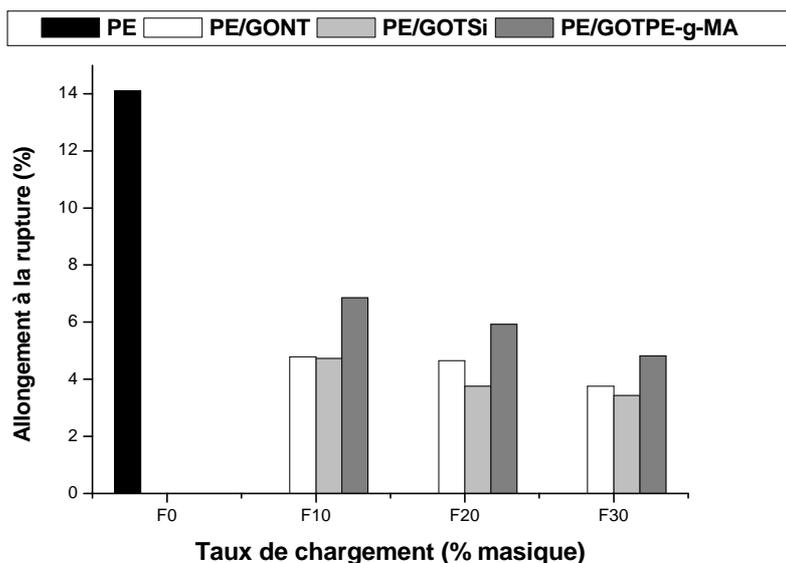


Figure 36: Evolution de l'allongement à la rupture des composites PE/GO en fonction du taux de farine traitée et non traitée

V.3.4.1.3. Evolution du module d'Young

La figure 37 met en évidence l'évolution du module d'Young des composites non traités et traités en fonction du taux de farine de grignon d'olive. L'introduction de la farine du grignon d'olive non traitée dans la matrice polyéthylène augmente la rigidité du matériau, et réduit leur élasticité. Autrement dit le module de Young augmente et cette augmentation est d'autant plus importante que le taux de la farine est élevé. Cela peut s'expliquer par la nature rigide de la farine du grignon d'olive.

Le traitement chimique de la farine avec le vinyl-triacétoxy-silane augmente considérablement le module de Young, comparé aux composites non traités. Cette augmentation est due principalement à une meilleure adhésion interfaciale fibre/matrice due à bonne dispersion de la fibre traitée dans la matrice PE. Le traitement a engendré la formation de liaisons chimiques entre la partie hydrophobe du silane et la surface de la matrice et la partie hydrophile avec la surface de la fibre [58].

Cependant l'ajout de l'agent compatibilisant PE-g-MA dans la préparation des composites PE/GO a permis d'augmenter uniquement la formulation à F10, en revanche pour les formulations à F20 et F30, le module a subi une diminution drastique par rapport aux composites non traités. *Sabu Thomas et al* [65], *F. Tihminliog et al* [91] et *A.Sapuan et al* [92] ont trouvé des résultats similaires et expliquent ce phénomène par la plastification de la farine

après traitement avec la PE-g-MA, ce qui rend le composite moins rigide, en lui conférant des propriétés de souplesses.

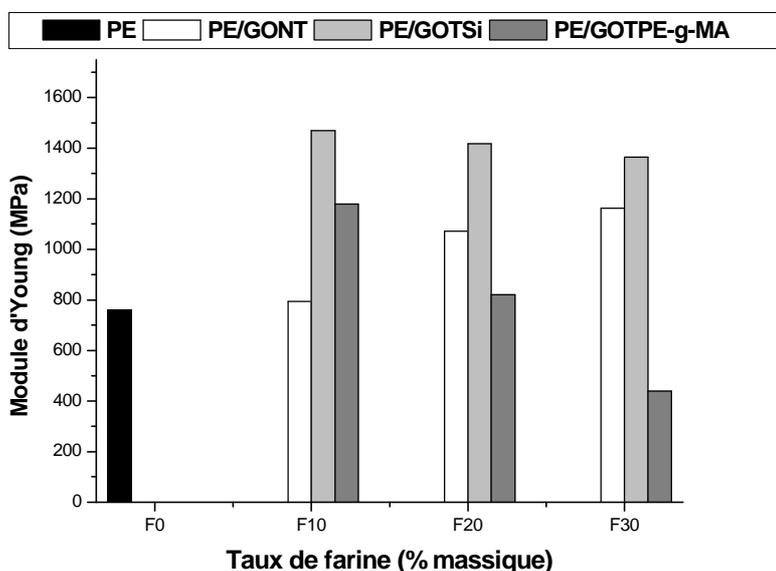


Figure 37 : Evolution du module d'Young des composites PE/GO en fonction du taux de farine traitée et non traitée

V.3.5. Test de choc

La représentation graphique de la variation de la résistance aux chocs des composites PE/GO en fonction du taux de la farine non traitée est illustrée sur la figure 38. Il apparaît clairement que l'incorporation de la farine de grignon d'olive de caractère rigide dans la matrice du polyéthylène souple et flexible induit une baisse de la résistance au choc des composites PE/GONT. Une chute significative d'environ 53-55 % est observée pour les formulations F10, F20 et F30NT comparé au PE vierge. *Edith Mader et al* [73] attribuent Cela à un changement de malléabilité au comportement de rupture fragile avec l'augmentation du contenu de fibre et à la mauvaise adhésion interfaciale entre la matrice et la farine de grignon d'olive non traitée, par la formation des agglomérats, créant ainsi des régions de concentration de contraintes qui exigent moins d'énergie pour initier la propagation de craquage ce qui fragilise le système et diminue sa résilience.

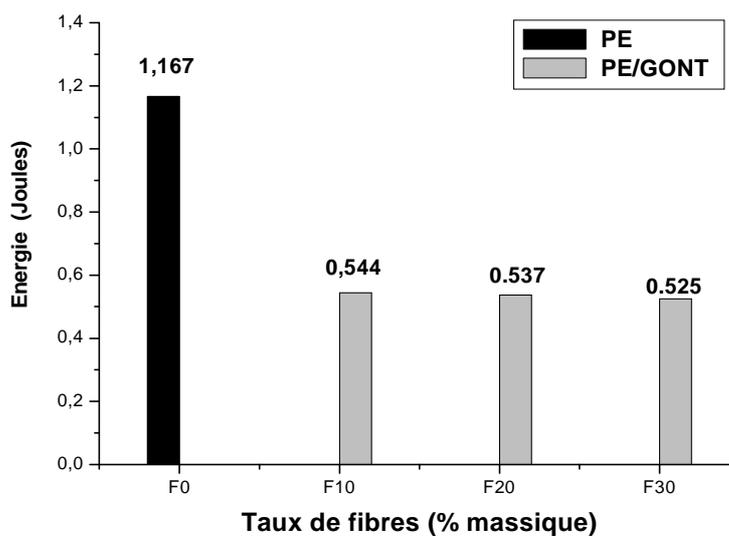


Figure 38 : Variation de la résistance au choc des composites PE/GO en fonction du taux de farine non traitée

La figure 39 représente les histogrammes des énergies aux chocs des différents composites PE chargés avec le grignon d'olive non traitée et traitée avec les silanes et ceux préparés avec l'agent compatibilisant PE-g-MA.

On peut voir clairement que les composites élaborés avec la FGO non traitée sont cassants et enregistrent des énergies aux chocs nettement inférieures au PE vierge.

Pour les composites à faible taux de charge (10%), le traitement par les silanes ou l'introduction de l'agent de couplage PE-g-MA améliore la résistance au choc qui se traduit par un comportement non cassant des échantillons.

Pour les composites à 20% de charge, le composite F20 NT et F20 TS sont cassants, en revanche le F20T PE-g-MA résiste à la cassure. *Hyun-Joong Kim et al* [90] rapportent que l'utilisation du PE-g-MA apporte un effet de durcissement aux composites attribué au bon mouillage entre l'agent et la matrice polyéthylène.

Au delà de 20% de charge, les échantillons subissent une cassure, ce phénomène est attribué à la quantité importante de la farine qui constitue des obstacles au transfert des contraintes. *Ajay Karmarkar et al* [37] rapportent que la présence des fibres de bois à taux élevé dans la matrice de PP fournit des points de défaillance dans le système d'où la concentration des contraintes déclenche la rupture du matériau. L'échantillon F30 TPE-g-MA enregistre une résistance beaucoup plus importante que celle du F30 TS.

A ce lieu de tous ces résultats, on peut conclure que l'utilisation de l'agent de couplage PE-g-MA est le meilleur moyen pour améliorer la résistance au choc des composites PE/GO. Ce phénomène obtenu avec le PE-g-MA est lié à l'amélioration de l'adhésion interfaciale fibre /matrice.

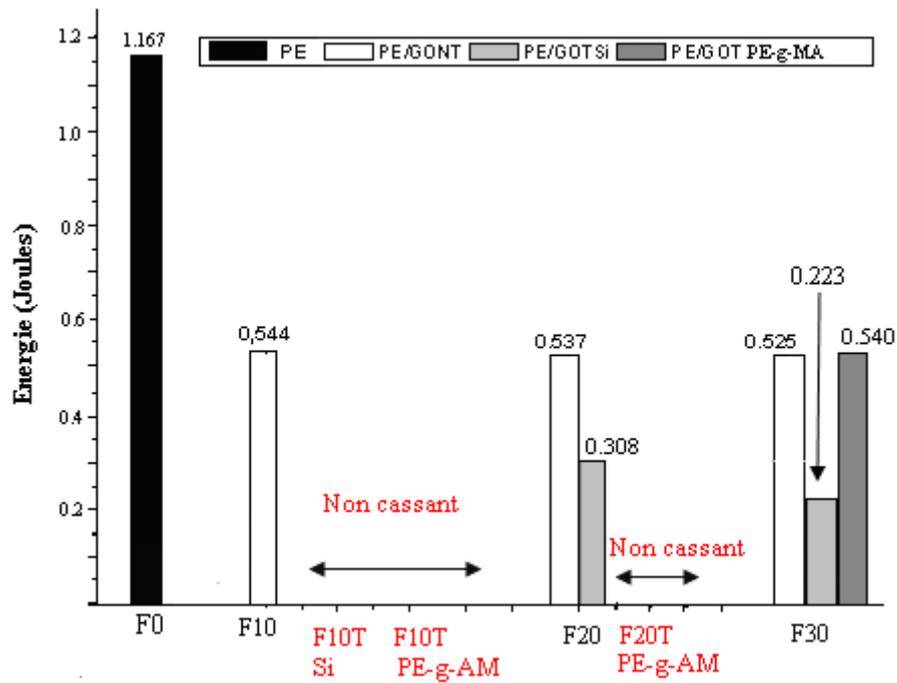


Figure 39 : Variation de la résistance au choc des composites PE/GO en fonction du taux de farine traitées et non traitée

V.3.6. Test de Dureté Shore D

L'évolution de la dureté en fonction du taux de la farine de grignon d'olive pour les composites traités et non traités est illustrée sur la figure 40.

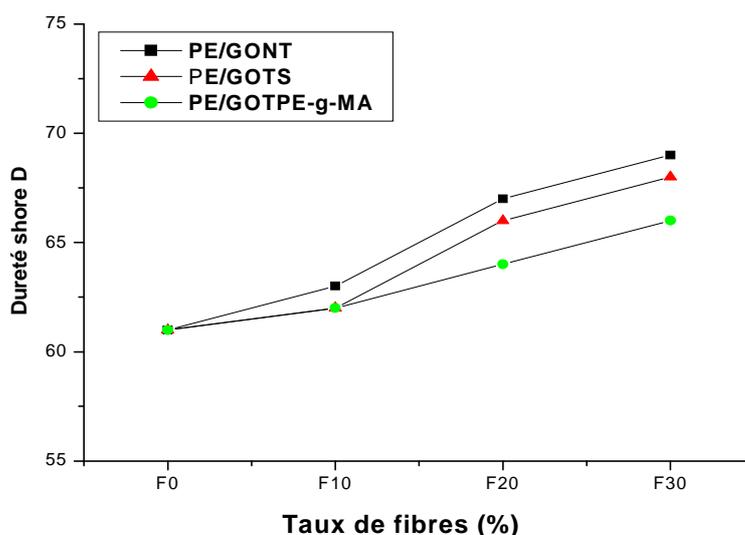


Figure 40 : Variation de la dureté des composites PE/GO en fonction du taux de la farine de grignon d'olive traitée et non traitée.

D'après la figure 38, l'allure générale des courbes est la même pour les différentes formulations, caractérisée par une augmentations significative de la dureté avec l'incorporation de la farine de grignon d'olive. Cette augmentation est d'autant plus importante que le taux de la farine est élevé. Ces résultats sont prévisibles dans la mesure où la farine de grignon d'olive de caractère dur accroît la dureté des composites PE /GONT. Après modification chimique la dureté diminue comparé aux composites non traités, *Sabu Thomas et al* [65] attribuent cela à la plastification de la farine après le traitement, ce qui rend le composite moins dure, en lui conférant des propriétés de souplesses et le caractère non cassant.

V.3.5. Caractérisations thermiques

V.3.5.1. Comportement thermique de la matrice polyéthylène

Le comportement thermique du polyéthylène est illustré sur la figure 41, le thermogramme ATG a permis de déterminer la température de début de décomposition de l'échantillon. Elle correspond au premier point qui sort de la droite, qui représente la ligne de base à 100% de masse de l'échantillon et qui est évaluée à 415,5°C. L'allure générale des thermogrammes TG-DTG obtenus est caractérisée par trois paliers distincts. En effet, on enregistre un premier palier de stabilité, qui s'étale entre 10°C et 415°C où l'échantillon est stable thermiquement. À partir de la température de début de décomposition l'échantillon subit une perte de masse très importante qui est évaluée à 95%, elle est attribuée à sa dépolymérisation

[93]. Au delà de 450°C, un troisième palier de stabilité est enregistré. Le thermogramme DTG enregistre à 438,7 °C une vitesse maximale de décomposition de l'échantillon qui est égale à 26,05 %/min.

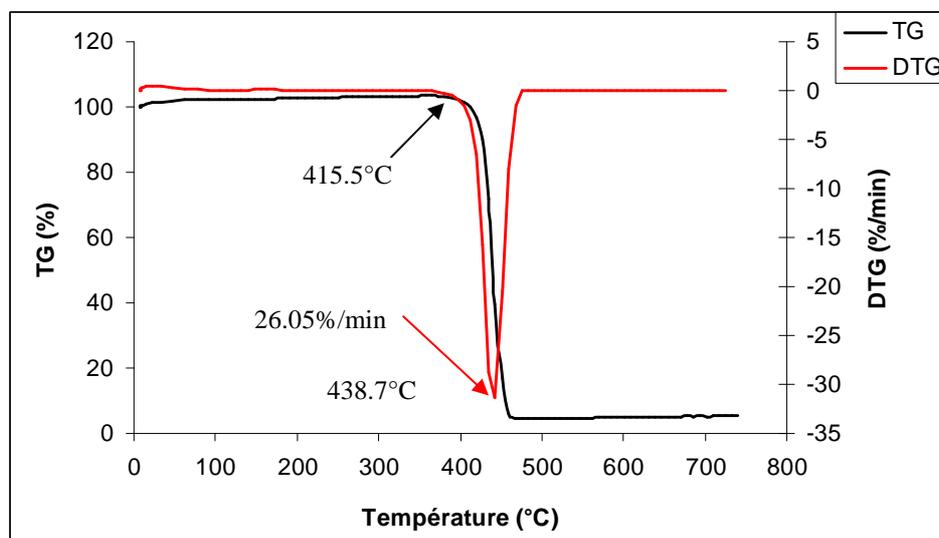


Figure 41 : Thermogrammes TG et DTG de la matrice polyéthylène

V.3.5. 2. Comportement thermique des composites PE/GO

a-Effet de la farine

La figure 42 représente les thermogrammes TG, des différents composites élaborés avec la charge non traités. On constate que l'incorporation de la farine de grignon d'olive non traitée dans la matrice PE diminue la température de début de décomposition et cette diminution est d'autant plus grande que le taux de farine augmente. Elle est estimée à 415,5°C pour le PE vierge et à 383.6, à 287.9 et à 254.2°C pour les composites non traités F10, F20 et F30 respectivement. Cette diminution peut être attribuée à la présence des trois constituants principaux (cellulose, hémicellulose et lignine) de la farine, un tel résultat est confirmé par *Ersan Putun et al* [83]. La fibre cellulosique se dégrade entre 200 et 350°C. Tandis que notre polymère se dégrade à des températures supérieures à 400°C. Par conséquent le comportement thermique du composite représente la somme des comportements individuels de ces deux constituants fibre et matrice. Au voisinage de 460°C, on enregistre un palier de stabilité, attribué à la formation d'un résidu. Ces résultats sont en accord avec les quantités des substances minérales dans les fibres lignocellulosiques. A titre d'exemple on enregistre 11.72, 12.03, 13.36% de résidu pour les formulations F10, F20 et F30 respectivement.

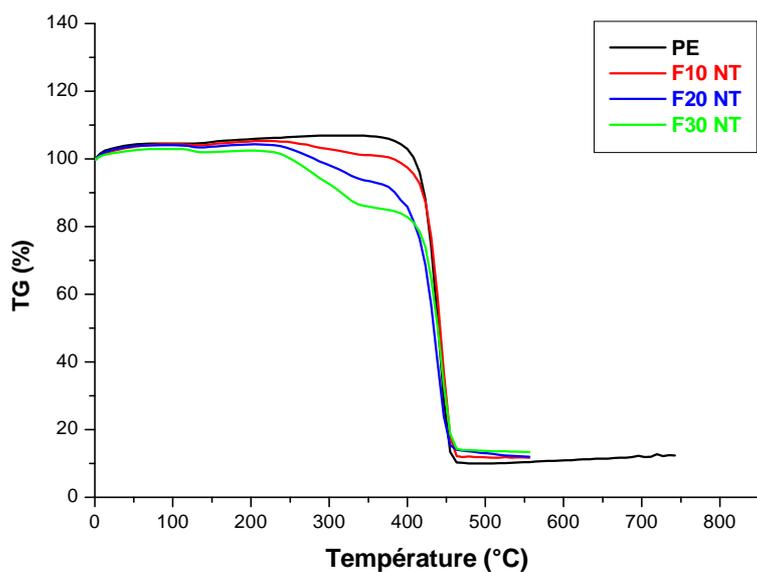


Figure 42 : Thermogrammes TG des composites non traités

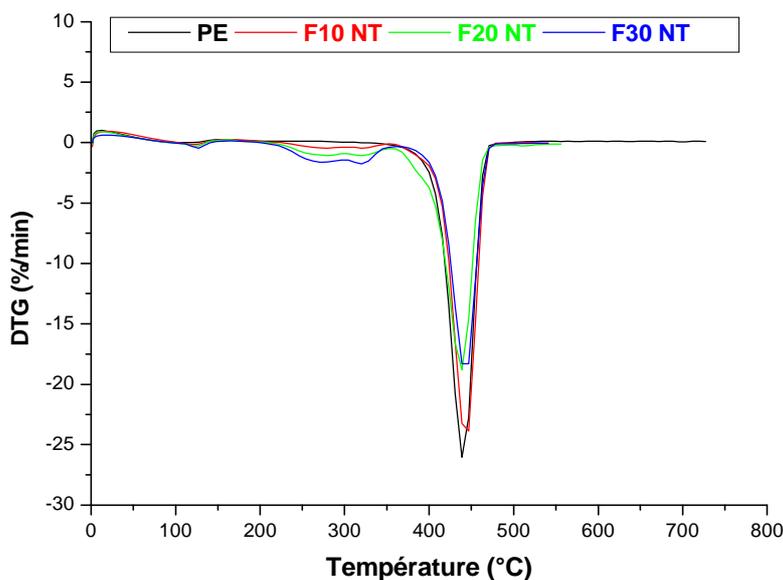


Figure 43: Thermogrammes DTG des composites non traités

La figure 43 représente les thermogrammes DTG des composites non traitée, on remarque l'apparition des différents pics endothermiques. Les figures 43 a et 43 b montrent le changement de l'air des pics dans les intervalles de températures 0-350°C et 350- 550°C respectivement.

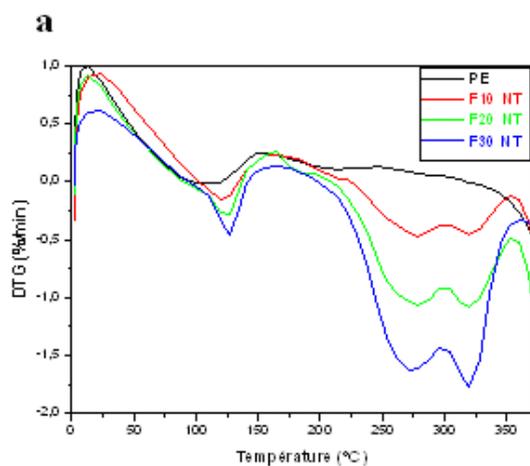


Figure 43a: Thermogrammes DTG des composites non traités sur l'intervalle 0-350°C.

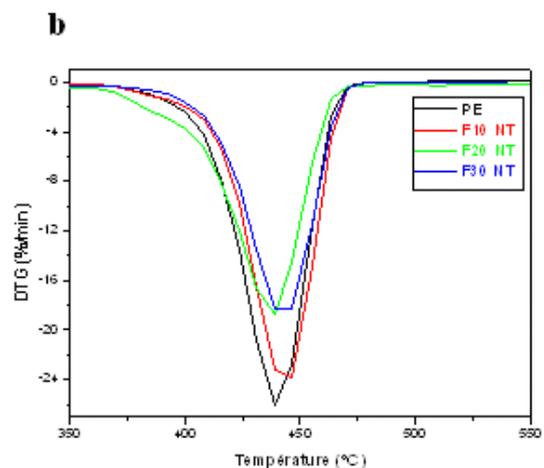


Figure 43 b: Thermogrammes DTG des composites non traités sur l'intervalle 350-550°C

✚ Un premier pic apparaît au voisinage de 100°C qui correspond à l'évaporation de l'eau physiquement adsorbée à la surface des particules de la farine de grignon d'olive pour les composites non traités. L'air des pics est d'autant plus important que le taux de farine est important, ce phénomène peut être attribué à la nature hydrophile de la farine non traitée qui a la capacité d'absorber plus de molécules d'eaux. En revanche dans le même intervalle de température le polyéthylène n'enregistre aucun pic, signature du caractère hydrophobe de la matrice PE.

✚ Un deuxième pic qui correspond à la dégradation thermique de l'hémicellulose et de la cellulose est localisé entre 200 et 300°C. Plus précisément la décomposition thermique de la cellulose se produit essentiellement à partir d'une température de 310 °C et se fait par dépolymérisation [94]. En effet, lorsqu'elle est soumise à de très hautes températures, elle absorbe suffisamment d'énergie pour entraîner la rupture de la liaison glycosidique. La dépolymérisation peut être également accompagnée de la déshydratation des sucres donnant naissance à des composés insaturés et une variété de composés volatiles. Les hémicelluloses sont moins stables thermiquement que la cellulose, elles se dégradent généralement à des températures comprises entre 200 et 260°C. Bien qu'elles représentent une plus faible fraction dans la fibre que la cellulose, elles peuvent toutefois affecter significativement le comportement thermique du composite à cause de leur association structurale avec les autres constituants. Dans une étude sur la fibre de jute et de ses composants effectuée par *Bhaduri et al* [95], ils attribuent ce processus à la pyrolyse de la fraction d'hémicellulose.

Aux environs de 350°C un troisième pic apparaît, il correspond à la décomposition de la lignine, ce processus peut s'expliquer par le clivage des liaisons carbone-carbone entre les unités structurales de la lignine et par des réactions de déshydratation [96]. Au dessus de 300°C, les chaînes aliphatiques du cycle aromatique commencent à se rompre pour produire des dérivés phénoliques. Des résultats semblables ont été rapportés par *Ersan Putun et al* [83].

D'après la figure 43 b, un seul pic large et intense apparaît entre 380- 470°C, il correspond à la décomposition de la matrice polyéthylène. On remarque que l'introduction de la farine de grignon d'olive non traitée, conduit à une diminution de la température de début de dégradation, et à la réduction de la vitesse maximale de décomposition. Elle est estimée à 26.05 %/min pour le PE et à 23.87, 18.80 et 18.31 %/min pour les formulations F10, F20, F30 respectivement.

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

b-Effet du traitement

Les figures 44, 45 et 46 représentent les thermogrammes TG, des différents composites non traités et traités avec le vinyl-triacétoxy-silane et ceux préparés avec le PE-g-AM à 10, 20 et 30 % respectivement. Pour les thermogrammes TG, l'allure générale est similaire pour tous les échantillons, caractérisés par perte de masse très importante dans la gamme de température 400-450°C qui correspond à la décomposition de la matrice PE, suivis d'un palier de stabilité au delà de 500°C qui caractérise le résidu.

Dans l'intervalle de température allant de 0 à 400°C, l'effet du traitement pour les formulations F10 n'apporte guère d'amélioration dans la stabilité thermique des composites. En revanche pour les taux de charge 20 et 30%, les composites traités enregistrent un gain dans la température de début de décomposition comparés aux composites non traités. A titre d'exemple, la température de début de décomposition a été estimée à 287.9, 320.8 et à 369.0°C pour les formulations F20 NT, F20 TS et F20 TPE-g-MA respectivement. Donc on conclue que les composites préparés avec l'agent de couplage PE-g-MA sont plus stables que les composites traités avec les silanes, lesquels sont plus stables que les composites non traités.

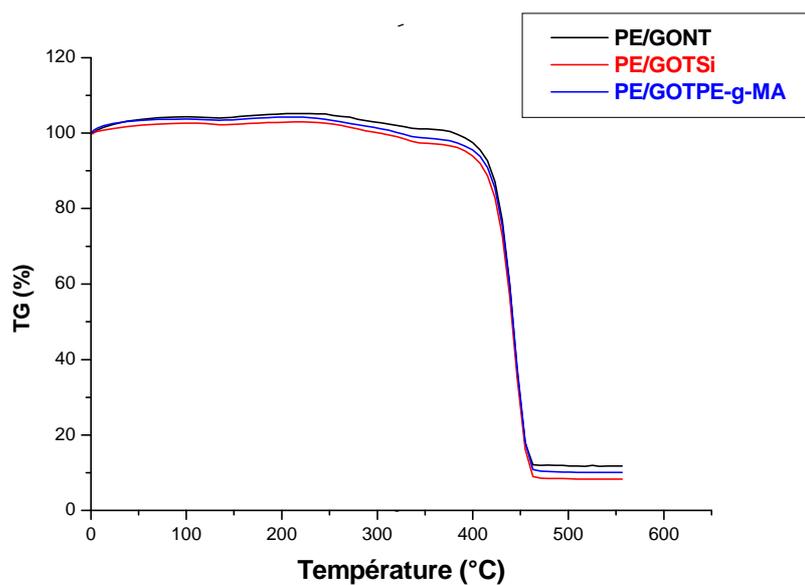


Figure 44 : Thermogrammes TG des composites non traités et traités de formulation F10

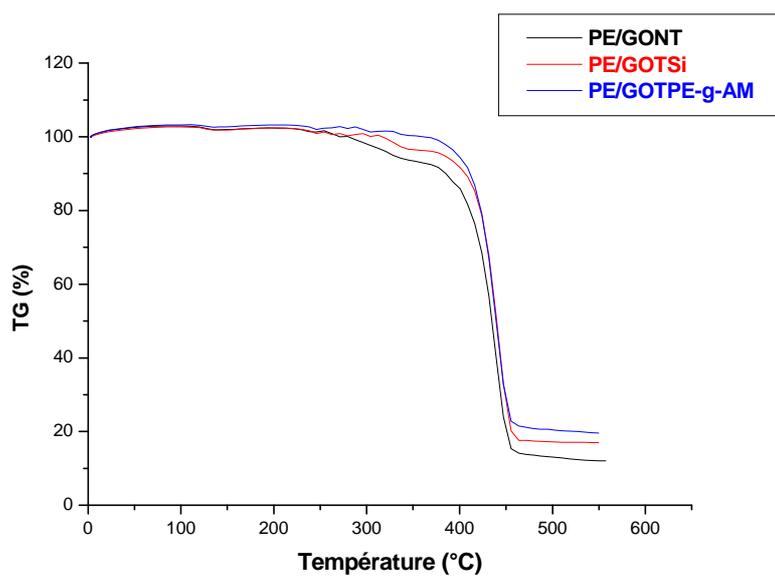


Figure 45 : Thermogrammes TG des composites non traités et traités de formulation F20

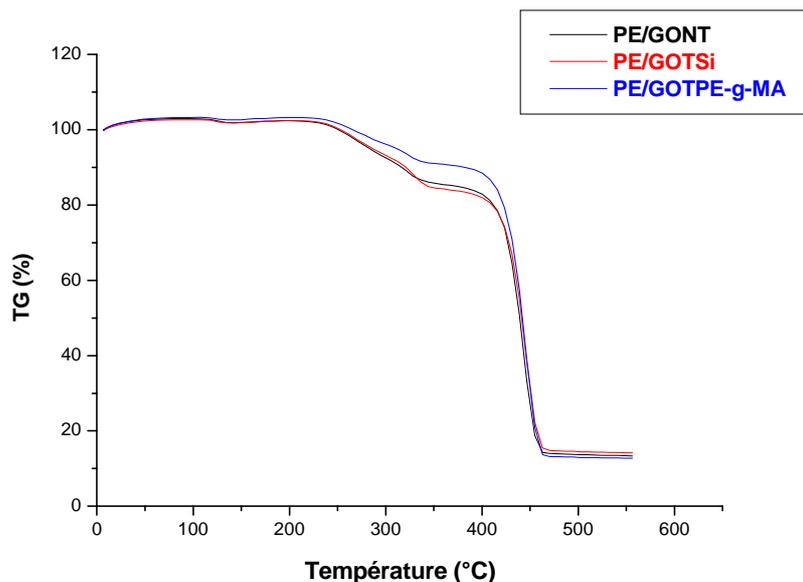


Figure 46 : Thermogrammes TG des composites non traités et traités de formulation F30

Les figures 47, 48 et 49 représentent les thermogrammes DTG, des différents composites non traités et traités avec le vinyl-triacétoxy-silane et ceux élaborés avec le PE-g-AM à 10, 20 et 30 % respectivement. Même constatation que précédemment, au voisinage de 100°C on a un pic qui caractérise l'évaporation de l'eau. Entre 200 et 300°C la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose se produit. A partir de 350 la dégradation du troisième constituant de la fibre qui est la lignine.

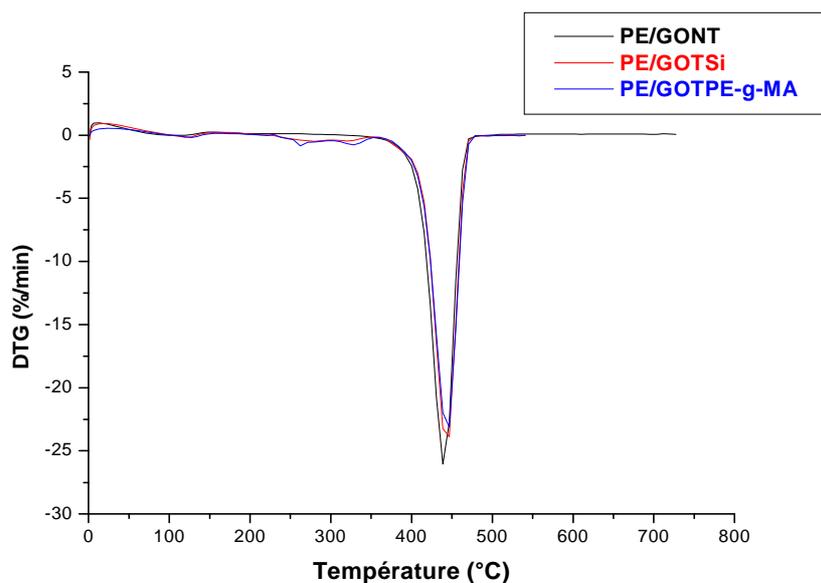


Figure 47 : Thermogrammes DTG des composites non traités et traités de formulation F10

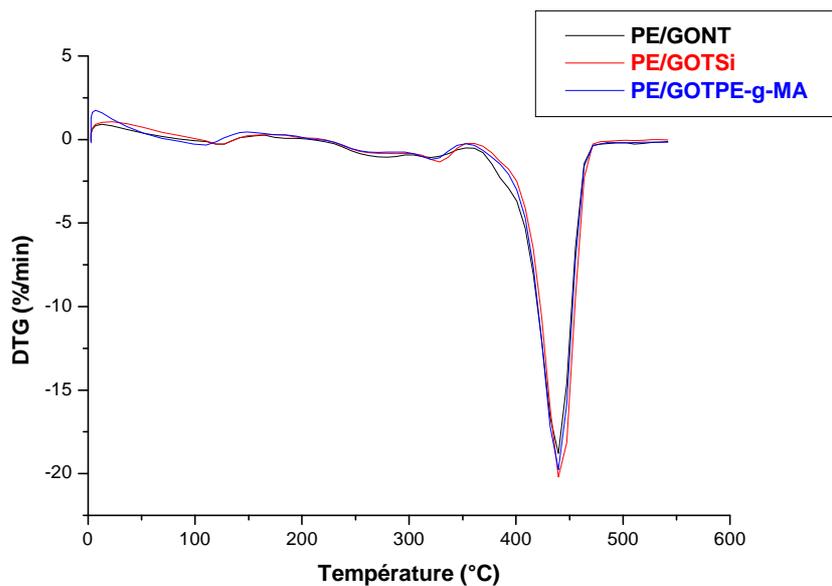


Figure 48 : Thermogrammes DTG des composites non traités et traités de formulation F20

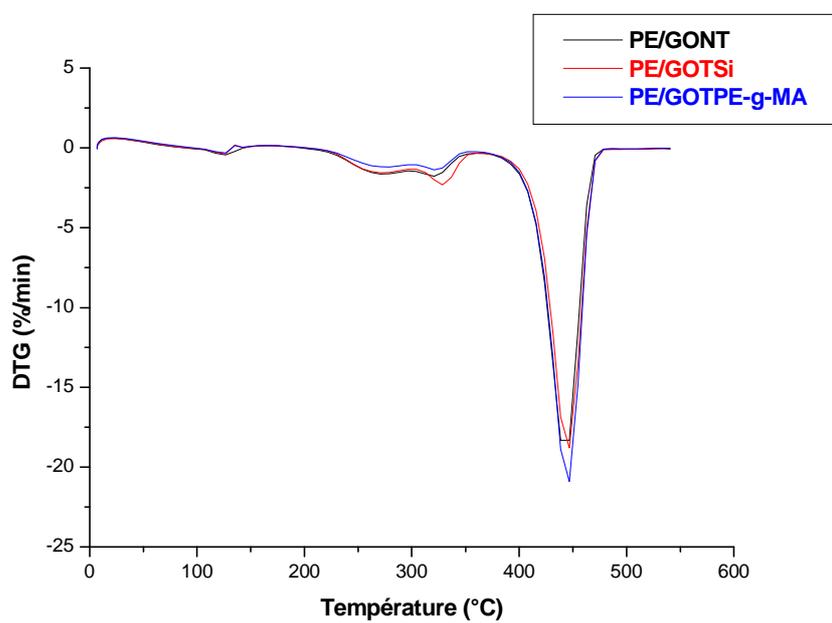


Figure 49 : Thermogrammes DTG des composites non traités et traités de formulation F30

L'exploitation des thermogrammes TG-DTG des différents composites non traités et traités nous permet de déterminer les températures de début de compositions, les différents paliers de dégradation et la teneur en résidu. Le détail de ces résultats est rapporté sur le tableau 16.

Tableau 16 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents échantillons

Echantillons	Température de début de composition (°C)	Vitesse maximale de dégradation (%/min)	Température maximale de décomposition (°C)	Taux de résidu (%)
F0	415.5	26.05	438.7	12.31
F10 NT	383.6	23.87	446.4	11.72
F10 TS	304.1	23.12	446.2	8.28
F10 TPE-g-MA	328.5	23.64	446.6	10.05
F20 NT	287.9	18.80	439.4	12.03
F20 TS	320.8	20.21	439.6	16.99
F20 TPE-g-MA	369.0	19.77	440.0	19.97
F30 NT	254.2	18.31	438.9	13.36
F30 TS	253.9	18.79	446.5	14.13
F30 TPE-g-MA	270.2	20.89	446.0	12.78

D'après les résultats du tableau 17, on peut tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Le polyéthylène vierge est plus stable thermiquement que les composites non traités, il commence à se décomposer à une température de 415.5°C, et atteint une vitesse maximale de dégradation de 26.05 %/min à 438.7°C.
- ✓ L'introduction de la farine de grignon d'olive non traitée, conduit à une diminution de la température de début de dégradation, et à la réduction de la vitesse maximale de décomposition. Au fur et à mesure que l'on ajoute les taux de grignon d'olive non traitée dans la matrice de PE, le taux de résidu augmente. A titre d'exemple pour les formulations F10, F20 et F30, on enregistre un taux de résidu de 11.72, 12.03 et 13.36 % respectivement.

- ✓ L'effet du traitement pour les formulations F10 n'apporte guère d'amélioration dans la stabilité thermique des composites. En revanche pour les taux de charge 20 et 30%, les composites traités enregistrent un gain dans la température de début de décomposition comparé aux composites non traités. L'utilisation de l'agent de couplage PE-g-MA apporte une amélioration dans la stabilité thermique.

V.3.6. Analyse morphologique (MEB)

L'effet du traitement de surface de la farine de grignon d'olive avec le vinyl-triacétoxy-silane et avec 0.5 % en poids du PE-g-MA sur l'interface PE/GO a été étudié en examinant les surfaces fracturées des formulations F10 avec le microscope électronique à balayage (MEB) et les images obtenues sont illustrées sur la Figure 50. Pour les composites non traités (a) on remarque la présence de beaucoup de vides et de cavités sur la surface signifiant que les particules de la farine de grignon d'olive ont été complètement retirées de la matrice PE lors de la fracture. Ceci peut s'expliquer par la mauvaise adhésion interfaciale et la différence dans les énergies (ou polarité) de la surface libre de la charge et du polymère. *Sonia M.B. Nachtigall et al* [60].

Cependant, les figures b et c qui représentent les images du MEB des composites traités avec le silane et l'agent compatibilisant PE-g-MA, elles montrent une surface plus homogène avec moins de vides et de cavités et que les particules de la farine adhèrent bien avec la matrice de polyéthylène. Cette adhésion est due au bon mouillage entre les particules de la farine et la matrice, qui se traduit par une meilleure dispersion des particules de la farine et par la diminution de l'énergie et de la polarité de la charge avec l'utilisation des agents de couplages telles que les silanes et le PE-g-MA, qui améliorent la compatibilité entre la farine et la matrice [92].

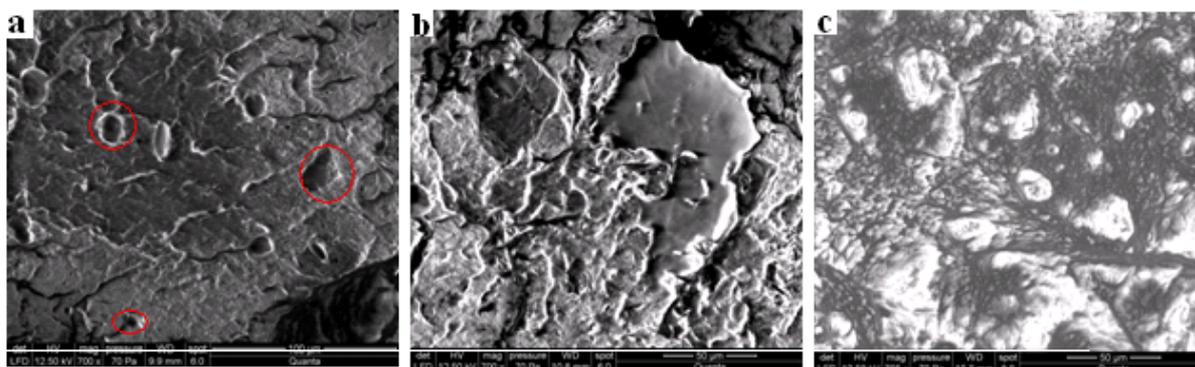


Figure 50 : Images du microscope électronique à balayage des composites * 700. a) non traités
b) traités avec le vinyl-triacétoxy-silane, c) avec le PE-g-MA



Conclusion

Conclusion

Au cours de cette étude consacrée à la valorisation des déchets lignocellulosiques. Un intérêt particulier a été porté au grignon d'olive, comme charge dans la fabrication des matériaux composites à matrice polyéthylène haute densité.

Nous nous sommes intéressés particulièrement au problème d'adhésion à l'interface fibre /matrice. Par ailleurs, deux modes de traitement ont été choisis. Le premier traitement consiste en premier temps à synthétiser le polyéthylène maléaté (PE-g-MA), lequel a été utilisé comme agent compatibilisant dans les composites PE/FGO. Le deuxième est une modification de surface de la FGO par le vinyl-triacétoxy-silane. La mise en évidence de la modification a été examinée par l'analyse IRTF et l'impact des traitements sur les propriétés physico-mécaniques, rhéologique, thermiques et morphologique des composites ont été de même étudiés.

1)- La caractérisation du PE-g-MA synthétisé a révélé que :

Le taux de greffage de l'anhydride maléique sur le polyéthylène haute densité évalué par la méthode classique du titrage chimique est estimé à 1.553%. L'analyse spectrale IRTF dans la région 1860- 1600cm⁻¹ montre l'apparition de deux bandes d'absorptions d'intensité moyenne pour le PE-g-AM situées aux environs de 1784 cm⁻¹ et 1712 cm⁻¹ qui correspondent aux vibrations d'élongations des groupements carbonyles C=O de l'anhydride maléique. En revanche dans la même région pour le PE vierge aucune bande d'absorption n'est apparue. Signature que la réaction de greffage de l'anhydride maléique sur le PEHD a bien eu lieu.

L'analyse thermogravimétrique a révélé un gain de 15°C dans la température de début de décomposition pour le PE-g-MA par rapport au PE vierge.

2)- La caractérisation de la FGO modifiée avec le vinyl-triacétoxy-silane a montré que :

Les résultats de l'analyse IRTF ont permis de confirmer la réaction de salinisation, confirmée par la diminution de la bande d'absorption à 3420 cm⁻¹ caractéristique des groupements hydroxyles (-OH), et l'apparition d'une bande d'absorption centrée à 1095cm⁻¹, caractéristique des vibrations des groupements Si-O-Si. Après traitement le taux de cristallinité a diminué, passant de 45% pour la FGONT à 34% pour la FGOTS.

En dehors de la température de début de décomposition (T_d) qui est de 210.9°C pour la FGONT et de 201.3°C pour la FGOTS, le comportement thermique du GO non traité et traité avec les silanes sont quasiment similaires.

3)- La Caractérisation des différents composites élaborés a révélé que :

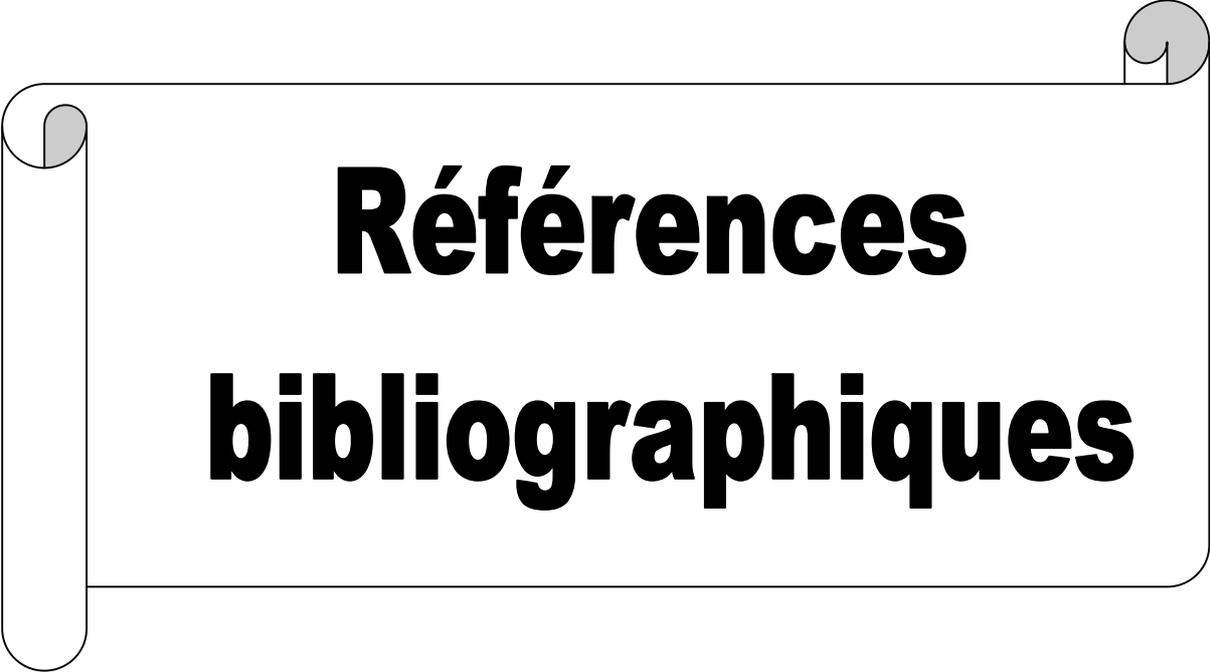
Le comportement mécanique des composites PE/GO montre qu'avec l'augmentation du taux de la farine de grignon d'olive non traitée, la contrainte et l'allongement à la rupture diminuent, alors que le module d'élasticité et la dureté shore croient progressivement. Après modification chimique, la contrainte à la rupture a subi une augmentation. En revanche la déformation à la rupture augmente avec l'utilisation du polyéthylène maléité, tandis qu'elle diminue avec l'utilisation du vinyl silane. L'effet inverse est observé pour le module de Young. En ce qui concerne la résistance au choc, la résilience diminue avec l'augmentation du taux de farine et avec le traitement.

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

L'analyse thermique a permis de montrer que l'incorporation de la farine de grignon d'olive non traitée dans la matrice PE fait diminuer légèrement la température de début de décomposition. L'effet du traitement pour les formulations F10 n'apporte guère d'amélioration dans la stabilité thermique des composites. En revanche, on enregistre un gain dans la température de début de décomposition pour les formulations F20 et F30 comparé à la formulation F0. Comparant les deux types de traitement, les composites préparés avec l'agent de couplage PE-g-MA sont plus stables thermiquement que les composites traités avec les silanes.

Perspectives

Certains aspects non étudiés tels que le vieillissement, la biodégradabilité et les propriétés morphologiques et diélectriques de ces matériaux composites mériteraient d'être définis afin d'ouvrir d'avantage le domaine d'applications de ces nouveaux agromatériaux. Ce sont quelques-unes des voies que compte développer le laboratoire dans la poursuite de ce travail.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]. Sylvain Hallynck: « Elaboration et caractérisations de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes ». Thèse doctorat, Université Strasbourg I – Louis Pasteur, juin 2005.
- [2]. Pierre Etienne Bourban: « Matériaux composites à matrice organique, Constituants, procédés, propriétés ». Lausanne, 2004.
- [3]. C. Panayiotou, V. Tserki, N.E. Zafeiropoulos, F. Simon. Composites, Vol A 36, 1110–1118, 2005.
- [4]. N.E. Zafeiropoulos, D.R. Williams, C.A. Baillie, F.L. Matthews. Composites, Vol A 33, 1083–1093, 2002.
- [5]. Franck Michaud: « Rhéologie de panneaux composites bois / thermoplastiques sous chargement thermomécanique, Aptitude au postformage ». Thèse doctorat, Université LAVAL, Canada 2003.
- [6]. A. Viksne, A.K. Bledzki, M. Letman, L. Rence. Composites, Part A 36, 789–797, 2005.
- [7]. Z.H. Stachurski, E. McHenry. Composites, Part A 34, 171–181, 2003.
- [8]. J. Aurrekoetxea, M. Sarrionandia, X. Gómez. Wear, Vol 265 (5-6), 606-611, 2008.
- [9]. E. Molina et J.F. Aguilera. Unidad de Fisiologia Animal Estacion Experimental del Zaldin (csic), Espangne, Options Méditerranéennes - Série N. ° 16, 163-166, 1991.
- [10]. Zebar-Nekkaa Soraya : « Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale ». Thèse Doctorat, Université de Sétif 2007.
- [11]. Jean-Marc Béguin, Gilles Rotman, Alain Bentolila, Brigitte Baroin. « Les matériaux composites Dynamisme et innovation ». Ministère de l'Economie, des Finances et de l'industrie, février 2002.
- [12]. Alireza Ashori. Bioresource Technology, Vol 99 (11), 4661-4667, 2008.
- [13]. Louis Berreur, Bertrand de Maillard, Stanislas Nösperger: « L'industrie française des matériaux composites ». Des enjeux prioritaires pour un développement durable, Ministère de l'Economie, des Finances et de l'industrie, Mai 2002.
- [14]. Muthier Kneveler : « Mise en œuvre des matériaux composites ». Institut Catholique d'arts et Métiers, Mars 2006.
- [15]. André Negrier et Jean Chaude Rigal : « Présentation des matériaux composites ». Technique de l'ingénieur A 7790, 1993.

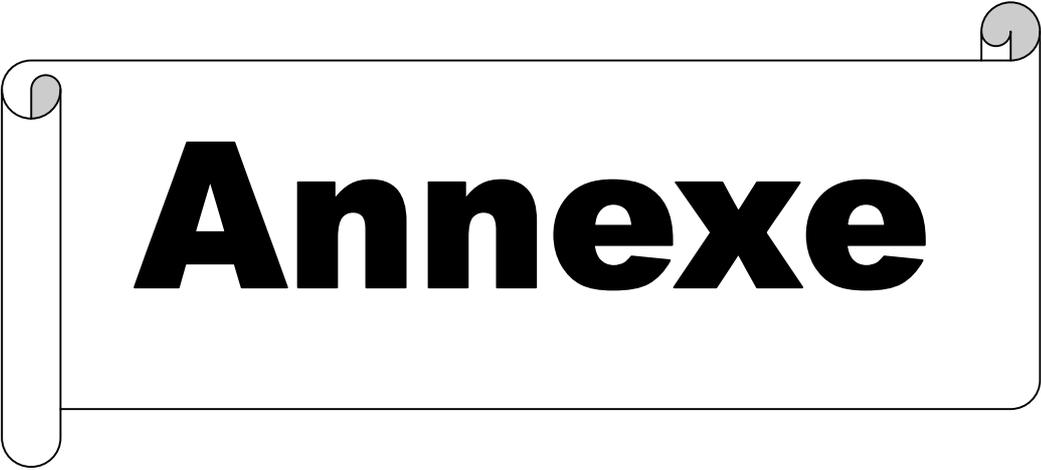
- [16]. Holy Nadia Rabetafi ka, Michel Paquot, Philippe Dubois : « Les polymères issus du végétal : « matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique ». Biotechnol. Agron. Soc. Environ, 10 (3), 185 – 196, 2006.
- [17]. Luc RIGAL : « Les matériaux issus du végétal, Biomasse et matériaux : une réalité». Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, Toulouse, 2 juin 2005.
- [18]. Jean Marie Berthelot : « Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures ». 4^{ème} édition, Tech et Doc, Lavoisier 2005.
- [19]. Nina Quelenis : «Les matériaux composites à base de fibres végétales». fiche technique Agro-industrie, Mais 2005.
- [20]. Nathalie SCHULTZ: « Comparaison entre les polyéthylènes haute et basse densité PEHD et PEBD ».Cours de 2^{ème} Année DUT Chimie, Mars 2000
- [21]. Mme Djama née Ben Mabrouk Nouria : « Etude physico-chimiques des déchets de PEHD utilisé en emballage alimentaire pour le conditionnement des huiles ». Thèse magistère Université de Bejaia 1996.
- [22]. Renald Dossogne, « Polyéthylène haut densité PEHD. », Technique d'ingénieur, A3315, 1996.
- [23]. Julieu Cazenave, thèse doctorat : « Le compromis rigidité/ durabilité du PEHD en relation avec la structure, la microstructure et la topologie moléculaire issue de la cristallisation ». Lyon 2005
- [24]. Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés (C.A.R.M.A), « Glossaire des Matériaux Composites Renforcés de Fibres d'Origine Renouvelable ». Décembre 2006.
- [25]. Djilali Nouara : « Etude et valorisation du grignon d'olive dans le domaine des composites ». Thèse magister, Bejaia 2008.
- [26]. Sophie Thiebaud, Thèse Doctorat : « valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux ». Toulouse, 1995.
- [27]. Krässig. H, Schurz. J, Steadman. R. G, Schliefer. K, Albretch. W, Mohring m. et Schlosser. H: Cellulose, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2004.
- [28]. Centre d'Activité régional pour la production propre (CAR/PP), « Prévention de la pollution dans la production de l'huile d'olive ». Ministère de l'Environnement, Espagne.
- [29]. M.T. Miranda, A. Cabanillas, S. Rojas, I. Montero, A. Ruiz. Fuel, Vol 86, 367–372, 2007.
- [30]. P. Garcia-Ibanez, M. Sanchez, A. Cabanillas. Fuel Processing Technology, Vol 87, 103 – 107, 2006.

- [31]. M.O.B : « Face au danger de la pollution, les pouvoirs publics passent à l'action à Tizi-Ouzou. Douze huileries fermées et seize autres mises en demeures ». Journal la dépêche de Kabylie du 26 janvier 2009, N° 2024.
- [32]. Alain Lamure : « Adhésion et Adhérence des matériaux ». Mécanismes d'adhésion.
- [33]. A. K. Bledzki, A. A. Mamun, O. Express Polymer Letters, Vol.1, No.11, 755–762, 2007.
- [34]. Norma E. Marcovich, Betiana A. Acha, Maria M. Reborado. Composites, Part A :Applied Science and Manufacturing, Vol 38, 1507–1516, 2007.
- [35]. E.A. Zaragoza-Contreras, G. Gardea-Hernandez, R. Ibarra-Gomez, S.G. Flores-Gallardo, C.A. Hernandez-Escobar, P. Perez-Romo. Carbohydrate Polymers, Vol 71, 1–8, 2008.
- [36]. Edith Mader, Thi-Thu-Loan Doan, Hanna Brodowsky. Composites Science and Technology, Vol 67, 2707–2714, 2007.
- [37]. Ajay Karmarkar, S.S. Chauhan, Jayant M. Modak, Manas Chanda. Composites, Part A, Vol 38, 227–233, 2007.
- [38]: Lu J.Z., Wu Q, McNabb H.S: “Chemical coupling in wood fiber and polymer composites”. A review of coupling agents and treatments. *Wood Fib. Sci*, Vol 32(1), 88-104, 2000.
- [39]. P.J. Herrera-Franco, A. Valadez-Gonzalez. Composites, Part B, Vol 36, 597–608, 2005.
- [40]. F. Vilaseca, J. Gironès, M.T.B. Pimenta, A.J.F. de Carvalho, P. Mutjé, A.A.S. Curvelo. Carbohydrate Polymers, Vol 68, 537–543, 2007.
- [41]. M. Brahmakumar, C. Pavithran, and R.M. Pillai. Compos. Sci. Technol, Vol 65, 563, 2005.
- [42]. S. Marais, A. Bessadok, F. Gouanve, L. Colasse, I. Zimmerlin, S. Roudesli , M. Metayer. Composites Science and Technology, Vol 67, 685–697, 2007.
- [43]. M. Kaci, H. Djidjelli, A. Boukerrou, L. Zaidi. Express Polymer Letters, Vol.1, No.7, 467–473, 2007.
- [44]. S. Kalia, B. S. Kaith. Express Polymer Letters, Vol.2, No.2, 93–100, 2008.
- [45]. N.E. Marcovich, M.A. Villar. J. App. Polym. Sci, 4302-7600, 2003.
- [46]. Chaoqin Li, Yong Zhang, Yinxi Zhang. Polymer Testing, Vol 22, 191–195, 2003.
- [47]. Hyun-Joong Kim, Hee-Soo Kim, Sumin Kim, Han-Seung Yang. Thermochemica Acta, Vol 451, 181–188, 2006.

- [48]. C. Nah, C.K. Hong, I. Hwang, N. Kim, D.H. Park, B.S. Hwang. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 14, 71-76, 2008.
- [49]. Chen-Chi M. Ma, Chen-Feng Kuan, Hsu-Chiang Kuan, Chien-Ming Huang. *Composites, Part A*, Vol 37, 1696–1707, 2006.
- [50]. H. Azizi, J. Barzin, J. Morshedian. *Express Polymer Letters*, Vol.1, No.6, 378–384, 2007.
- [51]. Hazizan Md Akil, A.M. Mohd Edeerozey, A.B. Azhar, M.I. Zainal Ariffin. *Materials Letters*, Vol 61, 2023- 2025, 2007.
- [52]. Y. Cao, S. Shibata, and I. Fukumoto. *Compos A*, 37, 423, 2006.
- [53]. Maya Jacob John, Rajesh D. Anandjiwala. *Materials Science and Manufacturing, Polymer Composites*, 2008
- [54]. P. J. Herrera-Franco, A. Valadez- Gonzalez. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol 35, 339-345, 2004.
- [55]. Sanjay K. Nayak, Sushil K.Verma, Smita Mohanty. *Composites Science and Technology*, Vol 66, 538-547, 2006.
- [56]. F. G. Torres, M.L.Cubillas. *Polymer Testing*, Vol 24, 694-698, 2005.
- [57]. X. Coloma, F. Carrasco, P. Pagès , J. Canavate. *Composites Science and Technology*, Vol 63, 161-169, 2003.
- [58]. C. Nah, C.K. Hong, I. Hwang , N. Kim , D.H. Parkc, B.S. Hwang. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol 14, page 71-76, 2008.
- [59]. H. Djidjelli, D. Benachour, A. Boukerrou, O. Zefouni, J. Martinez-Véga, J. Farenc, M. Kaci. *Express polymer letters*, Vol 1, 846-852, 2007.
- [60]. Sonia M.B. Nachtigall, Graziela S. Cerveira, Simone M.L. Rosa. *Polymer Testing* , Vol 26, 619–628, 2007.
- [61]. Mariano Pracella, Donatella Chionna, Irene Anguillesi, Zbigniew Kulinski, Ewa Piorkowska . *Composites Science and Technology*, Vol 66, 2218-2230, 2006.
- [62]. Alain Dufresne, Daniel Pasquini, Eliangela de Moraes Teixeira, Antonio Aprigio da Silva Curvelo, Mohamed Naceur. *Composites Science and Technology*, Vol 68, 193–201, 2008.
- [63]. Magnus Bengtsson, Kristiina Oksman. *Composites, Part A* 37, 752–765, 2006.
- [64]. Magnus Bengtsson, Nicole M. Stark, Kristiina Oksman. *Composites Science and Technology*, Vol 67, 2728–2738, 2007.

- [65]. Sabu Thomas, Maya Jacob John, Bejoy Francis, K.T. Varughese. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol 39 (2), 352-363, 2008.
- [66]. X. Y. Liu, G. C. Dai. *Express Polymer Letters*, Vol.1, No.5, 299–307, 2007.
- [67]. S. Boufi, M. Abdelmouleh, M.N. Belgacem, A. Dufresne. *Composites Science and Technology*, Vol 67, 1627–1639, 2007.
- [68]. Wulin Qiu, Takashi Endo, Takahiro Hirotsu. *European Polymer Journal*, Vol 41, 1979–1984, 2005.
- [69]. M. Sclavons, M. Laurent, J. Devaux, V. Carlier. *Polymer*, Vol 46, 8062–8067, 2005.
- [70]. I. Mondragon, A. Arbelaiz, B. Fernandez, J.A. Ramos. *Thermochimica Acta*, Vol 440, 111–121, 2006.
- [71]. Bela Pukanszky, Zita Dominkovics, Livia Danyadi. *Composites, Part A* 38, 1893–1901, 2007.
- [72]. R. Derriche, K.S. Berrahmoune. *Journal of Food Engineering*, Vol 78, 1149–1154, 2007.
- [73]. Edith Mader, Thi-Thu-Loan Doan, Shang-Lin Gao. *Composites Science and Technology*, Vol 66, 952–963, 2006.
- [74]. Andrzej K. Bledzki, Omar Faruk. *Composites: Part A* 37, 1358–1367, 2006.
- [75]. S. Thomas, P.V. Joseph, K. Joseph, C.K.S. Pillai, V.S. Prasad, G. Groeninckx, Mariana Sarkissova. *Composites, Part A* 34, 253–266, 2003.
- [76]. Hyun-Joong Kim, Han-Seung Yang, Hee-Jun Park, Bum-Jae Lee, Taek-Sung Hwang. *Composite Structures*, Vol 72, 429–437, 2006.
- [77]. I.V. Weyenberg, T.C. Truong, B. Vangrimde, and I. Verpoest. *Compos A*, 37, 1368, 2006.
- [78]. Fiche technique de polyéthylène. *Entreprise Nationale de l'Industrie pétrolière (ENIP)*.
- [79]. J.M.Garcia Martinez, O.Laguna, et E.P.Collar, *J poly.Sci*, vol.68, 483-495, 1998.
- [80]. Charoen Nakason, Sitisaiyidah Saiwari, Azizon Kaesaman. *Polymer Testing*, Vol 25, 413–423, 2006.
- [81]. Henri Lapeyre : « Polyéthylène haut densité PEHD ». *Technique d'ingénierie*, A3315.
- [82]. C. Panayiotou, V. Tserki, P. Matzinos, S. Kokkou. *Composites. Part A*, Vol 36, 965-974, 2005.
- [83]. Ersan Putun, Basak Burcu Uzun, Ayse Eren Putun. *J. Anal. Appl*, Vol 79, 147–153, 2007.

- [84]. N. Shiraishi, T. Matsunaga, T. Yokota, Y. Hayashi. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 24, 2347-2359, 1979.
- [85]. Marcovich. NE, Reboredo. MM, Aranguren. MI. *Thermochim Acta*, Vol 372, 45-47, 2001.
- [86]. Bing Liao, Yuhui Huang, Guangmin Cong. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 66, 1561-1568, 1997.
- [87]. Sibendu Moharana, S. S. Tripathy. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 42, 1001-1008, 1991.
- [88]. Zafeiropoulos. NE, Williams. DR, Ballie. CA, Matthews. FL. *Composites. Parts A*, Vol 33, 1083, 2002.
- [89]. A. Viksne, A.K. Bledzki, M. Letman, L. Rence. *Composites, Part A* 36, 789–797, 2005.
- [90]. Hyun-Joong Kim, Han-Seung Yang, Michael P. Wolcott, Hee-Soo Kim, Sumin Kim. *Composite Structures*, Vol 79, 369–375, 2007.
- [91]. F. Tihminlioglu, D. Metin, D. Balkose, S. Ulku. *Composites, Part A* 35, 23–32, 2004.
- [92]. S.M. Sapuan, R.M.N. Arib, M.M.H.M. Ahmad, M.T. Paridah, H.M.D. Khairul Zaman. *Materials and Design*, Vol 27, 391–396, 2006.
- [93]. S. Ch. Turmanova¹, S. D. Genieva, A. S. Dimitrova, L. T. Vlaev. *Express Polymer Letters*, Vol.2, No.2, 133–146, 2008.
- [94]. Heritage k. j, Mann j, Roldan-gonzales. *Journal of Polymer Science, Part A*, Vol 1, 671-685, 1963.
- [95]. Bhaduri SK, Mathew A, Day MD, Pandey SN. *Cellulose Chem Technol*, Vol 28, 391, 1994.
- [96]. Kosik. M, Luzakova. V, Reiser. V.: *Cellulose Chemistry and Technology*, Vol 6, 589-597, 1972.

A horizontal scroll graphic with a black outline and a light gray shadow. The scroll is unrolled in the middle, with the top and bottom edges curving upwards and downwards respectively. The word "Annexe" is written in a bold, black, sans-serif font across the center of the scroll.

Annexe

Annexe

Valeurs du taux d'absorption d'eau

	Temps (h)	m_0 (g)	m (g)	Δm (%)
PE	24	0.8911	0.8912	0.0112
	48	0.6669	0.6670	0.0149
	72	0.8822	0.8824	0.0226
	96	0.8772	0.8775	0.0342
	120	0.8678	0.8681	0.0345
F10 NT	24	0.6510	0.6528	0.2765
	48	0.6161	0.6191	0.4869
	72	0.5545	0.5581	0.6492
	96	0.5757	0.5794	0.6600
	120	0.7024	0.7072	0.6833
F20 NT	24	0.9374	0.9402	0.2986
	48	0.9076	0.9122	0.5068
	72	0.6835	0.6882	0.6876
	96	0.7405	0.7460	0.7422
	120	0.7002	0.7057	0.7855
F30 NT	24	0.6310	0.6381	1.1252
	48	0.6111	0.6203	1.5054
	72	0.5470	0.5554	1.5356
	96	0.5643	0.5730	1.5475
	120	0.5243	0.5326	1.5830
F10 TS	24	0.8171	0.8191	0.2492
	48	0.6632	0.6654	0.3317
	72	0.6724	0.6748	0.3569
	96	0.6718	0.6746	0.4194
	120	0.6842	0.6872	0.4384
F20 TS	24	0.7380	0.7401	0.2845
	48	0.7505	0.7538	0.4397
	72	0.6945	0.7991	0.6623
	96	0.5912	0.5955	0.7273
	120	0.8236	0.8297	0.7406
F30 TS	24	0.5019	0.5054	0.6973
	48	0.5608	0.5669	1.0877
	72	0.4655	0.4710	1.1815
	96	0.4588	0.4648	1.3256
	120	0.5910	0.5988	1.3317

	Temps (h)	m ₀ (g)	m (g)	Δ m (%)
F10T PE-g-MA	24	0.7040	0.7053	1.1846
	48	0.6970	0.6989	0.2716
	72	0.7349	0.7372	0.3130
	96	0.7281	0.7308	0.3708
	120	0.7799	0.7831	0.4157
F20T PE-g-MA	24	0.7228	0.7243	0.2075
	48	1.0010	1.0041	0.3097
	72	0.7819	0.7848	0.3738
	96	0.7669	0.7700	0.4127
	120	0.7103	0.7133	0.4245
F30 T PE-g-MA	24	0.6774	0.6801	0.4081
	48	0.8229	0.8267	0.4696
	72	0.6832	0.6879	0.6893
	96	0.8316	0.8414	1.1784
	120	0.7027	0.7111	1.1940

Valeurs de la densité et de la dureté shore D

Formulations	Densité	Dureté shore D
PE	0.96	60
F10NT	0.99	63
F10TS	0.992	60
F10T PE-g-MA	0.983	62
F20NT	1,00	63
F20TS	0.993	66
F20T PE-g-MA	0.994	64
F30NT	1,035	69
F30TS	1,031	68
F30T PE-g-MA	1,02	66

Valeurs de l'indice de fluidité

Formulations	Indice de fluidité (g/10min)
PE	1.891±0.0041
F10NT	1,786 ± 0.0053
F10TS	1,866 ± 0,0041
F10T PE-g-MA	0,994 ± 0,0072
F20NT	2,459 ± 0,0436
F20TS	3,053 ± 0,0213
F20T PE-g-MA	0,780 ± 0,0053
F30NT	2,524 ± 0,0116
F30TS	2,212 ± 0,0169
F30T PE-g-MA	0,774 ± 0,0159

Valeurs de traction

Formulation F0

N ^{bre} d'essai	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module de Young (MPa)
1	24.72	13.36	725.01
2	24.29	14.04	740.16
3	23.56	14.09	817.32
Moyenne	24.19	14.10	760.83

Formulation F10NT

N ^{bre} d'essai	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module de Young (MPa)
1	22.08	3.95	877.19
2	22.61	5.78	695.85
3	24.17	5.10	370.24
4	25.73	4.32	1236.31
Moyenne	23.65	4.79	794.9

Formulation F20NT

N ^{bre} d'essai	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module de Young (MPa)
1	20.78	4.03	1382.83
2	20.11	4.92	1222.95
3	17.59	3.13	1058.99
4	19.69	6.52	622.46
Moyenne	19.55	4.65	1071.81

Formulation F30NT

N ^{bre} d'essai	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module de Young (MPa)
1	18.22	3.77	1284.08
2	18.84	3.80	1270.86
3	17.74	3.57	1370.70
4	16.34	3.90	724.75
Moyenne	17.78	3.76	1162.60

Formulation F10TS

N ^{bre} d'essai	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module de Young (MPa)
1	26.20	4.57	1563.81
2	26.35	4.24	1561.18
3	27.39	4.31	1445.67
4	27.58	5.82	1308.53
Moyenne	26.88	4.73	1469.80

Formulation F20TS

N ^{bre} d'essai	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module de Young (MPa)
1	22.67	3.59	1403.39
2	21.46	3.94	1355.76
3	19.35	3.41	1393.71
4	19.90	4.12	1518.46
Moyenne	20.85	3.76	1417.83

Formulation F30TS

N ^{bre} d'essai	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module de Young (MPa)
1	18.42	3.79	1685.73
2	18.93	2.79	1667.18
3	18.00	3.47	1206.85
4	18.66	3.66	897.81
Moyenne	18.50	3.43	1364.39

Formulation F10T PE-g-MA

N ^{bre} d'essai	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module de Young (MPa)
1	31.26	6.19	1877.33
2	31.45	6.59	1639.88
3	29.82	7.19	891.56
4	29.81	7.45	308.56
Moyenne	30.58	6.86	1179.33

Formulation F20T PE-g-MA

N ^{bre} d'essai	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module de Young (MPa)
1	29.71	6.23	735.99
2	29.57	6.55	706.28
3	29.76	5.48	779.54
4	31.16	5.43	1060.57
Moyenne	30.05	5.92	820.60

Formulation F30T PE-g-MA

N ^{bre} d'essai	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module de Young (MPa)
1	27.62	5.02	299.01
2	26.79	5.44	227.34
3	26.76	4.84	663.76
4	27.04	3.97	567.43
Moyenne	27.05	4.82	439.39

Résultats d'analyse thermique ATG-DTG du PE et du PE-g-MA

PE			PE-g-MA		
T (°C)	TG(%)	DTG (%/min)	T (°C)	TG(%)	DTG (%/min)
7,4	100		10	100	
7,4	100	-0,0029	10	99,906	0,0041
7,4	100	0,0058	10,1	99,906	0,0467
7,4	99,961	0,0552	10,1	100,094	0,1621
7,7	100,079	0,1519	10,6	100,187	0,3323
8,7	100,237	0,2664	11,8	100,562	0,5328
11,1	100,474	0,3637	14	101,125	0,7326
15,7	100,829	0,4259	18,1	101,874	0,8933
23,3	101,185	0,4348	24,7	102,624	0,9523
34	101,54	0,38	34,1	103,374	0,8878
47,3	101,856	0,2801	46,4	104,124	0,7161
62,2	102,054	0,1695	60,3	104,686	0,4937
77,9	102,133	0,0761	75,3	104,967	0,2788
91,9	102,133	0,0197	89,7	105,155	0,1084
104,4	102,133	-0,007	102,6	105,155	0,0008
114,7	102,133	-0,0058	113,6	105,155	-0,0515
122,6	102,133	0,0113	122,8	104,967	-0,0563
131,4	102,172	0,0353	132	104,967	-0,0117
139,9	102,172	0,0582	139,9	105,061	0,0432
147,6	102,291	0,0811	147,6	105,061	0,107

155,5	102,33	0,0937	155,3	105,155	0,1497
163,9	102,449	0,0914	163,5	105,342	0,147
172,8	102,488	0,0833	172,4	105,436	0,1223
182,3	102,567	0,0732	181,8	105,53	0,0927
191,6	102,646	0,0625	191	105,53	0,0742
200,9	102,86	0,0527	200,2	105,623	0,068
210	102,86	0,0495	209,2	105,623	0,0672
218,5	102,765	0,0489	217,9	105,811	0,0706
227	102,765	0,0507	226,3	105,811	0,0741
235,1	102,883	0,0544	234,6	105,904	0,0824
243,3	102,883	0,0549	242,8	105,998	0,0948
251,4	102,923	0,0575	250,9	105,998	0,0976
259,5	103,002	0,0578	259	106,092	0,0975
267,9	103,002	0,057	267,2	106,186	0,1002
276,3	103,081	0,0573	275,6	106,279	0,1091
284,5	103,12	0,0567	284,1	106,373	0,094
292,9	103,16	0,0561	292,5	106,373	0,0776
301,1	103,199	0,0536	300,9	106,467	0,0749
309,1	103,278	0,0515	309	106,654	0,0749
317,2	103,318	0,0527	316,8	106,654	0,0735
325,2	103,318	0,0483	324,8	106,784	0,0735
333,2	103,357	0,0408	332,7	106,784	0,0817
341,2	103,357	0,0289	340,4	106,784	0,0795
349,2	103,397	0,0145	348,5	106,842	0,0707
357,3	103,436	-0,015	356,4	106,935	0,0508
365,3	103,436	-0,0714	364,3	106,935	0,0585
373,3	103,318	-0,1594	372,3	107,029	-0,0562
381,2	103,168	-0,2861	380,4	106,935	-0,195
388,9	102,883	-0,4921	388,4	106,654	-0,4491
396,9	102,37	-0,8562	396,3	106,186	-0,8562
404,7	101,501	-1,5705	404,4	105,248	-1,6334
412,5	99,882	-3,0948	412,3	103,561	-3,341
420,2	96,643	-6,5798	420	100,094	-6,7369
427,7	89,81	-15,6861	427,8	92,784	-12,5139
435,2	71,969	-28,7688	435,5	79,756	-20,6735
443	39,494	-31,3687	443,2	58,388	-27,6171
451	16,627	-20,4286	451	31,771	-25,2105
459,5	5,687	-7,9869	459,1	13,964	-12,9795
467,8	4,384	-1,4449	467,1	10,872	-2,9235
475,7	4,384	-0,0299	474,9	10,872	-0,1208
483,7	4,384	0,0367	482,9	10,872	0,0735
491,6	4,463	0,037	491,3	11,059	0,0742
499,5	4,502	0,0367	499,8	11,059	0,0673
507,3	4,463	0,0388	508	11,059	0,0659

515,1	4,542	0,0402	515,9	11,246	0,0611
522,8	4,502	0,0391	523,4	11,153	0,0673
530,5	4,621	0,0367	530,8	11,246	0,0762
538,3	4,66	0,0402	538,3	11,246	0,0742
546,2	4,66	0,0466	545,9	11,434	0,0858
553,8	4,7	0,042	553,5	11,528	0,0899
561,6	4,66	0,0336	561,3	11,434	0,0831
569,5	4,779	0,0376	569,2	11,621	0,0851
577,3	4,818	0,0443	577,1	11,715	0,0824
585	4,779	0,0414	584,8	11,715	0,0831
592,9	4,897	0,035	592,5	11,809	0,0831
600,7	4,818	0,0341	600,2	11,996	0,0858
608,4	4,937	0,0382	608	11,996	0,0831
616,1	4,858	0,0396	616	12,09	0,0755
623,8	4,976	0,0385	623,8	11,996	0,0735
631,5	5,005	0,035	631,5	11,996	0,0741
639,3	4,976	0,0394	639,5	12,277	0,0748
647,1	5,095	0,0402	647,4	12,277	0,0748
655,1	5,055	0,0298	655,3	12,277	0,0632
662,9	5,134	0,0341	663	12,277	0,0584
670,6	5,134	0,0425	670,7	12,277	0,0645
678,3	5,253	0,0382	678,4	12,465	0,0687
686	5,147	0,0362	686,2	12,559	0,0563
693,7	5,292	0,0422	693,9	12,652	0,0529
701,7	5,213	0,0347	701,5	12,652	0,0618
709,6	5,332	0,0394	709,2	12,652	0,0577
717,5	5,332	0,0466	717	12,559	0,0522
725,4	5,45	0,0344	725	12,84	0,0515
733,2	5,371		732,8	12,933	
740,6	5,371		740,5	12,933	

Résultats d'analyse thermique ATG-DTG du GONT et du GOTS

Le grignon d'olive non traité			Le GO traité par les silanes		
TG (%)	T (°C)	DTG (%/min)	TG (%)	T (°C)	G DT (%/min)
99,529	7,7		99,846	7,1	
99,579	7,9	-0,008	99,846	7,1	-0,0088
99,579	8	-0,0116	99,846	7,1	-0,0059
99,529	8,4	0,0011	99,846	7,1	0,0398
99,529	8,5	0,0926	99,884	7,2	0,1465
99,728	8,9	0,2845	100,077	8,4	0,2647
100,025	10,6	0,4716	100,347	11	0,3513
100,471	14,7	0,5686	100,655	15,7	0,3871

100,966	22,1	0,5124	101,002	23,4	0,346
101,362	33,6	0,307	101,234	34,4	0,2077
101,56	47,9	-0,0029	101,349	48	-0,0099
101,362	63,6	-0,2994	101,272	62,8	-0,2192
101,015	80,1	-0,4173	100,964	78,5	-0,3129
100,619	94,4	-0,3378	100,655	92,5	-0,272
100,421	107,2	-0,192	100,501	105,2	-0,1739
100,322	117,7	-0,0867	100,386	116,2	-0,0867
100,272	126	-0,0152	100,347	125,2	-0,0274
100,322	133,1	0,032	100,386	133	0,0057
100,371	140,1	0,0646	100,347	140,6	0,0249
100,471	147,1	0,0849	100,424	148,1	0,0294
100,52	154,8	0,0773	100,424	155,9	0,0105
100,57	163,2	0,0414	100,424	164,2	-0,0257
100,57	172,7	-0,0268	100,386	173,2	-0,0811
100,52	182,4	-0,1332	100,27	182,6	-0,1616
100,371	192,1	-0,2827	100,154	191,9	-0,2818
100,074	201,7	-0,4688	99,846	201,3	-0,4899
99,629	210,9	-0,6499	99,345	210,6	-0,856
98,935	219,4	-0,8418	98,419	219,2	-1,4449
98,242	227,7	-1,2264	96,993	227,7	-2,2441
97,053	235,7	-1,9507	94,719	235,8	-3,0897
94,973	243,9	-3,0012	91,789	244,1	-3,7415
92,001	252,1	-4,1119	88,396	252	-4,0398
88,138	260,6	-4,8811	84,965	260,3	-4,0174
83,829	269,1	-5,1413	81,727	268,7	-3,8505
79,47	277,2	-5,0317	78,566	277,1	-3,7138
75,409	285,4	-4,7817	75,52	285,5	-3,6856
71,446	293,6	-4,6042	72,475	293,9	-3,7616
67,781	301,8	-4,7291	69,314	302	-3,9844
63,72	310	-5,4018	65,883	309,9	-4,5888
58,866	318,1	-6,6373	61,796	317,9	-5,9339
52,675	326,2	-7,4849	56,13	325,8	-7,6257
45,939	334,2	-6,2857	48,728	333,7	-7,6406
41,778	342,2	-3,5179	42,753	341,9	-5,0697
40,292	350,2	-1,5697	40,247	350,2	-2,3122
39,5	358,1	-0,9819	39,283	358,4	-1,1486
38,757	366,2	-0,8701	38,512	366,4	-0,9269
38,063	374,3	-0,828	37,741	374,5	-0,8893
37,32	382,4	-0,7888	37,008	382,3	-0,8653
36,677	390,3	-0,7315	36,315	390,3	-0,8295
36,181	398,2	-0,6626	35,621	398,1	-0,7693
35,636	405,9	-0,5918	35,004	406	-0,6911
35,191	413,7	-0,5229	34,464	413,8	-0,6086

34,794	421,6	-0,4634	34,002	421,7	-0,5301
34,448	429,6	-0,4216	33,616	429,5	-0,468
34,052	437,4	-0,3817	33,269	437,2	-0,4265
33,754	445,2	-0,3491	32,922	445,1	-0,3889
33,457	452,9	-0,3193	32,614	452,9	-0,3522
33,21	460,6	-0,2946	32,305	460,7	-0,3287
32,912	468,3	-0,2779	31,997	468,6	-0,3149
32,714	476,1	-0,2638	31,804	476,6	-0,3022
32,566	483,8	-0,2529	31,573	484,3	-0,2875
32,368	491,6	-0,2446	31,38	492,1	-0,2785
32,169	499,4	-0,2362	31,149	499,9	-0,2714
31,971	507,1	-0,2322	30,84	507,7	-0,2624
31,773	514,9	-0,2228	30,648	515,4	-0,2542
31,625	522,7	-0,2141	30,493	522,9	-0,242
31,426	530,5	-0,2046	30,301	530,4	-0,2268
31,278	538,4	-0,1967	30,069	538,1	-0,2189
31,08	546,2	-0,1869	29,877	545,9	-0,209
30,981	553,9	-0,1742	29,761	553,6	-0,1974
30,832	561,7	-0,1604	29,568	561,5	-0,1833
30,684	569,6	-0,1506	29,414	569,4	-0,1748
30,584	577,3	-0,1437	29,298	577,3	-0,168
30,436	584,9	-0,127	29,183	585,1	-0,1565
30,238	592,6	-0,1125	28,99	592,9	-0,1418
30,139	600,3	-0,0994	28,951	600,6	-0,1276
30,089	608	-0,0907	28,836	608,3	-0,1197
30,04	616	-0,0845	28,682	616,2	-0,1107
30,04	623,7	-0,0791	28,643	623,9	-0,1039
29,99	631,6	-0,0805	28,527	631,8	-0,1028
29,891	639,3	-0,0882	28,489	639,7	-0,109
29,792	646,9	-0,0896	28,296	647,6	-0,1183
29,693	654,7	-0,0973	28,296	655,6	-0,1164
29,643	662,5	-0,0987	28,103	663,4	-0,1124
29,594	670,3	-0,1012	28,103	670,9	-0,1158
29,495	678,1	-0,1052	27,949	678,5	-0,1135
29,396	686	-0,1121	27,911	686,5	-0,1124
29,198	693,8	-0,119	27,756	694,1	-0,1164
29,148	701,5	-0,1205	27,718	701,9	-0,12
29,099	709,3	-0,1219	27,564	709,8	-0,1175
29	717,1	-0,1219	27,525	717,5	-0,1141
28,9	725,1	-0,1205	27,371	725,3	-0,111
28,801	733		27,332	733,2	
28,702	740,8		27,178	740,8	

Effect of surface treatment on the physico-mechanical and thermal of high-density Polyethylene / olive husk flour composite

Ihamouchen chadia¹, H.Djidjelli¹, A.Boukerrou¹, H.Sautereau², J.J.Martinez³

1 : Laboratoire des Matériaux Organiques, University A. Mira of Bejaia, Bejaia, Algeria

2 : LMM, INSA de Lyon, France

3 : Laboratoire Laplace, (UMR-CNRS 5003) Université Paul Sabatier, Toulouse, France

E-mail: ihchadou@yafoo.fr

Abstract.

For economic and environmental reasons, the incorporation of lignocellulosic materials as reinforcing in polymer composites has received an increased attention. In this study a particular interest was focused to the olive husk flour (OHF). This latter is used by its incorporation as filler in the manufacture of composite materials high density polyethylene matrix with different fibre content (10, 20 and 30 % by weight). The problem of incompatibility between the hydrophilic filler and the hydrophobic matrix was treated by two methods: The first treatment consists in synthesizing the maleate polyethylene (MAPE), which will be used as compatibilization agent in composites PE /OHF. The second is a modification of the surface of the OHF by triacétoxy-vinyl-silane. The treatment effects on the OHF have been characterized by means of infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and by thermogravimetric analysis (ATG). The physico-mechanical and thermal characteristics of composites according to the rate of flour and type of treatment were investigated.

After treatments, the rate of water absorption, the hardness and Izod impact strength decreased. The addition of the MAPE shows performances mechanical and thermal higher and absorbs less moisture compared to treatment with silanes. However, the thermal behaviour has been improved only for formulations F20 and F30.

Keywords: polymer composites, olive husk flour, surface treatments, coupling agents.

1. Introduction

The study and the design of composite materials are nearly a century of a great interest in many different areas of modern chemistry. Heterogeneous structures isotropic or anisotropic, are present a much higher performance than those of homogeneous materials (chemical, mechanical, optical, thermal or dielectric), which that offer the prospect of highly promising use. Potential applications of wood fibre thermoplastic composites include automotive, the building industry and furniture [1, 2].

The vegetable fibres seem to be a perfect reinforcement to the point they were introduced in all types of polymers: thermosetting such as unsaturated polyesters, epoxy resins and phenolic resins, or thermoplastics such as polyethylene (PE), polypropylene (PP), of poly vinyl chloride (PVC) and polystyrene (PS). Among these thermoplastic, High-density polyethylene (HDPE) is important thermoplastics due to their having a good combination of properties, such as fluidity, flexibility, and electrical insulation with the result that HDPE is used as an insulating material for electric wire, for producing various types of containers [3]. A lot of research is devoted to composite PE / lignocellulosic fibers such as wood flour [5, 6], but they are rarely those who have studied polymer composites loaded with olive husk flour, bibliography existing deals mainly use olive husk as fuel and animal feed .

The olive husk is an agricultural residue produced as industrial by-products during the process of olive milling. Each year, thousands of tons of this product are incinerated or rejected outright in the wild by causing major inconvenience to the environment. Faced the danger of pollution, twelve mills have been closed, and sixteen others were warnings this season in the capital of Djurdjura (Algeria) by the government [4]. This action was undertaken for the sake of preserving nature and the environment.

Natural fibers have significant advantages compared to mineral such as lightness, high stiffness, low cost, environmentally because they are derived from renewable and biodegradable resources, requires little energy to be produced, and offer good thermal and insulation. The biological structures are composed mainly of cellulose, hemicellulose and lignin. Their association with plastics in particular polyolefins present a major inconvenience. They have a strong affinity with water (strong hydrophilic character) which creates an incompatibility of interfaces between fiber and thermoplastic highly hydrophobic character, which causes swelling inside the material causing a deterioration of all of their mechanical properties [7, 8]. To solve the problem of incompatibility, it appeared necessary to develop solutions through the use of treatments or additives. Chemical or physical modifications are usually applied to impart bonding and adhesion affinity to polymeric matrices, and

dimensional stability. Such as esterification, silane treatment, graft copolymerisation, use of compatibilisers, plasma treatment, and treatment with other chemicals [9]. These methods are usually based on the use of reagents, which contain functional groups that are capable of reacting and form chemical bonds with the hydroxyl groups of the lignocellulosic material. *Lu et al* (2000) [10] count forty coupling agents used in composite wood fiber / synthetic polymer.

In this work, composites PE/OHF treated with vinyl-triacetoxy-silane and the MAPE as a compatibiliser agent will be studied, the effects of the treatment on the various properties of the composites are also investigated.

2. Experimental

2.1. Materiel

The polymer used is the polyethylene high density. It is manufactured by the Mediterranean company of polymers "*POLYMED*". Provided by Company National of Oil Industry (ENIP) of Bejaia, it was commercialized under the grade **6030**. The main physical characteristics of the materiel are a density of 0.960 g/cm³ and a melt flow index (MFI): 2-3 g/10min according to ASTM D1238

The olive husk flour (OHF) was obtained at an oil mill in the region of Bejaia (Algeria), this latter have undergone several treatments: washing, drying, crushing and sifting. The size of the flour olive husk chosen is 90 µm. It is more appropriate to a homogeneous dispersion in the thermoplastic matrix. The main constituents of the flour olive pomace were determined using chemical procedures [17]. Cellulose: 40.56 ± 0.49 wt%, lignin: 23.43 ± 1.87 wt%, hemicellulose: 18.10 ± 2.35 wt%. The moisture content: 07.90 ± 0.17 wt%

We used also in this study a coupling agent maleic anhydred grafted polyethylene (MAPE), that we synthesized at the laboratory, with a rate of grafting of 1.553%.. The modifying agent used for the chemical treatment was a vinyl-triacétoxy silane, produced by the company "*Sigma ALDRICH*" in Germany. These principal characteristic density: 1.167, melting point: 76°C and its boiling point: 126 – 128°C. Other chemicals products are used as the maleic anhydride, benzoyl peroxide, acetone and xylene.

2.2. Surface modification of olive husk flour

Olive husk flour were added into a mixture of methanol/water (90/10, w/w) and stirred for 12 h at room temperature. The flour were then filtered and dried in an oven at 80 °C for 12 h. For the flour surface treatment, according to the procedure reported previously by *Gassan and Bledzki* [11] 5 wt% silane was dissolved in a methanol/water mixture at room temperature

and the pH of the solution adjusted to 4 with the addition of acetic acid. Silanes are more stable if they are applied from a slightly acid solution. After the continuous stirring of the solution for 10 min, the dried olive husk flour were immersed in the solution and stirred for 24 h at room temperature. The olive husk flour were then filtered and dried at 80 °C for 12 h.

Various formulations based PE/OHF were prepared by two types of processes namely calendering and compression molding. Some formulations contain the PE, the flour of the olive residue untreated and the agent compatibilisant MAPE, others use the PE and the flour of olive residue treated with vinyl-triacétoxy-silane. The mass composition of the several formulations was reported in Table 1.

2.3. Preparation of Composites

PE/OHF composites at various composition ratios were prepared by calendaring process at 160°C with a residence time of 8 min. These films are then crushed in granulated. The mixture thus obtained by calendaring is introduced into the mould between two Teflon sheets and is compressed using a press of mark *FONTUME HOLLAND* at a temperature of 180°C, under a pressure of 250 KN and during a residence time of 5 min. The plates obtained are 2 mm thick and they will be used for testing.

2.4. Characterisations

2.4.1. Spectroscopic analysis (FTIR)

The reaction product was qualitatively characterized by FTIR, using KBr pellet technique. Spectra were recorded using an infrared spectrophotometer Fourier transform (FTIR) model *SHIMADZU FTIR-8400* with a resolution of 4 cm⁻¹ within the region 4000 cm⁻¹ to 400 cm⁻¹.

2.4.2. The X-ray diffraction (XRD)

Measurements of X-ray diffraction were performed using Cu-K line wavelength $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$. The source of X-ray tube is a ceramic with a copper anode and fed by a current of 45 kV and an intensity of 30 mA. Each scan was performed with a measurement time of 6.05 seconds / step. The range of angles swept is between 1 ° and 70 °.

2.4.3. Tensile test

The tensile test is carried out using a tensile machine of the type BTC-FR 2,5 TN.D09, according to the standard *ISO 527, June 1993*. The speed of deformation is maintained constant with 250 mm/min. The machine is connected to a microcomputer which carries out all calculations necessary and plots the curves strength-deformation. Each value obtained represented the average of six samples.

2.4.4. Izod Impact test

The impact test of the mixtures was done with a hammer pendulum type *Izod* loaded with a force of 7.5 joules, according to *ASTM D-4020*. The test is to break at once a test tube shaped parallelepiped 8 cm in length, 1 cm in width and 2 mm thick and measured the energy absorbed by the rupture. Three samples were tested for each case. The entire tests were conducted at room temperature.

2.4.5. Test of Shore hardness D

The test consists in applying an effort tending to insert the needle of a durometer Shore D following standard *NF ISO T 51-123*, to plates of 5×5 cm². The reading is done directly on the durometer after the penetration of 15 seconds

2.4.6. Thermogravimetry analysis "ATG / DTD"

Thermogravimetric analysis aims to assess the loss of mass undergoes a sample during a heat treatment as a function of temperature. The apparatus used is type *SETAREM TGA 92* ", consisting of a TGA / DTG / ATD coupled and driven by a microcomputer. The experiments were conducted on samples of mass from 10 to 20 mg, which are build in a crucible and heated in platin in an inert nitrogen with a heating rate of about 10 ° C / min and in a temperature range from 20 ° C to 700 ° C.

2.4.7. Test of water absorption

The problem of affinity of natural fibers with water intervenes negatively on the properties of polymers composites / natural fibers. To eliminate the amount of water retained. We dry a square piece of 50 mm side, in an oven for 24 h at 50 °C, they are left to cool in a desiccator and weighed (M_0) on an analytical balance precision 0.0001g. Then immerse the specimens in a container of distilled water at a temperature of 23 ° C, according to standard *NF 51-002*. Every 24 hours, we take a sample, remove any surface water with paper towel. Again we weighed the test tubes (M), the operation continues for 120 hours.

The weight gained by the immersed samples was used to determine the water uptake by the samples.

$$\Delta m \% = \frac{M - M_0}{M_0} \cdot 100$$

Where: M: is immersion (g);

M_0 : is the mass of sample before immersion (g),

Δm : is the water absorption (%).

3. Results and discussion

3.1. Characterisation of olive pomace

3.1.1. Fourier transformation infrared spectroscopy

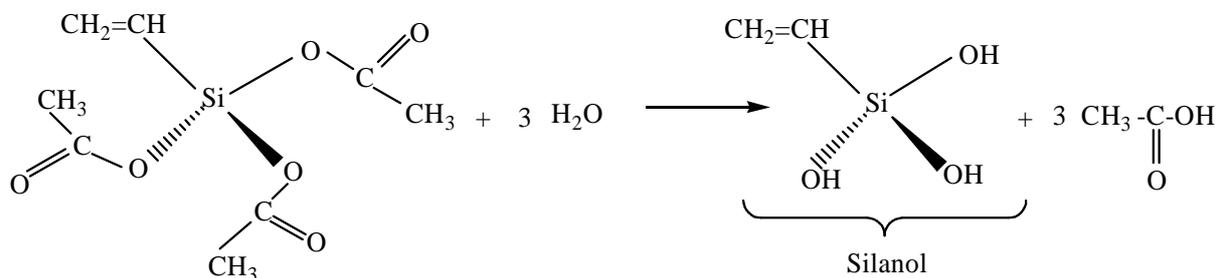
FTIR spectra of both the untreated and silanized olive husk flour are represented in Fig.1. The silanized olive pomace, we can clearly see the appearance of the same peaks for OHF untreated but with the exception of the absorption band which is located in the 3700 and 3050 cm^{-1} , which corresponds to the elongations vibrations of hydroxyls groups (-OH), for which there is a decrease in intensity compared to the olive husk flour untreated (OHFUT). This decrease is attributed mainly to the decrease in the hydrophilic character of the flour olive pomace after treatment. These results are confirmed by the test of water absorption and are in perfect agreement with those of *M. Kaci and al* [12], *Magnus Bengtsson and al* [13].

We also notice an absorption band at 1165 cm^{-1} which can be assigned to groups Si-O-cell or Si-O-Si, the first confirms the grafting of silane on fibers and the second is an indication

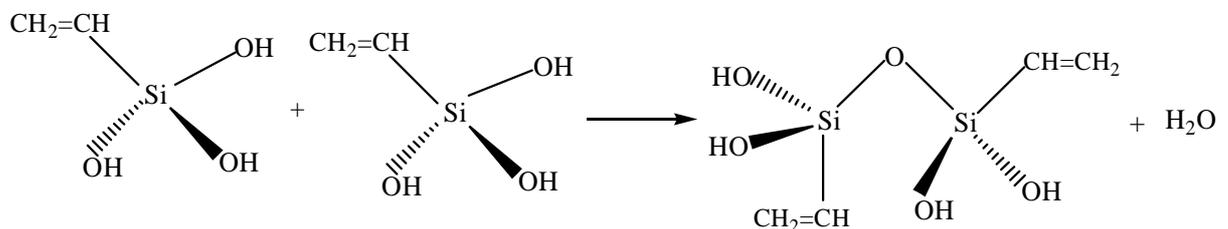
that the intermolecular condensation is produced between adjacent silanols groups. There are also one absorption band centered at 1095cm^{-1} characteristic of vibration of Si-O-Si, this can be attributed to the substitution of OH groups of fiber by silanols groups (obtained during the hydrolysis of silanes) by condensation reaction, signature of the reaction silanisation. The peak near 1039 cm^{-1} of the treated fiber is related to residual unhydrolyzed Si-O-CH₃ groups; their small intensity suggests that most of the silane had been hydrolyzed.

The reaction of salinization of olive husk flour with silane modifying agent has been confirmed by FTIR spectroscopic analysis. In addition, the reaction mechanism proposed by *S. Bouf and al* [14] is illustrated in figure 2. First, the acetoxy groups in the silane are hydrolyzed to hydroxyl groups (silantriol). Second, the silanol groups created in the first step react either by condensation with hydroxyl groups of olive husk flour by creating covalent bonds (fiber-O-Si), or they react with hydrogen bonding or condensation with adjacent silanols groups (Si-O-Si). . Finally, the hydrophobic part of the silane on the flour surface could chemically bond or interact through van der Waals forces with the PE matrix.

a-hydrolysis reaction of vinyl-triacétoxysilane



b- condensation reaction



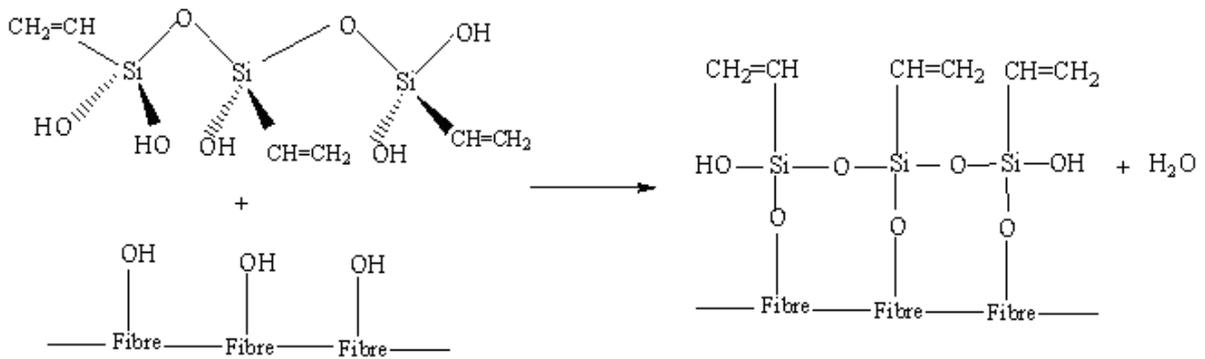


Figure 2: Reaction of hydrolysis and condensation of silanes with a cellulosic fiber

3.1.2. Thermogravimetric analysis (TGA / DTG)

The TGA/DTG thermograms of olive husk flour untreated and treated recorded are represented in figure 3. We see clearly that the profile of the thermal degradation of olive pomace flour and processed similar to the flour olive pomace untreated.

- ✓ Around 100 ° C, a low mass loss is recorded almost instantly, it can be attributed to the evaporation of water absorbed on the surface of particles of flour olive pomace.
- ✓ A loss of mass is very important recorded between 200 ° C and 350 ° C, it corresponds to the decomposition of hemicellulose and cellulose. More specifically the thermal degradation of cellulose occurs mainly in a temperature range between 310 and 350 ° C. Hemicelluloses are less thermally stable than cellulose, generally they will degrade at temperatures between 200 and 260 ° C.
- ✓ A second mass loss is recorded at around 350 ° C, which corresponds to the decomposition of lignin. Beyond 500 ° C the residue consisting mainly of ash is basically stable.

These results are agreed with the results of *Ersan Putun and al* [15]. The temperature of beginning decomposition for the olive husk flour untreated, is recorded at about 210.9 °C, against the olive husk flour treated it is 201.3 °C, we therefore concluded that olive husk flour untreated is more thermally stable than olive husk flour treated. This may be related to the decrease in hydrogen bonds in the flour untreated which requires great significant energy of break.

3.1.3. The X-ray diffraction (XRD)

The figure 4 shows the XRD spectra of olive husk flour untreated and treated. On the spectrum of flour pomace olive untreated, there is the matching of several peaks. *C. Panayiotou et al* [16],

they associate each peak with an atomic imaginary plan, these are designated by the index Miller (h, k and l). As an example, the reflection at 16.70° is relative to the plane (110), the reflection at 22° corresponds to the plane (200) and the reflection at 34.48° is relative to the plane (023) or (004). For the spectrum of olive husk flour treated with vinyl-silane-triacétoxy, we can clearly see the appearance of the same peaks for OHFUT, but with a greater intensity and the shift of peaks at 16.70° , 22° , 26.75° and 30.48° to 2θ values of larger. This means that the inter-reticular distance d becomes smaller, i.e. the meshes become closer, thus explaining the destruction of hydrogen bonds. According to C. Panayiotou et al [16], when the cellulose content is high in fiber, there are two peaks near the 16° reflection, but in our case the high amount of amorphous materials such as lignin and hemicellulose, showed a single peak.

After treatment the rate of crystallinity decreased from 45% for OHFUT to 34% for OHFT. This decrease was attributed to the increase in the amorphous part. *Shiraishi et al* [17] reported that the esterification of the fiber occurs in the amorphous regions and also on the surface of crystallites, because the reagent can not be spread within the crystalline region, which results in opening a chain of hydrogen-bonded to the cellulose. The consequence of this process is the formation of new amorphous cellulose. *Marcovich et al* [18] have demonstrated that treatment of wood flour with maleic anhydride led to the reduction of crystallinity. Similar behavior was found by *Liao et al* [19] for jute fiber and wood modified with different reagents.

3.2. Characterization of composites

3.2.1. Test of water absorption

The evolution of water absorption of the composites PE/OHF as according of time is shown in Figure 5. We can clearly see an increase in the absorption rate of water with the immersion time and the rate of olive husk flour untreated, which is quite expected, because that the olive husk flour is highly rich in hydroxyl groups, they form with water molecules of hydrogen bonds. For the virgin PE, there is very low water absorption due to the apolar nature of this polymer, which confers the hydrophobe character. About 0.011% in 24 hours and does not exceed 0.035% in 5 days, these values are confirmed by *S. Boufi et al* [14] and *Alain Dufresne et al* [20].

After treatment the rate of water absorption decreases. This result can be attributed to the decreasing concentration of OH groups of the fiber. However, the hydrophilic character is more pronounced for the composite treated with the modifying agent (triacétoxy-vinyl-silane) compared to the composites treated with compatibilization agent (MAPE), this is attributed to

the fact that the MAPE covers more surface of the fiber (longer molecular chain), providing better protection against penetration of water inside the composite [12, 14].

3.2.2. Tensile test

- ❖ The evolution of the tensile strength of composites untreated and treated according to the rate of olive husk flour is illustrated in Figure 6. There is a decrease of the stress at break of composites loaded with olive husk flour untreated compared to virgin PE. This decline is estimated at 2.23, 19.18, and 26.49% for untreated formulations F10, F20 and F30 respectively. These results are predictable and are in agreement with a lot of work. *Kaci et al* [12], *Djidjelli et al* [21], *Joong-Hyun Kim et al* [22] have attributed this decline to the decrease of the strength of connection between the fiber and the matrix that blocks the spread of effort. This reduction increases as the rate of flour increases, this can be explained by the tendency of particles of olive husk flour to form agglomerations which induces heterogeneities and transfer of coercion non-uniform within the matrix. Therefore there is a weakening of the composite material. After chemical treatment, the stress at break increases compared to untreated composites. This increase is mainly attributed to better dispersion of the fiber and its reinforcing effect. This result is confirmed by *Sabu Thomas et al* [23].
- ❖ From figure 7, we note that the trend of elongation at break according to the rate of olive husk flour treated and untreated is characterized by a significant decrease. For the composites prepared with untreated flour, this decrease could be explained on the one hand, by the hydrophilic nature of untreated fibers that absorb more moisture and causes swelling in the PE matrix which causes the weakening of the material and partly due to the volume increasing importance of the charged particles, creating defects in the system and reduces the interchain interactions, associated with a variation of ductile-brittle behavior of the material [20]. The addition of compatibilization agent (MAPE), saves some of the elongation at break compared for the composites prepared with olive husk flour untreated, estimated at 43.21, 27.31 and 28.19 % for formulations F10, F20 and F30, respectively, but not in terms of overall deformation compared to virgin PE. This improvement is attributed to the good dispersion of the flour by adding the compatibilizer agent which gives flexibility to the material. Furthermore, we noticed that the addition of flour treated with vinyl-silane does little improvement in the deformation [24].
- ❖ Figure 8 shows the evolution of Young modulus of composites untreated and treated according to the rate of olive husk flour. The introduction of OHF untreated in the polyethylene matrix increases the rigidity of the material, this increase is even greater than the rate of flour is high. This can be explained by the rigid nature of the OHF. The chemical treatment of flour with the

vinyl-silane-triacétoxy increases Young's modulus compared to untreated composites. This increase is mainly due to greater interfacial adhesion matrix/fiber due to the good dispersion of the fiber treated in the PE matrix. The treatment led the formation of chemical bonds between the hydrophobic part of the silane and the surface of the matrix and the hydrophilic part with the fiber. However, the addition of compatibilization agent (MAPE) in the preparation of composites PE/OHF has increased only to the formulation to F10, in contrast to formulations F20 and F30, the module undergoes a drastic reduction compared to untreated composites. *Sabu Thomas et al* [23], *F. Tihminliog et al* [24] are found similar results and explain this phenomenon by the plastic coating of flour after treatment with MAPE, which makes the composite less rigid. Which conferring it the properties of flexibility.

3.2.3. Izod impact Test

The variation of Izod impact strength of composites PE /OHF is shown in figure 9. It appears clearly that the incorporation of the olive husk flour which has a rigid character in the matrix of flexible polyethylene induced a decrease of impact resistance of composites PE/OHFUT. *Edith Mader et al* [25] attributed this to a change in the ductility of brittle fracture behavior with increasing fiber content and poor interfacial adherence between the matrix and olive husk flour untreated, training agglomerates, thus creating regions of stress concentration that require less energy to initiate the spread of cracking which weakens the system and reduces resilience.

The introduction of the coupling agent MAPE and the treatment with silanes improves the impact resistance which leads to a non-brittle behavior of the samples with low loading rate (10%). For composites at 20% load, the composite untreated and treated with the silane are brittle. However, the composite use the MAPE resists breakage. *Hyun-Joong Kim et al* [22] reported that the use of MAPE provides a plasticizer composite, attributed to good wetting between the agent and the polyethylene matrix. Beyond 20% load, the samples show a break, this phenomenon is attributed to the large amount of flour which constitute obstacles to the transfer of stresses. *Ajay Karmarkar et al* [26] reported that the presence of wood fibers in high amounts in the matrix of PP provides points of failure in the system, hence the concentration stress triggered the breakdown of the material.

3.2.4. Test Hardness Shore D

The evolution of the hardness of composites treated and untreated is illustrated in Figure 10. There is a significant increase of hardness with the incorporation of the olive husk flour. This increase is even greater than the rate of flour is high. These results are predictable inasmuch the olive husk flour of character rigid increase the stiffness of composites PE/OHFUT. After chemical modification hardness decreases compared to untreated composites, *Sabu Thomas et al*

[23] attributes this to the plastic coating of flour after treatment, which makes the composite less harsh, giving it the properties of flexibility and non – brittle behavior.

3.2.5. Thermal characterizations of composites PE / GO

Figure 11 shows the TG thermogram of different composites prepared with the untreated loading. We noticed that the incorporation of the olive husk flour untreated in the PE matrix decrease the temperature of beginning decomposition and this decrease is even greater than the rate of flour increase. This decrease can be attributed to the presence of three main components (cellulose, hemicellulose and lignin) of flour, this result is confirmed by *Ersan Putun et al* [15]. The cellulose fiber is degraded between 200 and 350 ° C. While our polymer degrades at higher temperatures (400 °C). Therefore, the thermal behavior of the composite is the sum of the individual constituents of both fiber and matrix. Around 460 °C, there is a level of stability, attributed to the formation of a residue. These results are consistent with the quantities of minerals in fiber lignocellulociques. For example there is 11.72, 12.03, 13.36% residue for formulations F10, F20 and F30 respectively.

Figure 12 shows the DTG thermogram of untreated composites. We sees the emergence of different endothermic peaks. Figures 13 show the change of air in the peak intervals of temperatures 0-350 ° C.

- A first peak appears around 100 ° C which corresponds to the evaporation of water physically adsorbed on the surface of particles of flour pomace olive untreated composites. The air of the peaks is even more important that the rate of flour is important, this phenomenon can be attributed to the hydrophilic nature of untreated flour which has the capacity to absorb more water molecules. However at the same temperature interval the polyethylene does not enregistre none peaks, signature of the hydrophobic PE matrix.

- A second peak corresponds to the thermal degradation of hemicellulose and cellulose is located between 200 and 300 ° C. More specifically the thermal decomposition of cellulose occurs mainly from a temperature of 310 ° C and is by depolymerisation [27]. Indeed, when subjected to very high temperatures, it absorbs enough energy to cause the rupture of the glucosidic link. The depolymerization can be also accompanied by dehydration of the sugar giving rise to unsaturated compounds and a variety of volatile compounds. Hemicelluloses are less thermally stable than cellulose, they typically degrade at temperatures between 200 and 260 ° C. Although they represent a smaller fraction in the fiber as cellulose, but they can significantly affect the thermal behavior of the composite because of their association with other structural components. In a study of jute fiber and its components by *Bhaduri et al* [28], they attribute this process to pyrolysis of the hemicellulose fraction.

- At approximately 350 ° C, a third peak appears, it corresponds to the decomposition of lignin. This process can be explained by the cleavage of carbon-carbon bond between the structural units of lignin and dehydration reactions [29]. Above 300 ° C, the aliphatic chains of the aromatic ring are starting to break to produce phenolic derivatives. Similar results were reported by *Ersan Putun et al* [15].

Between 380 - 470 ° C, one broad and intense peak appears, it corresponds to the decomposition of the matrix polyethylene. Beyond 500 ° C, there is a level of stability, which corresponds to the formation of residue.

The effect of treatment for formulations F10 does little improvement in thermal stability of composites. In contrast to the rate of charge 20 and 30% treated composites show an increase in temperature of the beginning of decomposition compared to untreated composites.

Conclusion

The results of FTIR analysis of the OHF modified with vinyl-silane-triacétoxy have confirmed the reaction of salinization. After treatment the rate of crystallinity decreased from 45% for OHFUT to 34% for OHFT. This decrease was attributed to the increase in the amorphous part. Outside the temperature of beginning of decomposition (Td) to 210.9 ° C for OHFUT and 201.3 ° C for OHFT, the thermal behavior of OH untreated and treated with silanes are almost similar.

The mechanical behavior of composites PE /OH shows that with the increase in olive husk flour untreated, the stress and elongation at break decreases, while the elastic modulus and shore hardness progressively increases. After chemical modification, the stress at break increases. This increase is mainly attributed to the better dispersion of the flour and its reinforcing effect, which leading to a better interfacial accession. In contrast, the deformation at break increases with the use of polyethylene maleate, while it decreases with the use of vinyl silane. The opposite effect is observed for Young's modulus. As regards impact resistance, the resilience decreases with the increase the flour and with the treatment. The rate of water absorption depends on the immersion time, the rate of olive husk flour but also the types of treatment, which gives a character more or less hydrophobic to the materials. The thermal analysis has shown that the incorporation of the olive husk flour untreated in the PE matrix decreases the temperature of beginning decomposition. The effect of treatment for formulations F10 does little improvement in thermal stability of composites. However, there is a gain in the temperature of the beginning of decomposition for formulations F20 and F30 compared to the formulation F0. Comparing the two types of treatment, the composites prepared with the

coupling agent PE-g-MA is more thermally stable than the composites treated with silanes, which are more stable than the untreated composites.

References

- [1] D. Roy, S. Massey, A. Adnot, A. Rjeb: Action of water in the degradation of low-density polyethylene studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Express Polymer Letters*, 1(No.8), 506–511, 2007.
- [2] Hyun-Joong Kim, Han-Seung Yang, Michael P. Wolcott, Hee-Soo Kim, Sumin Kim: Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. *Composite Structures*, 79, 369–375, 2007.
- [3] C. Panayiotou, V. Tserki, N.E. Zafeiropoulos, F. Simon: A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites: Part A*, 36, 1110–1118, 2005.
- [4] M.O.B: Faced with the danger of pollution, the government takes action in Tizi-Ouzou. Twelve mills closed and sixteen other warnings. National press: the depeche in kabilia, 26 January 2009, No. 2024.
- [5] A. Viksne, A.K. Bledzki, M. Letman, L. Rence.: A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre—PP composites. *Composites: Part A*, 36, 789–797 (2005).
- [6] J. Aurrekoetxea, M. Sarrionandia, X. G´omez.: Effects of microstructure on wear behaviour of wood reinforced polypropylene composite. *Wear*, 265 (5-6), 606-611 (2008).
- [7] F. Corrales, F. Vilaseca, M. Llop, J. Gironès, J.A. M´endez, P. Mutj: Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 730–735, 2007.
- [8] Andrzej K. Bledzki, Omar Faruk: Creep and impact properties of wood fibre–polypropylene composites: influence of temperature and moisture content. *Composites Science and Technology*, 64, 693–700, 2004.
- [9] S. Marais, A. Bessadok, F. Gouanve´, L. Colasse, I. Zimmerlin, S. Roudesli, M. M´etayer: Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibres on water-sorption properties. *Composites Science and Technology*, 67, 685–697, 2007.
- [10] Lu J.Z., Wu Q, McNabb H.S.: Chemical coupling in wood fiber and polymer composites. *Wood Fib. Sci*, 32(1), 88-104 (2000).
- [11] J. Gassan, A.K. Bledzki.: The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites. *Composites. Part A*, 28, 1001 (1997).
- [12] M. Kaci, H. Djidjelli, A. Boukerrou, L. Zaidi.: Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites. *Express Polymer Letters*, 1 (7), 467–473 (2007).
- [13] Magnus Bengtsson, Kristiina Oksman.: The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites. *Composites: Part A*, 37, 752–765 (2006).

- [14] S. Boufi, M. Abdelmouleh, M.N. Belgacem, A. Dufresne.: Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading. *Composites Science and Technology*, 67, 1627–1639 (2007).
- [15] Ersan Putun, Basak Burcu Uzun, Ayse Eren Putun.: Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79, 147–153 (2007).
- [16] C. Panayiotou, V. Tserki, P. Matzinos, S. Kokkou.: Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Composites. Part A*, 36, 965-974, (2005).
- [17] N. Shiraishi, T. Matsunaga, T.Yokota, Y.Hayashi.: Preparation of higher aliphatic acid esters of wood in an N₂O₄-DMF cellulose solvent medium. *J.Appl.Polym.Sci*, 24, 2347-2359 (1979).
- [18] Marcovich.NE, Reboredo. MM, Aranguren.MI.: Modified woodflour as thermoset fillers: II. Thermal degradation of wood flours and composites. *Thermochim Acta*, 372, 45-47, (2001).
- [19] Bing Liao, Yuhui Huang, Guangmin Cong.: Influence of modified wood fibers on the mechanical properties of wood fiber-reinforced polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci*, 66, 1561-1568 (1997).
- [20] Alain Dufresne, Daniel Pasquini, Eliangela de Morais Teixeira, Antonio Aprigio da Silva Curvelo, Mohamed Naceur Belgacem. : Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. *Composites Science and Technology*, 68, 193–201 (2008).
- [21] H. Djidjelli, D. Benachour, A. Boukerrou, O. Zefouni, J. Martinez-Véga, J. Farenc, M. Kaci. : Thermal, dielectric and mechanical study of poly (vinylchloride) olive pomace composites. *Express polymer letters*, 1, 846-852 (2007).
- [22] Hyun-Joong Kim, Han-Seung Yang , Michael P. Wolcott , Hee-Soo Kim , Sumin Kim.: Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. *Composite Structures*, 79, 369–375 (2007).
- [23] Sabu Thomas, Maya Jacob John, Bejoy Francis, K.T. Varughese.: Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites. *Composites: Part A*, 39 (2), 352-363 (2008).
- [24] F. Tihminliog˘lu, D. Met˘in, D. Balkose, S. Ulku.: The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene/natural zeolite composites. *Composites: Part A* 35, 23–32 (2004).

- [25] Edith Mader, Thi-Thu-Loan Doan, Shang-Lin Gao.: Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. *Composites Science and Technology*, 66, 952–963 (2006).
- [26] Ajay Karmarkar, S.S. Chauhan, Jayant M. Modak, Manas Chanda.: Mechanical properties of wood–fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group. *Composites: Part A*, 38, 227–233 (2007).
- [27] Heritage k. j, Mann j, Roldan-gonzales.: Crystallinity and the structure of celluloses. *Journal of Polymer Science: Part A*, 1, 671-685 (1963).
- [28] Bhaduri SK, Mathew A, Day MD, Pandey SN.: Thermal behavior of jute fibre and its components I. DSC studies. *Cellulose Chem Technol*, 28, 391 (1994).
- [29] Kosik.M, Luzakova.V, Reiser.V. : Study on the thermal destruction of cellulose and its derivatives. *Cellulose Chemistry and Technology*, 6, 589-597 (1972).

Table 1: Mass composition of the various PE formulations

Figure1: Spectra (FTIR) of the olive husk flour treated and untreated

Figure 2: Reaction of hydrolysis and condensation of silanes with a cellulosic fiber

Figure 3: The TGA/DTG thermogram of olive husk flour treated and untreated

Figure 4: Spectra XRD of the olive husk flour untreated and treated with vinyl-silane-triacétoxy.

Figure 5: Evolution of the rate of water absorption of composites PE/OH untreated and treated as a function of time

Figure 6: Evolution of the tensile strength of composites PE /OH as a function of the rate of flour treated and untreated

Figure 7: Evolution of the elongation at break of composites PE /OH as a function of the rate of flour treated and untreated

Figure 8: Evolution of Young modulus of composites PE /OH as a function of the rate of flour treated and untreated

Figure 9: Variation of Izod impact strength of composites PE /OH as a function of the rate of flour treated and untreated

Figure 10: Evolution of the hardness of composites PE /OH as a function of the rate of flour treated and untreated

Figure 11: TG thermogram of untreated composites PE/OH

Figure 12: DTG thermogram of untreated composites PE/OH

Figure 13: DTG thermogram of the composites treated and untreated in intervals of temperatures 0-350 ° C

Components	Formulations									
	F0	F10 UT	F20 UT	F30 UT	F10 TS	F20 TS	F30 TS	F10 TP	F20 TP	F30 TP
PE	100	90	80	70	90	80	70	85	75	65
OHFUT	0	10	20	30	0	0	0	10	20	30
OUFF	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0
MAPE	0	0	0	0	0	0	0	5	5	5

Table 1

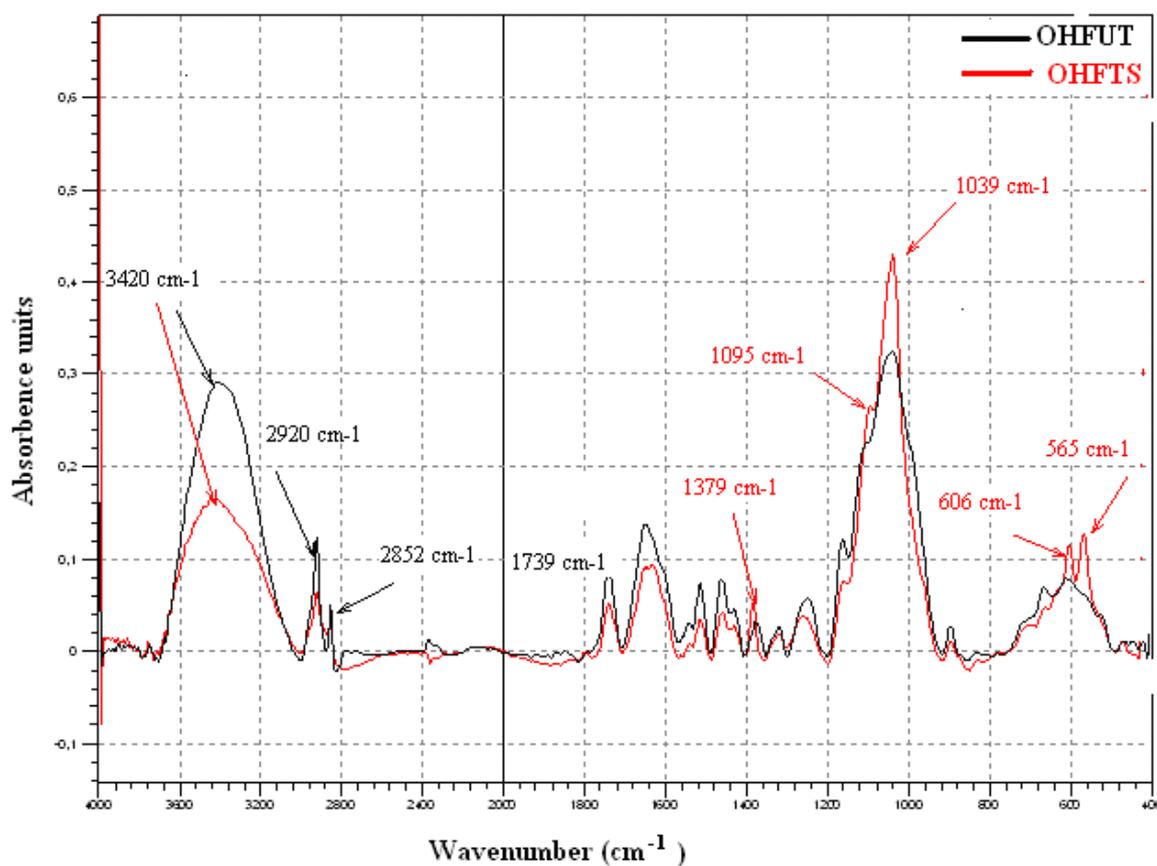


Figure 1

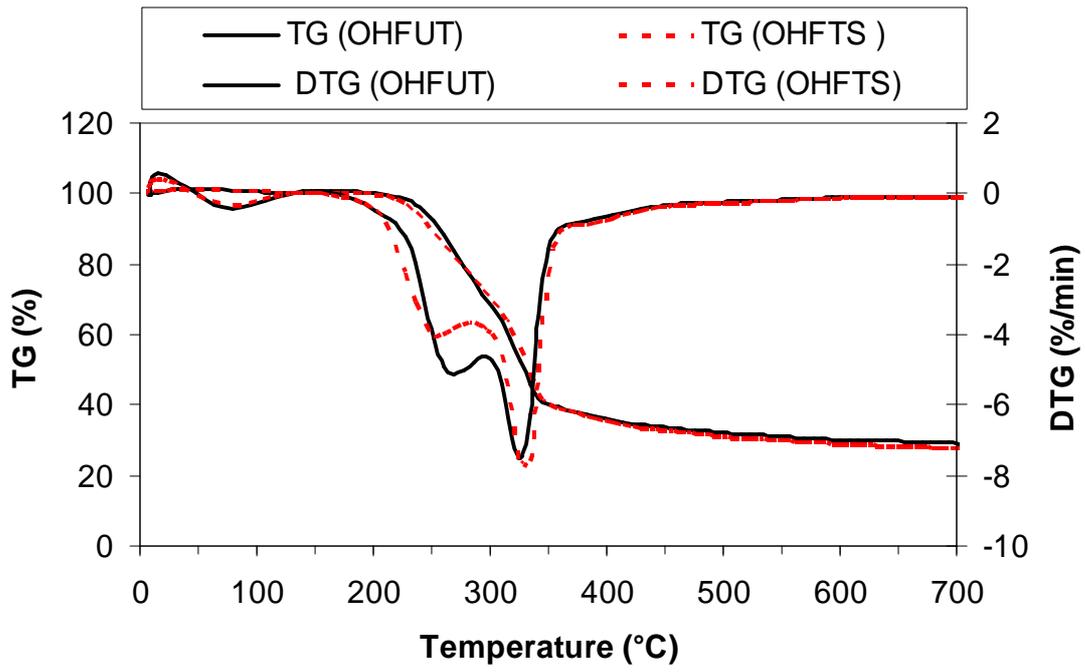


Figure 3

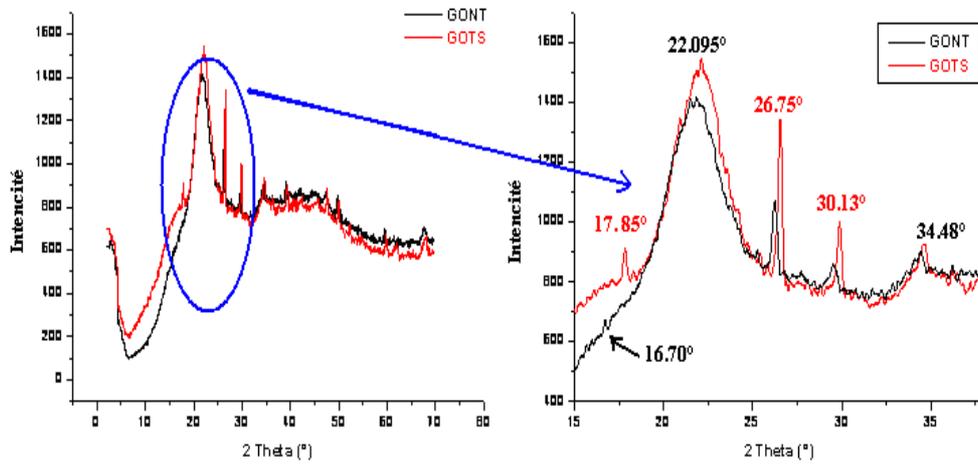


Figure 4

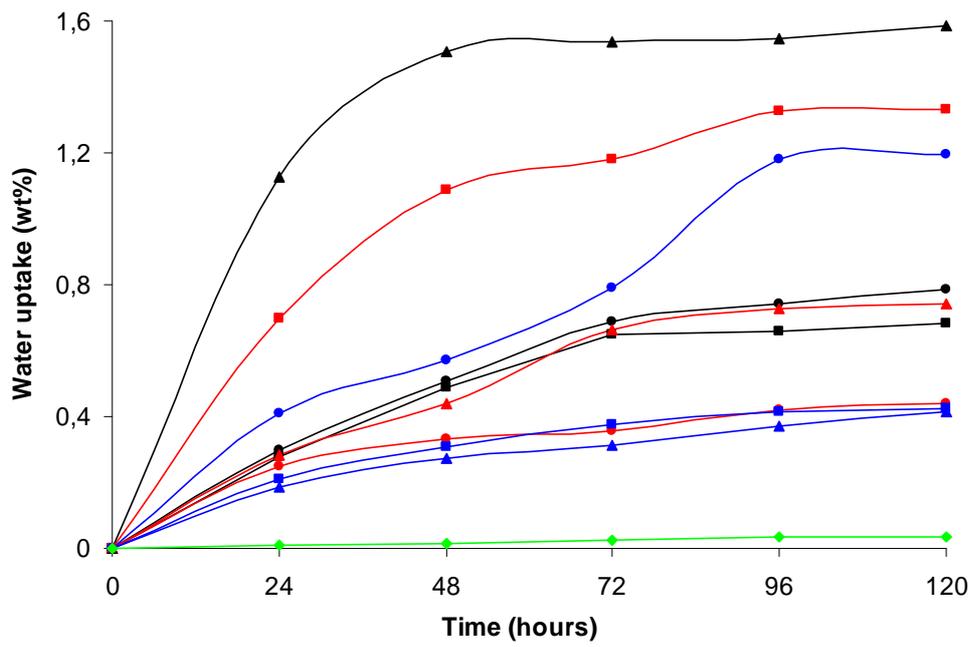


Figure 5

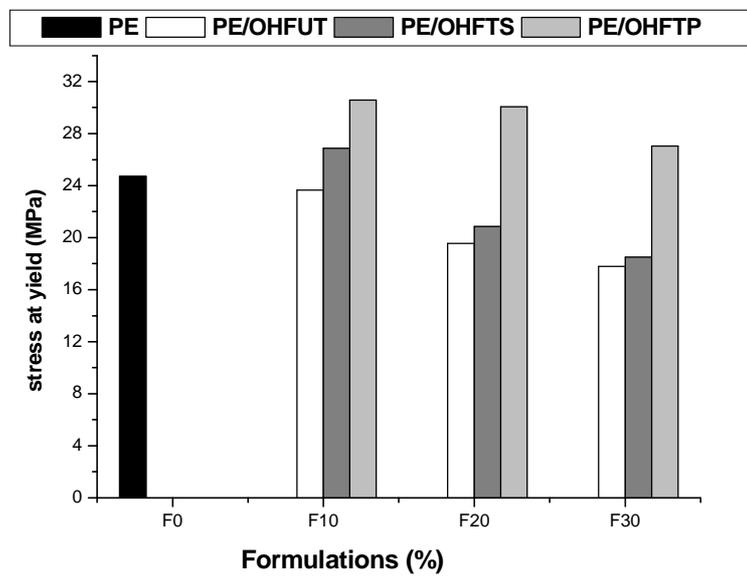


Figure 6

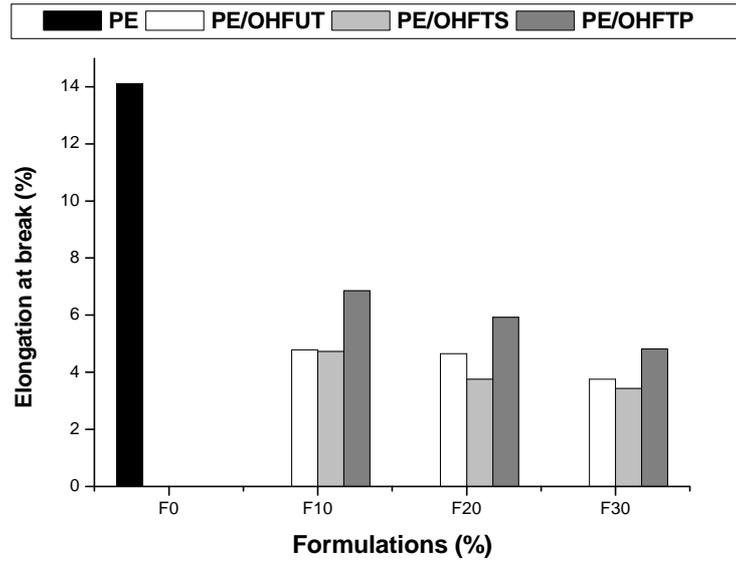


Figure 7

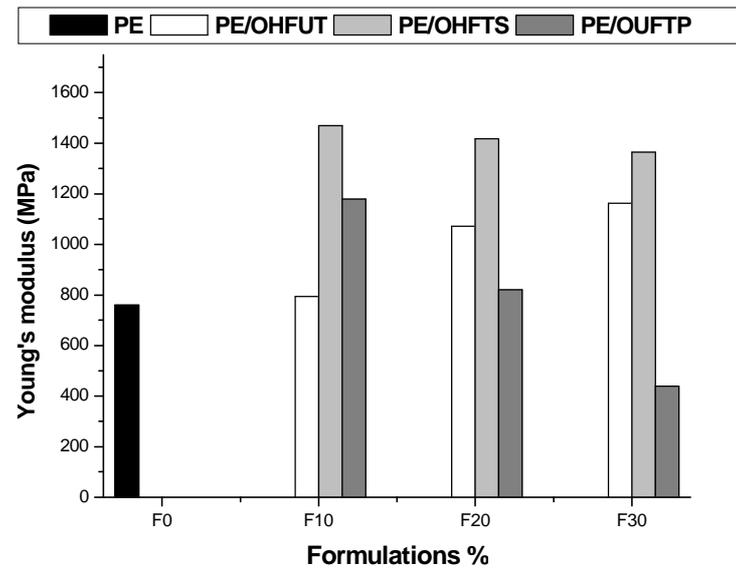


Figure 8

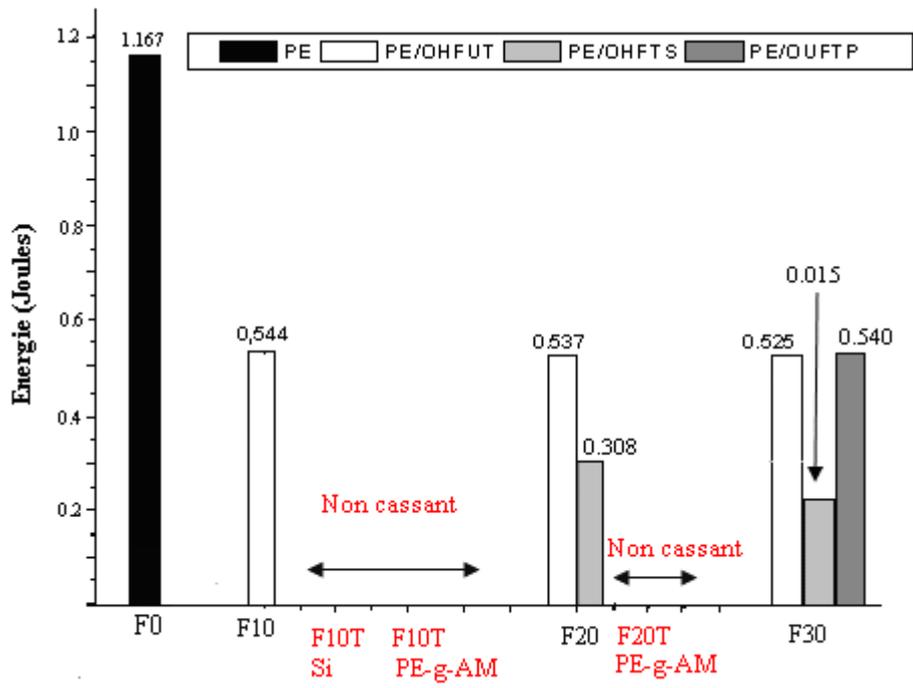


Figure 9

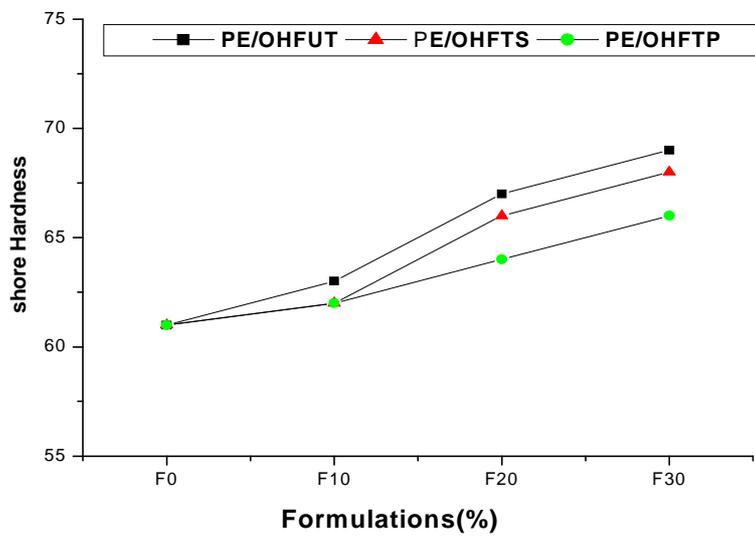


Figure 10

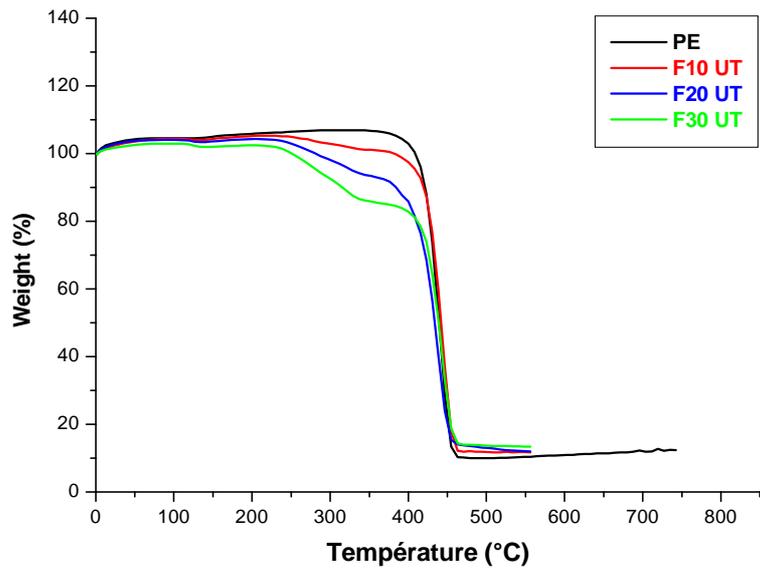


Figure 11

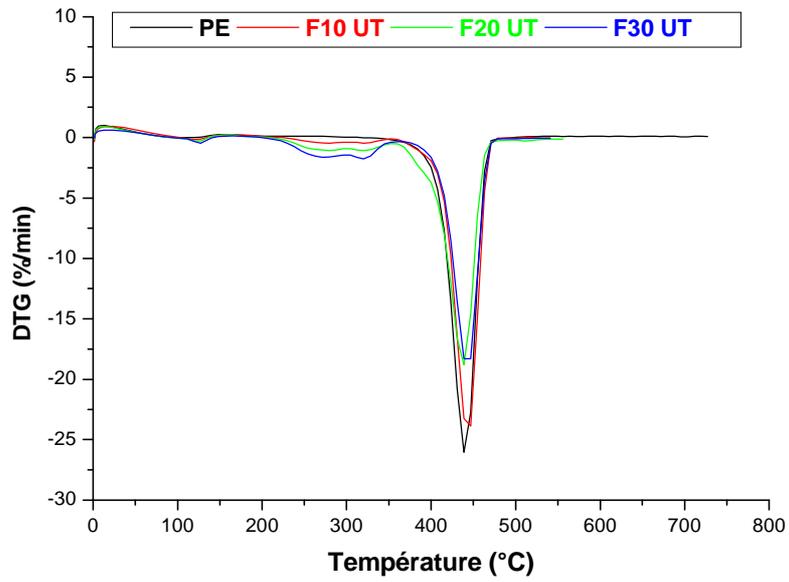


Figure 12

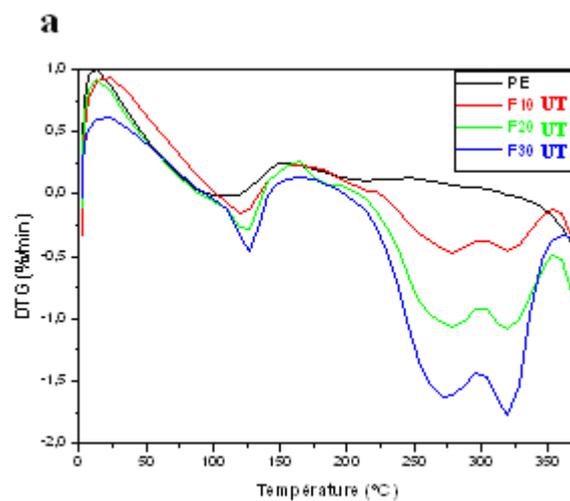


Figure 13

Résumé

Dans cette étude un intérêt particulier a été porté au grignon d'olive, comme charge dans la fabrication des matériaux composites à matrice polyéthylène haute densité. Nous nous sommes intéressés particulièrement au problème d'adhésion à l'interface fibre /matrice. Par ailleurs, deux modes de traitement ont été choisis. Le premier traitement consiste en premier temps à synthétiser le polyéthylène maléaté (PE-g-MA), lequel a été utilisé comme agent compatibilisant dans les composites PE/FGO. Le deuxième est une modification de surface de la FGO par le vinyl-triacétoxy-silane. La mise en évidence de la modification a été examinée par l'analyse IRTF et l'impact des traitements sur les propriétés physico-mécaniques, rhéologique, thermiques et morphologique des composites ont été de même étudiés. Les différents résultats ont révélés que la réaction de greffage de l'anhydride maléique et la réaction de salinisation sur la farine de grignon d'olive ont été misent en évidence par l'analyse IRTF. Un gain de 15°C dans la Td pour le PE-g-MA par rapport au PE vierge, en revanche pas d'amélioration dans la stabilité thermique pour la FGO après traitement avec le VTAS.

Après modification chimique, la contrainte à la rupture des composites augmente. En revanche la déformation à la rupture augmente uniquement avec l'utilisation du polyéthylène maléité, tandis qu'elle diminue avec l'utilisation du vinyl-silane. L'effet inverse est observé pour le module de Young. Le taux d'absorption d'eau et la résilience diminue avec l'augmentation du taux de farine et avec le traitement. Amélioration de la stabilité thermique pour les formulations F20 et F30. Comparant les deux types de traitement, les composites préparés avec PE-g-MA sont plus stables thermiquement que les composites traités avec les silanes.