

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ A. MIRA DE BEJAIA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDES



Mémoire de fin de cycle

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie des polymères

Thème

**Elaboration et Caractérisation des nano composites
PVC/Grignon d'olive/Cloisite 30B**

Réalisé par :

M^{lle} LAIFAOUI Assia & M^{lle} AIT SAIDI Meriem

Jury:

Présidente : Dr .D.HAMMICHE MCA UAMB

Examinatrice : Dr .C IHAMOUCHE MCA UAMB

Promoteur : Dr .N. HMOUR MCA UAMB

Co-Promoteur: Dr. H. AOUAT Dr UAMB

Promotion 2020/2021

Remerciements

L'ensemble des travaux réalisés au cours de ce mémoire ont été effectués au sein du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) de l'Université de Bejaia.

Nous tenons en premier lieu à remercier le bon Dieu tout puissant de nous avoir donné la foi et le courage à surmonter toutes les difficultés lors de nos études pour en arriver là, et ce ne sont pas ces quelques mots qui exprimeront nos sentiments les plus sincères.

*On remercie infiniment **M^{me} HAMOUR Noura** et **M^{me} AOUAT Hassina** nos encadreurs pour nous avoir guidé et aidé jusqu'à la fin de ce mémoire.*

On remercie également les membres du jury qui ont accepté de juger ce modeste travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les enseignants, techniciens et ingénieurs du département génie des procédés de l'Université Abderrahmane MIRA de Béjaia.

Finalement, nous remercions nos familles pour leur soutien et leur encouragement qui nous ont permis de dépasser les moments difficiles et d'apprécier les moments heureux. Leur aide a été primordiale durant notre existence, et surtout tout au long du parcours qui nous amenés à ce projet.

Dédicace

Ce travail est dédié à

- *Mes très chers parents, pour tout ce qu'ils présentent pour nous, tous les sacrifices qu'ils font sans compter, Ils ont toujours été présents pour nous.*

- *A mes frères et sœurs, que dieu les garde.*

- *A toute ma famille et à tous ceux qui me sont chers.*

- *A ma binôme et toute sa famille*

- *A tous mes ami (e) et collègues.*

Meriem

Dédicace

Je dédie ce travail

- *A ma très chère mère, que dieu lui accord une longue vie, a celle qui m'a donnée tous les bons conseils.*
- *A mon cher père, qui m'a toujours apporté son soutien inconditionnel tout au long de mes études.*
- *A tous ceux qui me sont chers.*
- *A toute ma grande famille, et à tous les voisins.*
- *A ma binôme et toute sa famille.*
- *A mes collègues des études.*
- *Mes fidèles amies.*
- *Mon cher mari.*
- *A Tous ...*

Assia

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristique des résines thermodurcissable	06
Tableau I.2 : Caractéristiques de quelque thermoplastique.....	07
Tableau I.3 : Propriétés thermique du pvc.....	11
Tableau I.4 : Quelques propriétés mécaniques de pvc	11
Tableau I.5 : Composition chimique de certaines fibres naturelles.....	13
Tableau I.6 : Les principaux avantages et inconvénients des fibres végétales.....	17
Tableau III.1 : Caractéristiques du PVC.....	40
Tableau III.2 : Caractéristiques de la Cloisite 30B.....	41
Tableau III.3 : Caractéristiques de chlorure de benzoyle.....	42
Tableau III.4 : Composition massique des différentes formulations.....	43

Liste des figures

Figure I.1: Schéma d'un matériau composite.....	03
Figure I.2 : Organigramme pour matrice.....	05
Figure I.3 : La formule chimique de pvc.....	07
Figure I.4: Schéma de polymérisation du chlorure de vinyle.....	08
Figure I.5: Schéma de Mécanisme de la polymérisation de PVC.....	10
Figure I.6 : Structure de la molécule de cellulose.....	14
Figure I.7 : Structure moléculaire de l'hémicellulose.....	14
Figure I.8: Structure de la lignine.....	15
Figure I.9: Section transversale d'une olive.....	16
Figure I.10 : Production mondiale de l'huile d'olive (COI, 2019).....	17
Figure I.11 : Répartition des domaines d'applications des matériaux composites.....	18
Figure I.12: Interface fibre matrice.....	19
Figure I.13 : La réaction entre la fibre prétraitée et le chlorure de benzoyle.....	22
Figure II.1 : Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort.....	23
Figure II.2: (a) Nanotube mono feuillets (b) Nanotube multi feuillets.....	25
Figure II.3: Un feuillet de graphène.....	25
Figure II.4: La structure nanoparticule organique.....	26
Figure II.5: La structure nanoparticule inorganique.....	27
Figure II.6 : La structure de la montmorillonite.....	27
Figure II.7 : Schéma représentatif de processus d'échange cationique entre les cations alcalins Na^+ et les ions alkyl ammonium).....	28
Figure II.8 : Nanocomposite produit par polymérisation d'un monomère in-situ.....	29
Figure II.9 : Exemple de d'élaboration de nanocomposite en voie fondu.....	30

Figure II.10 : Elaboration d'un nanocomposite en solution.....	30
Figure II.11: Description de la principale morphologie des nanocomposites : unmixed.....	31
Figure II.12 : Description de la principale morphologie des nanocomposites : intercalé.....	31
Figure II.13 : Description de la principale morphologie des nanocomposites : Exfolie.....	32
Figure II.14 : Schéma sur tortuosité au sein d'un nanocomposite à charge lamellaire et du cheminement probable des particules de gaz gaz.....	33
Figure III.1 : Organomodifiant de la C30B.....	40
Figure III.2: Structure chimique de chlorure de benzoyle.....	42
Figure IV.1 : Thermogrammes ATG du PVC, F20NT, F20T.....	45
Figure IV.2 : Thermogrammes DTG du PVC, F20NT, F20T.....	46
Figure IV.3 : Thermogrammes ATG/DTG des composites PVC/C30B, PVC/FNT/C30B et PVC/FT/C30B.....	47
Figure IV.4 : Spectre IRTF de PVC et PVC/C30B.....	48
Figure IV.5 : Spectre IRTF du mélange PVC/FNT/C30B, PVC/FNT.....	49
Figure IV.6 : La variation de la contrainte à la rupture des composites PVC/PVC, FNT/FNTC et FT/FTC.....	50
Figure IV.7 : La variation du module d'Young des composites PVC/PVC, FNT/FNTC et FT/FTC.....	51
Figure IV.8 : La variation de l'allongement à la rupture des composites PVC/PVC, FNT/FNTC et FT/FTC.....	52
Figure IV.9 : Évolution du taux d'absorption d'eau des différents composites en Fonction du temps.....	53

Liste des abréviations

A : Allongement à la rupture.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

ATR-IR : Spectres Infrarouges à Réflectance Atténuée

ASTMD: American Standards of Technical Material.

°C: Degré Celsius.

Cm: Centimètre.

C30B : Cloisite 30B.

C.E.C : Capacité D'échange Cationique.

DIN : Deutsches Institut Für Normung.

DOP : Dioctylphtalate.

DSC : Colorimètre à Balayage Différentiel.

DNO : Déchets Solides de Noyaux D'olive.

DMTA : Analyse Thermique Mécanique Dynamique.

DSC : Colorimètre à balayage Différentiel.

EBAGMA : Copolymère Ethylène-Acrylate de Butyle-Méthacrylate de Glycidyle.

FGO : Farine de Grignon D'olive.

FGONT: Farine de Grignon D'olive Non Traite.

FGOT: Farine de Grignon D'olive à 20% Traité.

F20NT: Farine de Grignon D'olive à 20% Non Traite.

F20T: Farine de Grignon D'olive Traité.

FB : Farine de Bois.

J: Joule.

H: Heure.

IRTF : Infrarouge Transformé de Fourier.

GO: Grignon D'olive.

Kg: Kilogramme.

K: Kelvin.

LDPE/FGO : Polyéthylène Basse Densité / Farine de Grignon D'olive.

LDPE : Polyéthylène Base Densité.

MOE : Module d'élasticité en flexion.

M: Mètre.

Mm: Millimètre.

MPa: Mégapascal.

Meq : Milliéquivalent.

MMT : Montmorillonite.

MET : Microscopie Electronique a Transmission.

NAOH : Hydroxyde de Sodium.

NBR : Caoutchouc Nitrile Butadiène.

Op : Lignocellulose biologique.

PLA : Polyacide lactique.

PS : Polystyrène.

PP : Polypropylène.

PVC : Poly Chlorure de Vinyle.

PHBV: Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate).

PVC/FGO : Polychlorure de Vinyle / Farine de Grignon D'olive.

R(IZOD) : Résistance au choc.

SEC : Exclusion de Taille Chromatographie.

SEM : Microscopique Electronique à Balayage.

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

Tc : Tenue à La Chaleur Continue.

T_{pvc} : Pvc Trempé.

T_f : Température de Fusion.

UV: Ultra-Violet.

WAXD : Diffraction des rayons X grand angle.

W: Watt.

WPC : Wood Plastique Composite.

XRD : Diffraction des Rayons X.

µm : Micromètre.

σ_{Traction} : Résistance à la traction.

ρ : Densité.

Sommaire

Introduction General	1
Chapitre I : Généralités sur les composites et nanocomposites	
I : Les composites.....	3
I.1 Définition.....	3
I.2 Classification des matériaux composites.....	3
I.2.1 Classement suivant la nature des constituants.....	3
I.2.1.1 Composites à matrice organique.....	4
I.2.1.2 Composites à matrice métallique.....	4
I.2.1.3 Composites à matrice minérale (céramique).....	4
I.2.2 Classement suivant la morphologie	4
I.3 Composition des matériaux composites.....	4
I.3.1 Les matrice.....	4
I.3.1.a Les thermodurcissables.....	5
I.3.1.b Les thermoplastiques	6
b.1 Le polychlorure de vinyle (PVC).....	7
b.1.1 Définition du PVC.....	7
b.1.2 Synthèse du PVC.....	8
b.1.3 Réaction de polymérisation du PVC.....	9
b.1.4 Propriétés du PVC.....	10
b.1.4.1 Propriétés chimique	10
b.1.4.2 Propriétés thermiques	10
b.1.4.3 Propriétés mécanique.....	11
b.1.4.4 Propriétés électriques.....	12
b.1.4.5 Propriétés physique.....	12
b.1.5 Les additifs.....	12
I.3.2 Les charge.....	12
I.3.2.1 Les fibres végétales.....	12

Sommaire

I.3.2.1.a Composition chimique des fibres naturelles.....	13
I.3.2.1.b Farine de grignon d'olive (FGO).....	15
1. Définition du grignon d'olive.....	15
2. Les types de grignon d'olive.....	16
3. La production de l'olive en Algérie.....	16
I.4 Avantages et inconvénients des fibres naturelles comme renfort des matériaux composites.....	17
I.5 Domain d'application des matériaux composites.....	18
I.6Interface d'un matériau composite.....	18
I.6.1 Adhésion.....	18
I.6.2Modification des interactions à l'interface.....	19
I.5.2.aLes méthodes physiques	19
I.5.2.b Les méthodes chimiques	21
II : Les Nanocomposites.....	23
II.1. définition	23
II.2 classification des nanocharges.....	23
II.2.1 Classification selon leur géométrie	23
II.2.1.1 Renforts de types 3D	24
II.2.1.2 Renforts de type 2D	24
II.2.1.2 Renforts de type 1D	24
II.2.2 Classifications selon leur nature	24
II.2.2.1 Les nanotubes de carbone	24
II.2.2.2 Le graphène.....	25
II.2.2.3 Les feuille argile.....	26
II. 3 Structure et caractéristiques des nanocharges.....	26
II.4 Montmorillonite	27
II.5 Modification de la montmorillonite	28
II.6Nanocomposites polymères/fibres naturelles/argile.....	28

Sommaire

II.6.1 procédés d'élaborations des nanocomposites.....	28
II.6.1.1 La polymérisation in situ.....	28
II.6.1.2 La voie fondue.....	29
II.6.1.3 Voie solvant.....	30
II.6.2 Morphologies obtenues.....	30
II.6.2.1 Microcomposites traditionnel.....	31
II.6.2.2 Nanocomposite intercalé.....	31
II.6.2.3 Nanocomposite exfolié.....	32
II.6.3 propriétés des nanocomposites.....	32
II.6.3.1 Propriétés thermique.....	32
II.6.3.2 Propriété barrière.....	32
II.6.3.3 Propriété mécanique.....	33
II.7 Applications des nanocomposites.....	33

Chapitre II : Revues bibliographiques

Revue bibliographique.....	34
----------------------------	----

Chapitre III : Matériaux et techniques de Caractérisation

I.1 Polychlorure de vinyle (PVC).....	40
I.2 Nanorenfort.....	40
I.3 Farine de grignon d'olive (FGO).....	41
II.1 Réactifs.....	41
II.2 Modification chimique de la farine de grignon d'olive par benzylation.....	42
II.3 Préparation des composites et nano composites.....	43
II.4 Techniques de caractérisation.....	43
II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	43
II.4.2 Test de traction.....	44
II.4.3 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	44
II.4.4 Test d'absorption d'eau.....	44

Sommaire

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	45
IV.2. Analyse de la structure chimique par IR-TF.....	48
IV.3 Test de traction.....	50
IV.3. 1 Contrainte à la rupture.....	50
IV.3.2 Module d'Young.....	51
IV.3.3 Allongement à la rupture.....	52
IV.4 Absorption d'eau.....	53
Conclusion	55
Références bibliographiques	

Introduction générale

L'étude et la conception des matériaux composites suscitent depuis près d'un siècle un grand intérêt dans les domaines multiples et variés de la chimie moderne. Les matériaux composites à fibre naturelle occupent une place importante dans l'histoire de la technologie. La mise en valeur des ressources végétales apporte une alternative forte intéressante aux problèmes environnementaux engendrés et à l'épuisement probable, des ressources fossiles [1,2]. Cette nouvelle catégorie de matériau se distingue par des propriétés, telles qu'une faible densité, rigidité élevée, un bas prix, un caractère écologique du fait qu'ils sont issus des ressources renouvelables. Par ailleurs, elle demande peu d'énergie pour être produite, et offrent une bonne isolation phonique et thermique [3,4]. Il faut considérer que les matériaux composites renforcés avec des fibres naturelles sont en cours de développement; leurs applications sont encore limitées mais ils seront amenés à jouer un rôle dans l'industrie future, notamment dans le domaine de la construction [5].

La cohésion entre les fibres végétales et la matrice polymère demeure un des verrous technologiques du développement des matériaux composites. En effet, la cellulose, principal constituant des fibres végétales, est généralement pas ou peu compatible avec les matrices thermoplastiques. Des nombreuses études ont donc porté sur l'amélioration de cette cohésion, notamment par le biais de traitements physiques ou chimiques des fibres [6].

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère très présent dans notre vie quotidienne, il couvre tous les secteurs de l'activité économique : bâtiment, emballage, électronique, santé, transports [7].

Le grignon d'olive est un sous-produit du processus d'extraction de l'huile d'olive, et il peut occasionner de la pollution. Comme il s'agit aussi d'une ressource renouvelable, sa valorisation requière une grande importance vue l'opportunité qu'elle présente dans le domaine de l'emploi, la protection de l'environnement et réduction du prix des matériaux [8].

L'objectif de ce travail est la valorisation d'un déchet organique qui est le grignon par L'élaboration et la caractérisation d'un matériau composite à base de Polychlorure de Vinyle (PVC) comme matrice polymérique et de la farine du grignon d'olive comme une charge et Cloisite 30B comme une nanocharge.

Le mémoire est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre regroupe des généralités sur les composites et nanocomposites.
- Le deuxième chapitre est consacré pour les revues bibliographiques.
- Le troisième chapitre est la méthodologie expérimentale où on a cité les différents Produits chimiques et matériels scientifiques utilisés dans ce travail.
- Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus à partir des différents tests effectués sur l'élaboration et la caractérisation des composites PVC/Farine de grignon d'olive non traitée et traitée par benzylation et nanocomposites PVC/farine de grignon d'olive / Cloisite 30B. En dernier Le mémoire se termine par une conclusion générale.

I. Généralités sur les matériaux composites

Le principe des matériaux composites est d'associer des matériaux ayant des propriétés complémentaires afin de sommer leurs performances et d'obtenir ainsi un matériau avec des propriétés originales [9]. Au sein d'un matériau composite, nous avons donc toujours l'association de deux constituants de base.

I.1 Définition

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage d'au moins deux constituants non miscible, mais ayant une forte capacité d'adaptation [10]. L'un des deux composants est un renfort qui assure la tenue mécanique, et l'autre une matrice qui assure la cohésion de la structure et le transfert de charge entre les renforts. Le nouveau matériau ainsi élaboré possède des performances supérieures à celles des éléments pris séparément. A ces deux composants principaux peuvent s'ajouter des additifs qui permettent de modifier l'aspect, ou les caractéristiques du matériau [11].

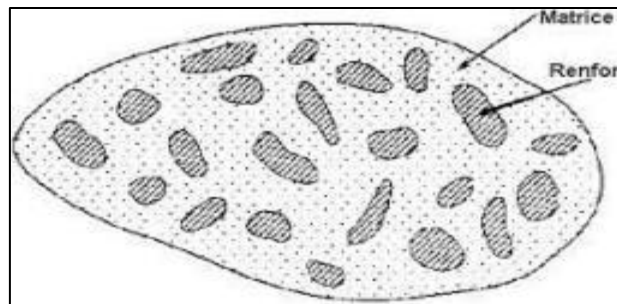


Figure I.1 : Schéma d'un matériau composite

I.2 Classification des matériaux composites

Les composites peuvent être classés en deux catégories, selon la forme ou bien la nature des composants.

I.2.1 Classement suivant la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, On distingue plusieurs types des matériaux composites, des composites à matrice organique, à matrice métallique ou à matrice minérale. Divers renforts sont associés à ces matrices, parmi ces composites on trouve [10,12].

I.1.1 Composites à matrice organique

(Résine, charge) avec :

- Des fibres minérales : verre, carbone, etc.
- Des fibres organiques : kevlar, polyamides, etc.
- Des fibres métalliques : bore, aluminium, etc.

I.2.1.2 Composites à matrice métallique

(Alliage légers et ultralégers d'aluminium, de magnésium, de titane), avec :

- Des fibres minérales : carbone, carbure de silicium (sic) ;
- Des fibres métalliques : bore ;
- Des fibres métallo-minérales : fibres de bore revêtues de carbure de silicium (B Sic).

I.2.1.3 Composites à matrice minérale (céramique) avec :

- Des fibres métallique : bore ;
- Des particules métalliques : cermets ;
- Des particules minérales : carbures, nitrures, oxydes réfractaires

I.2.2 Classement suivant la morphologie

D'après la forme suivant laquelle se présente le renfort ou la matrice, on peut classer les composites en [10]

- Composites à particules ;
- Composites à fibres courtes ;
- Composites à fibres longues, stratifiés ;
- Composites alvéolaires ou squelettes ;
- Lamifiés.

I.3 Composition des matériaux composites

I.3.1 Les matrice

La matrice permet de lier les fibres du renfort entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). Elle est facilement déformable et assure

la protection chimique des fibres. Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère [13].

On peut décomposer les matières plastiques en deux grandes classes : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Cette distinction se base sur leurs structures moléculaires et leur comportement sous l'effet d'une forte température [14]

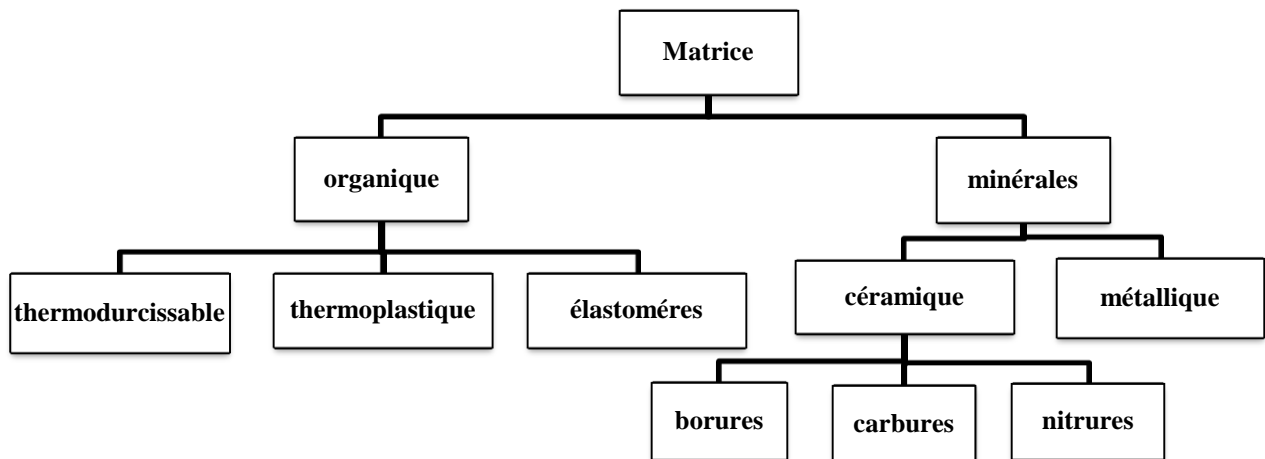


Figure I.2 : organigramme pour matrice [14].

I.3.1.a Les thermodurcissables

Un matériau thermodurcissable est un polymère de structure tridimensionnelle de macromolécules, qui ne peut pas revenir à son état solide d'origine après le chauffage en raison des grandes liaisons chimiques fortes entre les molécules [15]. Ils sont obtenus à partir des monomères polyfonctionnels par polycondensation ou polyaddition les monomères réagissent entre eux ou avec de petites molécules servant de liant [16]. Leur mise en œuvre se fait par une réaction chimique. Les résines thermodurcissables ont des propriétés mécaniques élevées [17]. Ces résines ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois [18]. Elles deviennent infusibles et insolubles après polymérisation. Une fois durcies, leur forme ne peut plus être modifiée [19]. En effet, après polymérisation par apport de chaleur en présence d'un catalyseur, ces résines conduisent à une structure géométrique qui ne peut être détruite que par un apport important d'énergie thermique [18].

Les principales résines thermodurcissables utilisées dans la mise en œuvre des matériaux composites [19] sont les résines époxy qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, les résines phénoliques qui résistent bien au feu et les polyesters insaturées [20].

Le tableau I.1 montre les principales caractéristiques des résines thermodurcissables [20].

Tableau I.1 : Caractéristique des résines thermodurcissables.

Résine	P	σ_{traction} (GPa)	MOE (GPa)	T _C (°C)
Polyester	1,2	50- 65	3	120
Phénol Formaldéhyde	1,2	40-50	3	120-150
Époxyde	1,1 -1,4	50-90	3	120-200
Polyuréthane	1,1 -1,5	20-50	1	100-120
Vinyle-ester	1,15	70-80	3,5	14

I.3.1.b Les thermoplastiques

Les thermoplastiques se présentent sous forme des chaînes linéaires ou branchés qui ne sont liées entre elles que par liaisons faibles (van der waals ou hydrogène) [21]. Ces monomères constituant le motif de base qui est répété plusieurs fois pour au final former la chaîne polymère [22]. La mise en œuvre se fait avec un rapport d'énergie par chauffage ou pas frottement, la matrice passe d'un état solide à un état plastique ou fondu [23]. Cette opération est réversible. Elles ont de faibles propriétés mécaniques [21]. Ces résines peuvent donc être récupérées et facilement recyclées, elles peuvent résister en service continu à des températures de l'ordre de 200°C et plus [24].

Les matrices thermoplastiques les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle) que l'on trouve dans les adhésifs, le polyéthylène dont on se sert pour fabriquer les jouets, les sacs de supermarchés, le polypropylène pour les boîtes alimentaires, le polystyrène qui intervient dans les emballages automobiles. Le tableau I.2 montre les caractéristiques des polymères thermoplastiques les plus utilisés.

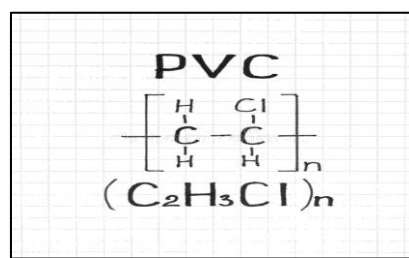
Tableau I.2 : Caractéristiques des quelques matrices thermoplastiques [24,25].

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

b.1 Le polychlorure de vinyle (PVC)

b.1.1 Définition du polychlorure de vinyle (PVC)

Le polychlorure de vinyle est un polymère thermoplastique de grande consommation, amorphe ou faiblement cristalline, connu sous le sigle PVC [28]. En raison de ses propriétés polyvalentes, telles que sa légèreté, sa durabilité, sa grande stabilité dimensionnelle, son faible coût et sa facilité de mise en œuvre, le PVC remplace désormais les matériaux de construction traditionnels comme le métal, le béton, le caoutchouc, la céramique, etc. dans plusieurs applications [29]. Il sert à la fabrication des bouteilles, barquettes, des boîtes alimentaires, film pour le médical, panneaux et autres pièces moulées [30].

**Figure I.3 :** La formule chimique de PVC.

De formule chimique $(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$ il est obtenu par polymérisation radicalaire du monomère chlorure de vinyle (figure I.3).

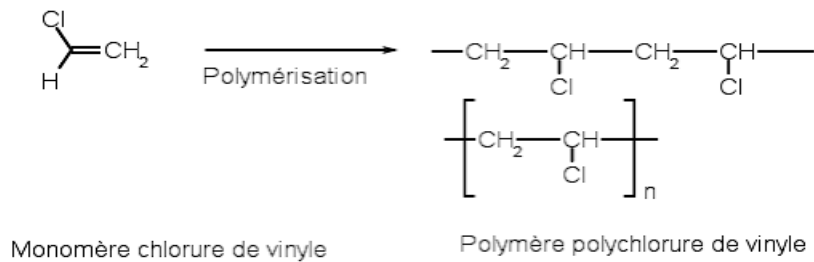


Figure I.4 : Schéma de polymérisation du chlorure de vinyle [30].

b.1.2 Synthèse du polychlorure de vinyle

Le monomère employé lors de la réaction de polymérisation est le chlorure de vinyle, gaz incolore, liquide à -14°C sous 4 bar. Le chlorure de sodium, de source marine ou minérale, est utilisé comme matière première principale dans la fabrication de ce monomère [31].

La polymérisation du pvc est aujourd'hui faite selon les trois types de procédés suivant :

- Procédé en masse
- Procédé en émulsion
- Procédé en suspension

Les procédés masse et suspension permettent d'obtenir des résines de granulométrie de l'ordre de $130\ \mu\text{m}$, qui sont ensuite additives et transformées sur des machines fournissant à la fois du cisaillement et de la chaleur. Par opposition, les résines pour plastisols, obtenues par les procédés émulsion ou micro suspension, ou granulométrie beaucoup plus faible, de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$. De ce fait, une fois améliorées, ces résines se mettent en œuvre par des techniques très différentes comme l'enduction [32].

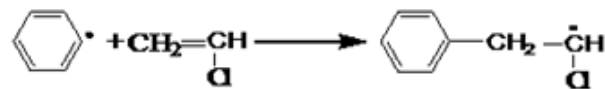
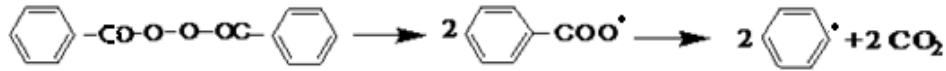
Dans le cas de la polymérisation en suspension du PVC, et après le séchage, le PVC se présente sous forme de poudre blanche à laquelle on ajoute les produits suivant :

- Des stabilisants de chaleur et de lumière.
- Des plastifiants.
- Des lubrifiants

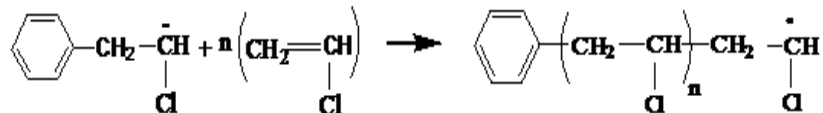
b.1.3 Réaction de polymérisation du polychlorure de vinyle

Le mécanisme de polymérisation radicalaire du PVC est réalisé selon les étapes illustrées en schéma I.5

- Amorçage ou initiation : c'est dans cette étape que les radicaux se forment.

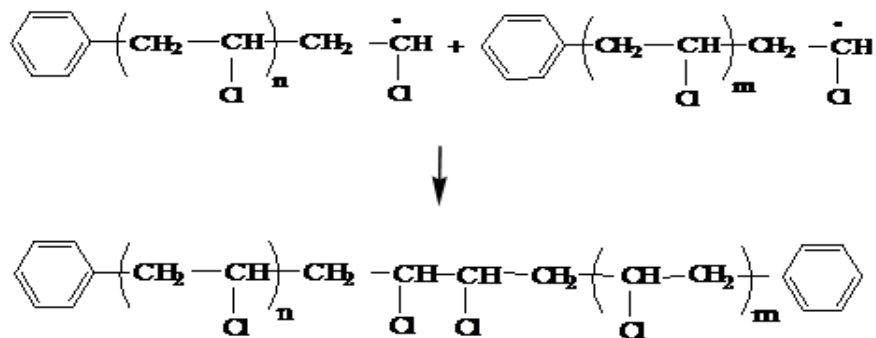


- Propagation : dans cette étape il y a formation de macro-radicaux.



- Terminaison :

1^{er} cas : Par recombinaison qui est la rencontre de macros radicales produites lors de l'étape de propagation.



2^{ème} cas : Par dismutation : migration d'un atome d'hydrogène d'un macro-radical vers l'autre.

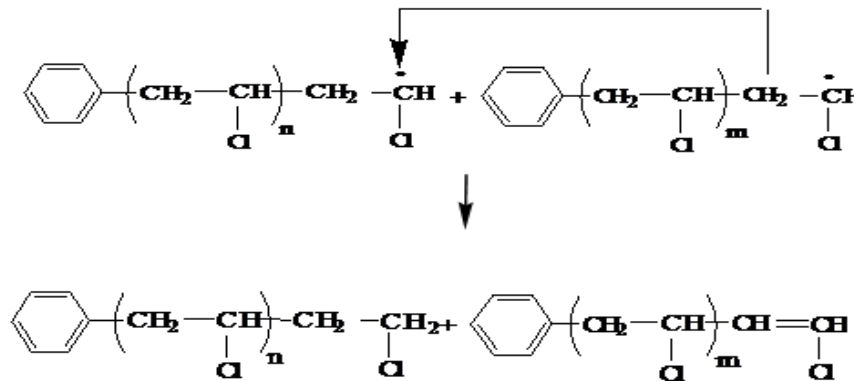


Figure I.5 : Schéma de mécanisme de la polymérisation de PVC [33].

b.1.4 Propriétés du polychlorure de vinyle

b.1.4.1 Propriétés chimique

Le pvc rigide (sans plastifiant) possède une bonne résistance aux produits chimique : bases, huiles, acide, alcool, sensible aux hydrocarbures aromatiques, aux esters et cétones qui occasionnent un gonflement. Le PVC souple (plastifié) est beaucoup plus sensible aux agents chimiques [34].

Certaines modifications de la structure peuvent survenir naturellement, mais compte tenu des précaution spéciales prises au stade de la formulation qu'à celui de transformation, les compositions à base de PVC présentent une bonne tenue au vieillissement naturel, qui peut être amélioré par l'addition d'agents de protection anti-UV et le choix des colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières [35].

b.1.4.2 Propriétés thermiques

Le PVC amorphe a une température de transition vitreuse comprise entre 75 et 80°C, il est rigide et qu'au-dessus de 90°C, il a une faible résistance et une grande déformation. Le PVC se décompose dans une flamme libérant de l'acide chlorhydrique gazeux [35].

Le tableau suivant montre quelques propriétés thermiques de PVC :

Tableau I.3 : Propriétés thermique du PVC [35].

Propriétés thermiques	Caractéristiques
Conductivité thermique	Elle est d'environ $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
Capacité thermique massique	Elle est d'environ $1046 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
Pouvoir calorifique	Il est de 17KJ/Kg environ, pour les pvc non plastifié et de valeur supérieur mais variable suivant la formation pour les pvc plastifié.
Coefficient de dilatation linéique	Il est d'environ 5.10^{-5} a 8.10^{-5} K^{-1} pour les pvc non plastifiés et moins pour les pvc plastifiés.
Température de ramollissement Vicat	La température de ramollissant Vicat pour les pvc non plastifié se situe entre 65 et 85°C . pour des mélanges de pvc et de pvc chloré, elle peut atteindre des valeurs supérieures à 100°C .
Température de fléchissement sous charge	Elle ne s'applique qu'aux pvc non plastifiés elle vraie de 55 à 70°C selon les formulations et atteindre 90°C pour celles du pvc chloré.

b.1.4.3 Propriétés mécanique

Le PVC présent une bonne rigidité à température ambiante. Il offre une excellente résistance à l'abrasion. Par contre, il présente une certaine fragilité au froid, notamment une fragilité au choc à température inférieure à -10°C [36].

Le tableau I.4 : Quelques propriétés mécaniques de PVC

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple
Masse volumique	g/cm	1,36	1,16-1,35
Module d'élasticité	M Pa	2700-3000	25-1600
Contrainte à la rupture	M Pa	50-60	8-25
Allongement à la rupture	%	10-50	170-400
Température de transition vitreuse	$^{\circ}\text{C}$	80	-50-80

b.1.4.4 Propriétés électriques

Le PVC a des bonnes propriétés isolant. Les pertes diélectriques restent néanmoins suffisantes pour permettre le soudage à haute fréquence [37].

- Le facteur de pertes diélectrique à 50Hz et 20°C est de l'ordre de $15 \cdot 10^{-3}$.
- La constante diélectrique à 50Hz et 20°C est de l'ordre de 3,4.
- La résistivité transversale est de l'ordre de $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ [38].

b.1.4.5 Propriétés physique

Le PVC est un polymère amorphe présente une très faible cristallinité (de l'ordre de 7%) dont la masse volumique est de :

- Pour les mélange non plastifiés : 104g/cm^3 .
- Pour les mélanges plastifiés : 1.2 à 1.3g/cm^3 [36].

b.1.5 Les additifs

Pour obtenir l'éventail des propriétés nécessaires dans le produit finis, un certain nombre d'additifs sont mélangé au polymère du PVC selon l'application à laquelle il est destiné, sa compositions (résine + additifs) peut varier énormément en fonction des quantités d'additifs différents qui sont incorporées dans les polymères : stabilisants, plastifiant, lubrifiants et pigment.

En fonction du champ d'application, d'autres additifs peuvent encore être ajoutés en faible quantités comme :

- **des agents pyrogènes** : pour la fabrication de couches de mousse en PVC.
- **des fongicides** : pour protéger surtout le PVC souple contre les agressions de micro-organisme ;
- **des antistatiques** : pour réduire l'électricité statique [39].

I.2.1 Les charges

I.2.1.1 Les fibres végétales

Les fibres végétales sont des structures biologiques principalement composés de cellulose, hémicelluloses et de lignine [40]. Dans une proportion beaucoup plus faible elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganique. Parmi les

différentes classifications, les fibres dites dures forment un groupe à part entière qui représente 90% de la production mondiale. Ce sont ces fibres dures ou rigides qui sont utilisées lors de la fabrication des WPC [41].

I.3.2.1.a Composition chimique des fibres naturelles

Les fibres naturelles contiennent principalement de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine ; il existe aussi, en faible proportion, des constituants extractibles comme les protéines ou encore des composés inorganiques. La holocellulose (comprenant la cellulose et l'hémicellulose) et de lignine varie selon les fibres naturelles et l'âge de ces fibres. La composition dépend de la condition de croissance, de l'âge du végétal, des conditions climatiques et bien sûr de la nature des fibres [42].

Tableau I. 5 : Composition chimique de certaines fibres naturelles [43- 44].

Fibre	Cellulose(%)	Hémicellulose(%)	Lignine(%)	Autre(%)
Paille de riz	28-36	23-28	12-16	15-20
Paille de blé	29-35	26-32	16-21	4-9
Alfa	33-38	27-32	17-19	6-8
Grignon d'olive	25-58	17-35	23-35	0.5-5
Noyaux de datte	16.62	19.35	4.13	6.64
Bambou	26-43	15-29	21-31	1.7-5
Lin	67-71	24-26	21-23	5
Sisal (agave)	43-56	21-24	7-9	0.6-1
Ramie	69-76	13-16	0.6-0.7	1.9

- **La cellulose**

La cellulose est un polymère qui existe à l'état naturel et qui est particulièrement important, puisqu'il est constituant principal de la masse végétale [45]. Elle appartient à la famille des polysaccharides. Ce sont des polymères naturels composés de sucres [46].

La cellulose est un polymère formé par l'arrangement de molécules de glucose la nature fibreuse des cellules du bois résulte de la disposition linéaire, orientée, cristalline. Le degré de polymérisation de la cellulose peut situer entre 1000 et 3000 unités de glucose [46].

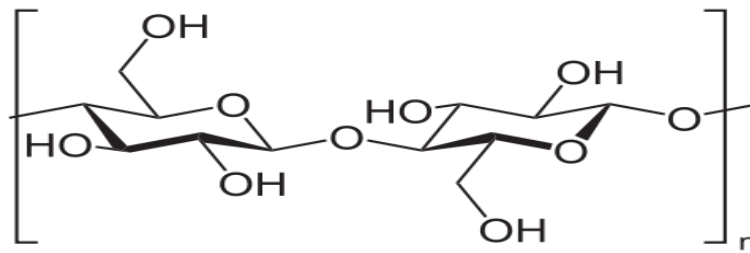


Figure I.6 : Structure de la molécule de cellulose [46].

- **Hémicellulose**

Dans la plupart des fibres naturelles, la cellulose est mélangée à des hémicelluloses qui sont également des polysaccharides qui sont soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce sont des polysaccharides amorphes, de masse moléculaire plus faible que celle de la cellulose. Elles sont composées des sucres neutres : xylose, glucose, mannose, galactose, et d'acides uroniques, les hémicellulose sont composées majoritairement de D-pentoses, parfois des petites quantités d'oses de configuration L. [47]

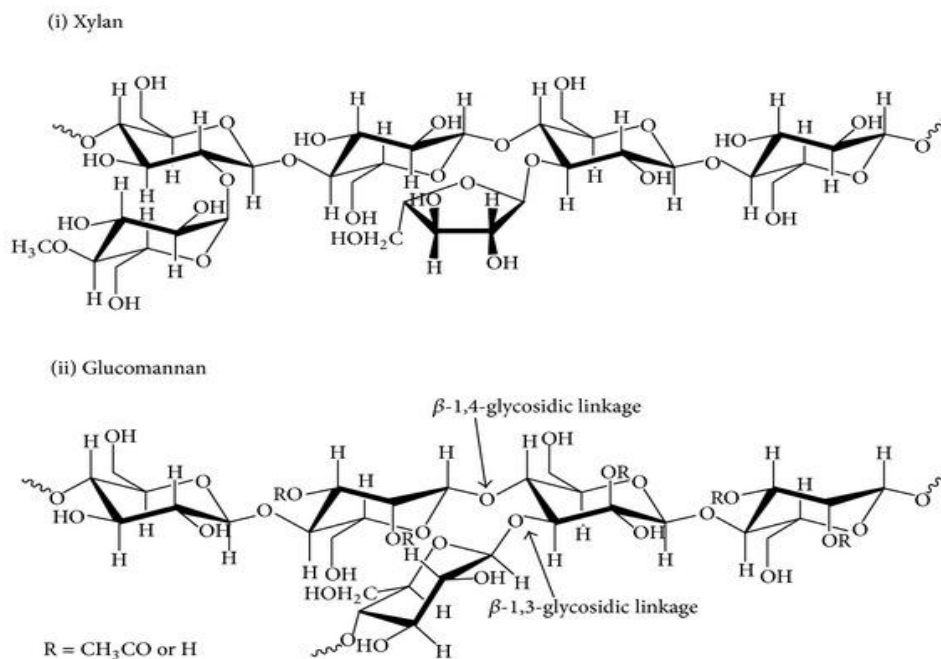


Figure I.7 : Structure moléculaire de l'hémicellulose [47].

- **La lignine**

Les lignines sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques (l'alcool coumarylique, l'alcool conférylique et l'alcool sinapylique), dont la structure dépend également de l'espèce végétale [48].

La lignine est une biomolécule, forme une famille de macromolécule polymère, qui est un principal composant du bois avec la cellulose et l'hémicellulose. Elle présente principalement dans les plantes vasculaires et dans quelques algues. Ses principales fonctions sont d'apporter de la rigidité, une imperméabilité à l'eau et une grande résistance à la décomposition. Toutes les plantes vasculaires, ligneuses et herbacées, fabriquent de la lignine [41].

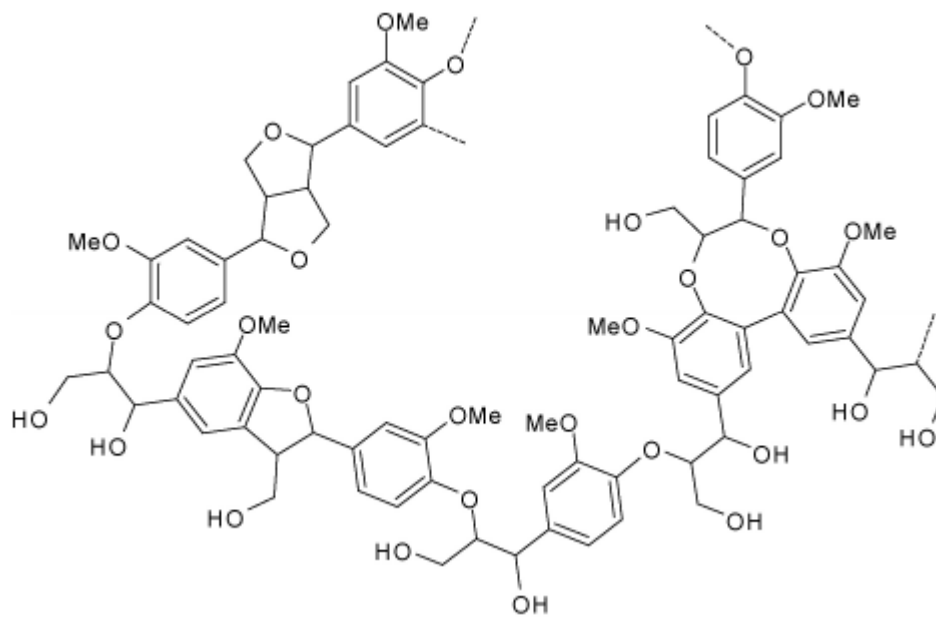


Figure I.8 : Structure de la lignine [48].

I.3.2.1.b Farine de grignon d'olive (FGO)

1. Définition du grignon d'olive

Le grignon d'olive est un sous-produit résulte de l'extraction de l'huile d'olive. Il renferme la plus grande partie de la matière sèche de l'olive [49]. Il représente environ 25% des olives traitées, et il est composé de la coque du noyau réduit en morceaux, de la peau et de

la pulpe broyée de l'olive [50]. Ils peuvent être transformés en un produit destiné à l'alimentation animale ou en huile dite de grignon d'olive après extraction chimique [51].

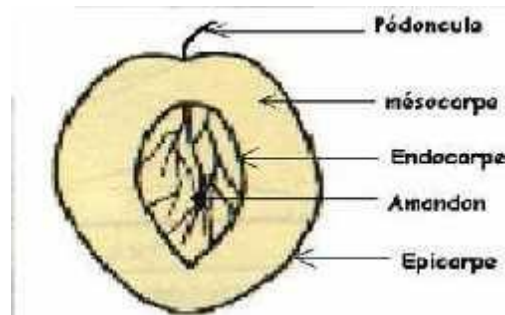


Figure I.9: Section transversale d'une olive [49].

2. Les types de grignon d'olive

Selon le traitement subit, les grignons se divisent

- Grignon brut : c'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière. Ses teneurs relativement élevées en eau et en huile favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre [52].
- Grignon épuisé : c'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par solvant, l'hexane généralement. Il est caractérisé par une faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'il ait été déshydraté au cours du processus de l'extraction [52].
- Grignon partiellement dénoyauté : résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation.

Il est dit « gras » si son huile n'est pas extraite par solvant.

Il est dit « dégraissé ou épuisé » si son huile est extraite par solvant [53].

3. La production de l'olive en Algérie

La culture de l'olive revêt une importance non négligeable pour Algérie, et surtout kabyle, sur une surface de 389 000 ha pour plus de 25 millions d'arbres. L'oléiculture est basée exclusivement au niveau de six principales wilayas, trois wilayas de la région du centre, qui représente plus 50% de la surface oléicole nationale (Bejaia, Tizi-Ouzou, Brouira) et trois de la région est (Bourdj Bourreridj, Sétif et Jijel) [54]. La production mondiale de la campagne 2018/2019 est supérieure à 3 064 000 t [55] dans la production d'huile d'olive en Algérie est estimée de 80 000 tonnes durant la campagne 2018/2019 (ANDO, 2018).

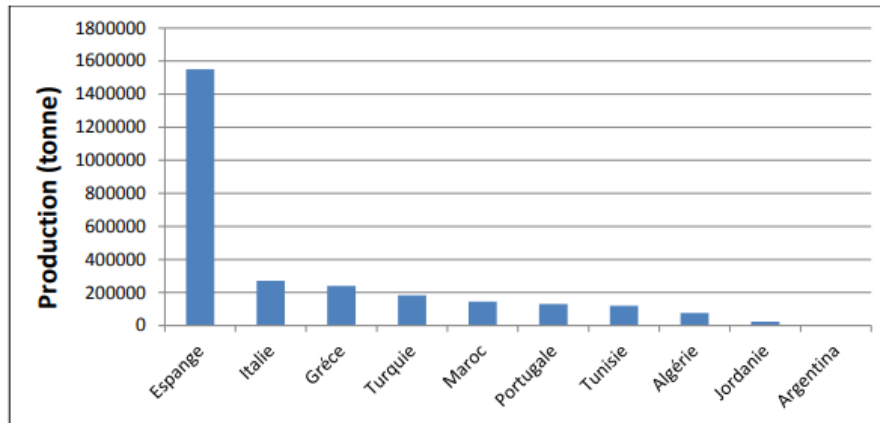


Figure I.10 : Production mondiale de l'huile d'olive (COI, 2019).

I.4 Avantages et inconvénients des fibres naturelles comme renfort des matériaux composites

Les fibres végétales constituent une alternative intéressante aux fibres de verre en raison de leur recyclabilité. Ces fibres présentent des nombreux avantages comme renfort des matériaux composites. En revanche, certains inconvénients peuvent être un frein au niveau du développement industriel. Les principaux avantages et inconvénients sont rassemblés dans le tableau I.6 ci-dessous [56-57].

Avantages	Inconvénients
Faible cout	Absorption d'eau
Biodégradabilité	Faible stabilité dimensionnelle
Neutre pour l'émission de CO ₂	Mauvaise tenue en vieillissement
Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres	Faible tenue thermique (200 à 230°C)
Pas de résidus après incinération	Fibre anisotrope
Ressource renouvelable	Variation de qualité en fonction du lieu de croissance, de la météo ...
Demande peu d'énergie pour être produite	Pour des applications industrielles, demande la gestion d'un stock
Propriétés mécaniques spécifiques importantes (résistance et rigidité)	Renfort discontinue
Bonne isolation thermique et acoustique	
Non abrasif pour les outillages	

I.5 Domain d'application des matériaux composites

Les matériaux composites de nos jours prennent une place prépondérante dans différents domaines :

- Électricité et électronique,
- Bâtiment et travaux publics,
- Santé (instrumentation médicale),
- Sport et loisirs (planche à voile, surf, club de golf, skis, raquette de tennis, avion ...),
- Transports routiers, ferroviaires, maritimes, aériens et spatiaux (notamment militaires),
- Les matériaux composites sont surtout utilisés pour des applications où une haute performance est recherchée et où le prix n'est pas le facteur primordial [26].

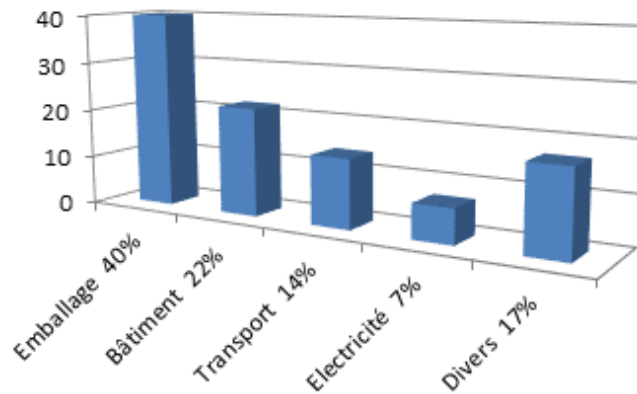


Figure I.11 : Répartition des domaines d'applications des matériaux composites [27].

I.6 Interface d'un matériau composite

I.6.1 Adhésion

L'adhésion fibre/matrice joue le rôle très important pour le renforcement des composites à fibres naturelles. La matrice joue le rôle de liant. Elle permet de répartir les efforts et de transférer les contraintes mécaniques au renfort et joue sur sa plasticité pour éviter la propagation des fissures. Pour que le transfert des contraintes mécaniques soit optimal, il faut assurer une bonne interaction et adhésion entre les fibres et la matrice [58].

L'adhésion est un phénomène complexe qui consiste en la formation d'un contact interfacial au niveau moléculaire entre les différents composés. Les molécules se déplacent ensuite pour atteindre l'équilibre d'absorption en formant des liaisons physiques, plus ou moins fortes selon leur nature et /ou réagissent chimiquement pour former des liaisons covalentes.

L'adhésion est donc affectée par des phénomènes d'enchevêtrement mécanique, de diffusion, d'adsorption, de réactivité chimique et elle peut aussi être d'origine mécanique [59].

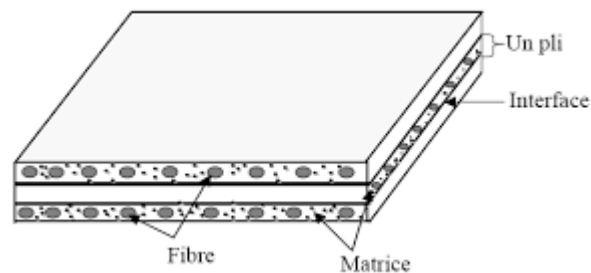


Figure I.12 : Interface fibre matrice [59].

I.6.2 Modification des interactions à l'interface

Ils existent deux principales méthodes de modifications de surface : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Elles diffèrent suivant qu'elles changent les propriétés de surfaces ou par le changement de la structure des surfaces [60].

I.6.2.a Les méthodes physique

Les méthodes physiques ont pour but d'introduire un changement des propriétés structurales et surfaciques des fibres cellulosique ou la matrice thermoplastique, sans entraîner des modifications chimiques [61] Parmi ces méthodes, on peut citer :

- **Les traitements par décharges électriques (corona, plasmas froids)**

Le traitement corona est une technique qui permet l'oxydation et l'activation de la surface des fibres, il a pour le rôle de modifier l'énergie de la surface des fibres végétales [62]. Thorsen a adapté un réacteur corona à l'échelle pilote pour traiter des rubans de coton. L'auteur a rapporté que le traitement corona a amélioré la résistance des matériaux fabriqués (fil, tissu). Il a étudié, par analyse au microscope électronique à transmission, la modification de la cuticule et de la paroi primaire du coton suite à un traitement corona. Selon l'auteur,

l'analyse de la surface des fibres de coton traité n'a révélé aucun changement de la topographie de surface [63]. Uehara et Sakata ont mené une étude sur l'extrait de la cellulose à partir du bois de hêtre par délignification (chlorite et traitement alcalin). La cellulose obtenue a été traitée sous une décharge couronne (sous azote ou sous air) à la température élevée. Les modifications chimiques produites sur les fibres ont été étudiées par FTIR et par adsorption de bleu de méthylène et Orange II. Les spectres ont révélé la présence de groupes aldéhydes quand le traitement est réalisé sous air tandis que des fonctions basiques ont été formées pendant le traitement sous azote [64].

- **Le traitement plasma**

Le traitement plasma a pour rôle de modifier les surfaces des fibres par altération ou élimination des couches de surface faiblement attachées tout en formant de nouveaux groupes fonctionnels [62].

Ski et al. ont étudié l'influence d'un traitement au plasma d'oxygène sur des fibres de jute pour l'élaboration de matériaux composites à matrice polyéthylène. Le traitement au plasma a formé une élévation de l'adhésion fibre/matrice. Les meilleurs résultats sont obtenus après 15 min d'exposition à un plasma de 60 W, la résistance aux cisaillements inter laminaires de 45%, et la résistance à la flexion est augmentée de 47%. Le gain observé est étroitement lié à la puissance du plasma et au temps d'exposition. Au début d'exposition, le plasma a emporté une modification de la surface alors qu'à des temps plus longs l'effet de gravure se rend prépondérant. Une faible puissance induira un gain modeste et/ou un faible temps d'exposition par contre une puissance élevée dégradera les fibres et/ou un temps trop long [65].

- **Les agents dispersifs**

D'autres techniques de traitement physique existent, comme l'irradiation par Ultra-violet, la mercuration et le traitement à l'ozone. L'ensemble de ces méthodes propose une gamme de solutions plus ou moins faciles à mettre en œuvre. Les agents dispersifs et additifs sont les plus largement répandus dans le domaine des composites WPC grâce à leur facilité d'application [62].

I.6.2.b Les méthodes chimiques

La modification de la surface par des méthodes chimiques a pour objectif de rendre compatibles deux matériaux par l'introduction d'un troisième aux propriétés intermédiaires.

Le couplage réalisé permet l'association des fibres-cellulosiques fortement hydrophiles avec des polymères hydrophobes [66]. Parmi ces méthodes, on peut citer :

- **Couplage chimique**

C'est l'une des méthodes de modification chimique des fibres la plus importante. Son principe repose sur l'utilisation d'agents de couplage qui permettent de former un pont chimique entre la fibre et la matrice.

Les agents de couplage se classent en trois grandes catégories : les organiques, les inorganiques et les organiques- inorganiques [66].

- **Les agents de couplage organiques**

Sont les plus utilisés pour les produits à base de bois. Ceux qui sont employés dans les WPC disposent dans leurs structures moléculaires de multifonctionnel [67].

- **Les agents de couplage inorganiques**

Classé comme agent de couplages, toutefois, ils sont nettement moins importants dans les composites WPC. Les silicates permettent par exemple de créer une certaine compatibilité entre la fibre de bois et le polymère [67].

- **Les agents de couplage organiques-inorganiques**

Sont des composés à structure hybride dont la fonctionnalité organique régit l'efficacité de couplage. Les silanes et titanates ont été employés dans le WPC. En particulier, les silanes ; qui sont généralement dévolus aux composites renforcés avec des fibres de verre, agissent comme un agent dispersif mais leur couplage permet aussi d'améliorer la stabilité thermique ou dimensionnelle de certains composites WPC [67].

- **Traitement par benzoylation**

La benzoylation est une transformation principale en synthèse organique [68]. la formation des liaisons ester est conduit par l'inclusion du groupement benzoyle sur les fibres

naturelles, ce qui réduit le caractère hydrophile de la fibre et le rendre plus compatible avec la matrice [69,70].

La réaction entre le groupe hydroxyle cellulosique de la fibre et le chlorure de benzoyle est représentée dans les équations comme suit :

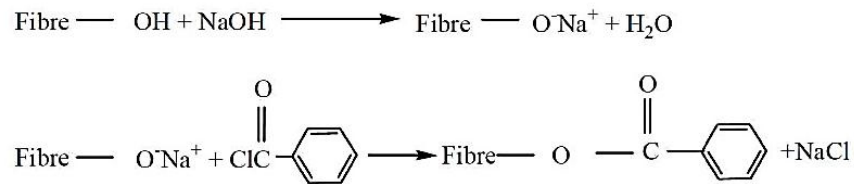


Figure I.13 : La réaction entre la fibre prétraitée et le chlorure de benzoyle [69].

Joseph et al [69] ont utilisé une solution chlorure de benzoyle et de hydroxyde de sodium pour traiter les fibres de sisal. D'abord les fibres de sisal ont été prétraitées par l'hydroxyde de sodium pour activer le groupe la cellulose des fibres et d'hydroxyle de la lignine. Ensuite, les fibres ont été immersion dans une solution à 10% de NaOH et de chlorure de benzoyle pendant 15 minutes. Après ces fibres ont été trempés dans l'éthanol pendant 1 h pour retirer le chlorure de benzoyle et les fibres ont ensuite été lavées et séchées à 80 °C pendant 24 h. ils ont remarqué une amélioration de la stabilité thermique de la fibre et l'adhésion interfaciale.

- **Traitement par la soude (NAOH)**

Le traitement a la soude ou mercerisage est l'un des traitements chimiques les plus utilisés avec les fibres naturelles lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les thermoplastiques et thermodurcissables [71,72, 73]. La mercerisation est un traitement alcalin. Elle dépend de la concentration de la solution alcaline, de la température et du temps de traitement [74].

Paul et al ont étudié l'effet du taux des fibres et leurs traitements chimiques sur les propriétés thermo physiques (diffusivité thermique et conductivité) des matériaux composites fibres de banane/polypropylène. Parmi les traitements utilisé, ils ont immergés les fibres dans une solution alcaline à des concentrations différentes (2% et 10%) pendant 1h , après les fibres ont été lavées complètement avec l'eau pour enlever l'excès de NAOH.

Le lavage final a été fait avec de l'eau contenant peu d'acide acétique. Les fibres ont été séchées dans un four d'air à 70°C pendant 3h. Les résultats ont montré que la concentration en NAOH a une influence sur les propriétés thermo physiques des composites. Les

composites à base des fibres traitées de 10% présentent les meilleures propriétés thermo physiques que celles à base des fibres traités par NaOH à 2% [75].

II. Généralité sur les Nanocomposites

II.1 Définition

Le terme nanocomposite référence à une nouvelle classe des matériaux composé d'au moins deux phases dont l'une présente une dimension nanométrique [76]. Un nanocomposite c'est la combinaison d'une matrice polymère avec une phase de renfort nanométrique de propriétés différentes résultantes des différences structurales et chimiques [77]. Parmi les renforts utilisées, on trouvent : les particules de silice sous forme de sphère, les whiskers sous forme de bâtonnets rigide et tube, les disques flexibles comme les nanotubes de carbone et argiles lamellaires sous forme des feuillets [78]. Les nanocomposites ont un intérêt de plusieurs chercheurs et industriels grâce à un rapport surface / volume élevé de leur renfort de l'ordre de 100 nm. En effet, une petite quantité de renfort peut suffire à obtenir un effet observable sur les propriétés macroscopiques du matériau composite.

II.2 Classification de nanocharges ou Nanorenfort

Le classement des nanocomposites se fait d'après le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre). Dans la définition admise des nanocomposites les renforts doivent avoir au moins une de leurs dimensions morphologique inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie ou leur nature [79].

II.2.1 Classification selon leur géométrie

On trouve trois classifications selon leur géométrie

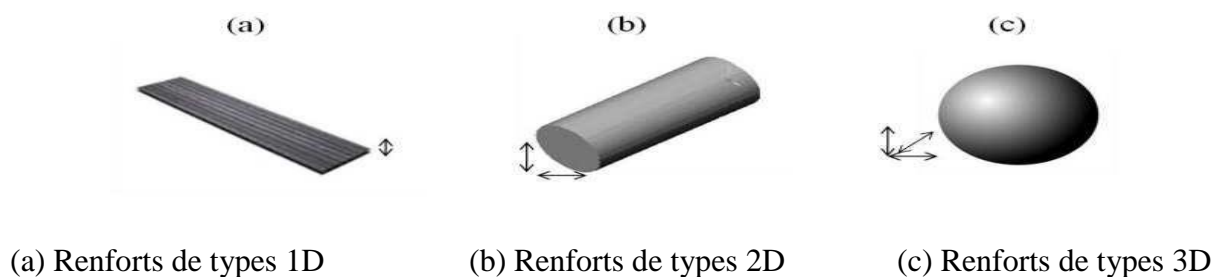


Figure II.1 : Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort [80]

II.2.1.1 Renforts de types 3D

C'est des renforts dont les trois dimensions est de l'ordre du nanomètre. Alors affaire à des nanoparticules isodimensionnelles telles que des billes de silice nanométriques (obtenues par voie sol gel in situ ou par polymérisation directement depuis la surface de la charge) [81].

II.2.1.2 Renforts de type 2D

Deux dimensions est de taille nanométrique, donc la charge se présente sous forme de tube (nanotubes de carbone) ou sous forme de fibre (silicates aciculaires) [82].

II.2.1.2 Renforts de type 1D

Une seule dimension est de l'ordre du nanomètre ; les charges se déposent plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres. Ces charges plaquettaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (comme montmorillonite) ou synthétique (comme laponite) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium Zr (HPO₄)). Dans ce cas les nanocomposites sont obtenus par intercalation du polymère dans les galeries situées entre les plans des feuillets [83].

II.2.2 Classifications selon leur nature

II.2.2.1 Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont identifiés par microscopie électronique dans un sous-produit de synthèse des fullerènes. Ont été révélés par Sumio Iijima en 1991 [84].

Il existe deux types de nanotubes de carbone qui sont :

- les nanotubes de carbone monofeuillets (Single Wall Carbon Nanotubes (SWNT)) peut être évoqué par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère et cette façon appelé hélicité, qui fixe la structure du nanotube. L'hélicité permet de caractériser les différents types de nanotubes existants, conduisant aussi à différentes structures atomiques des nanotubes de carbone (zig-zag, armchair ou chiral) [85,86].
- les nanotubes de carbone multifeuillets (Multi Wall Carbon Nanotubes (MWNT)) est constitué de plusieurs feuillets de graphènes enroulés les uns autour des autres [85,86].

Il existe deux modèles pour décrire la structure des nanotubes multifeuillets :

- modèle poupée russe, les plans de graphènes sont arrangés en cylindres concentrique.
- modèle parchemin, un seul feuillet de graphène est enroulé sur lui-même, comme une feuille de papier.

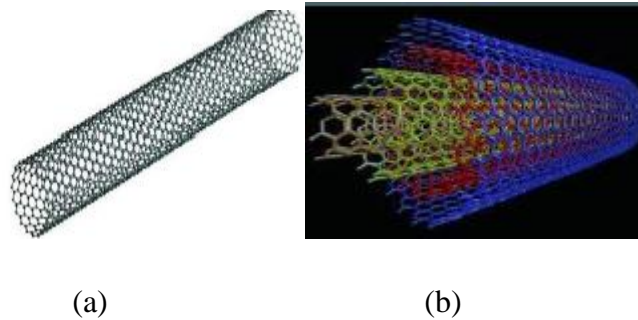


Figure II.2 :(a) Nanotube mono feuillet / (b) Nanotube multifeuillets [87]

II.2.2.2 Le graphène

Le graphène est un cristal bidimensionnelle (2D) constituée d'un simple plan d'atomes de carbone en hybridations Sp^2 repartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille, c'est une couche d'épaisseur atomique qui représente l'unité de base du graphite [88]. Il peut être enveloppé pour former de nombreuses autres formes (allotropies) du carbone comme les fullerènes (0D), les nanotubes (1D) ou empilé en graphite (3D). Dans ce sens, des développements nouveaux sont en cours de réalisation, ayant comme objectif d'atteindre une production économique et de haute qualité [89].

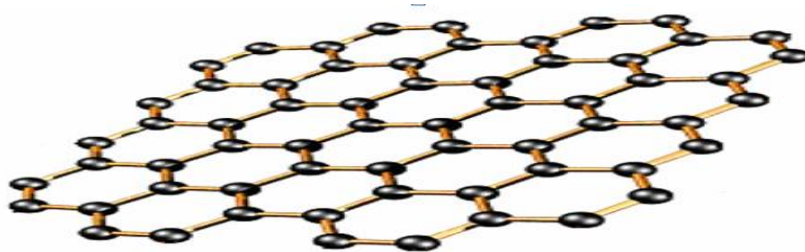


Figure II.3: Un feuillet de graphène [88]

II.2.2.3 Les feuille argile

L'argile c'est la plus élaborée dans l'industrie de la recherche et montmorillonite [90]. Est-elle ayant le plus de pouvoir renforçant d'après sa structure et sa composition chimique [91]. Elle est concernée dans la synthèse prébiotique de biomolécules et des différentes sources de la vie sur terre [92]. L'argile sont le matériau de base de nombreux types de céramiques, telles que la porcelaine, des briques, des tuiles et des appareils sanitaires, aussi elle est un des constituants essentiels des matières plastiques, les peintures, le papier, le caoutchouc et les produits cosmétiques. En plus elle est pas polluante et peut être aussi utilisée en tant qu'agent d'éliminateur de polluant [93]. Ainsi que certaines argiles ont un potentiel disperser sous forme de particules unitaires d'une taille nanométrique dans une phase polymère, formant des matériaux nanocomposites ayant des propriétés supérieures est d'une grande importance pour le futur proche [94].

II.3 La structure et les caractéristiques des nanocharges (nanoparticule)

Les nanoparticules (NP) sont des structures composées de quelque centaine à quelque millier d'atomes. De fait leur taille de 1 à 100 nanomètres. Les propriétés physiques et chimiques de ces nano-objets sont différentes de celles des matériaux classiques. Leur espace de développement est fortement étendu et inclut la recherche médicale. On peut différencier deux groupes, le premier groupe sont les NP organiques comme les systèmes micellaires, les NP à base de polymères, les nanotubes de carbone et les fullerènes, pour le deuxième groupe sont les NP inorganiques comme les NP d'oxyde de fer magnétique, les souches Raman, Par-chuto et al [95].

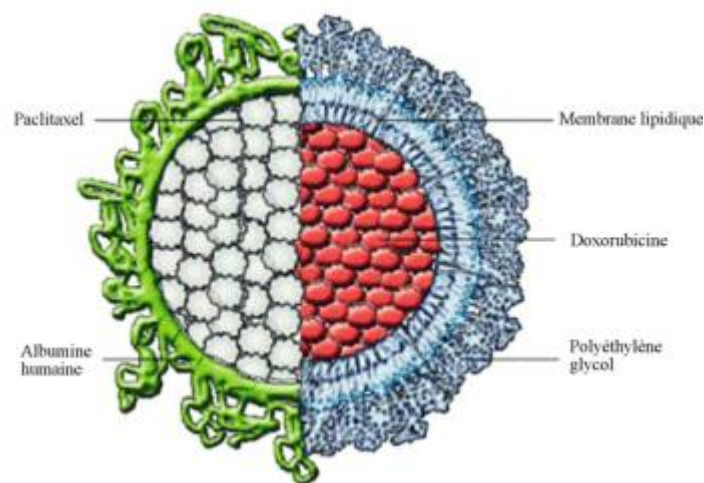


Figure II.4 : La structure des nanoparticules organiques [96].

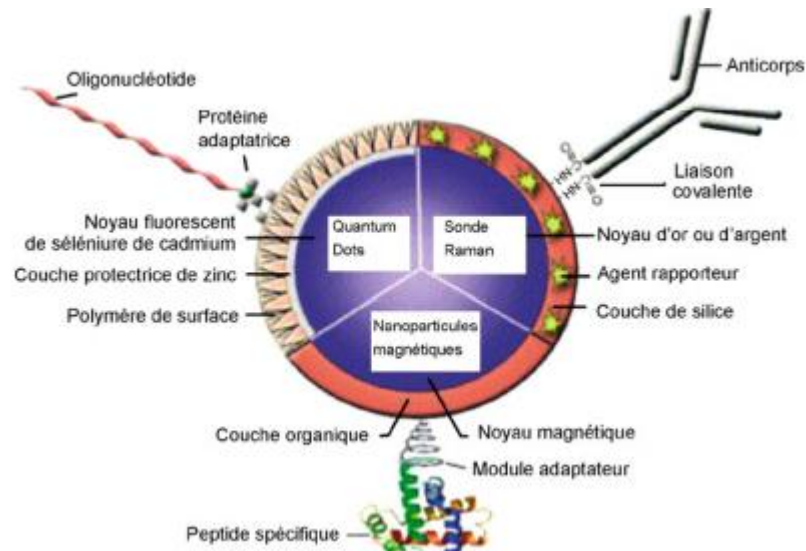


Figure II.5 : La structure nanoparticule inorganique [96].

II.4 La montmorillonite

La montmorillonite c'est des phyllosilicates de type smectite formés des particules dont les unités de base sont des feuillets bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association des couches tétraédriques d'oxygène composées un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre [98].

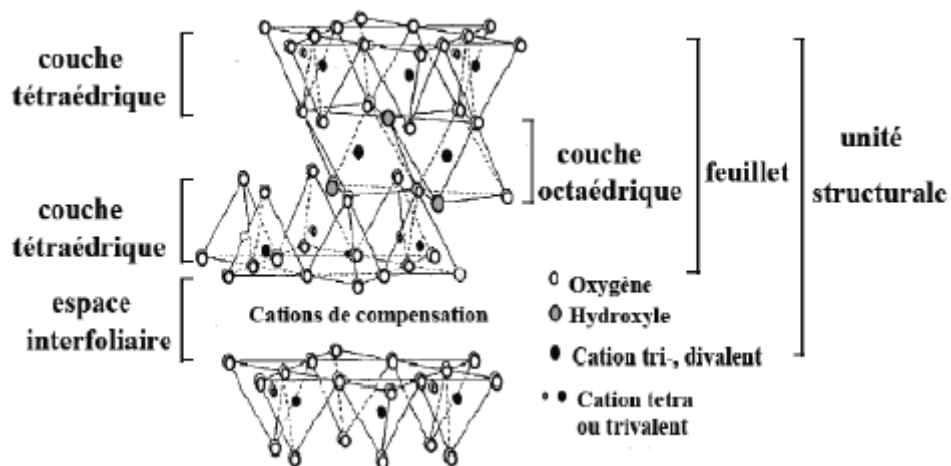


Figure II.6: La structure de la montmorillonite [97].

II.5 Modification de montmorillonite

Il existe différentes méthodes pour la modification organophile de la montmorillonite, nous exposerons quelques-unes.

- **Echange cationique**

La méthode de modification de surface de la montmorillonite par échange cationique consiste à remplacer les cations compensateurs plus souvent des (Na^+) situés entre les feuillets de la montmorillonite par des cations organiques porteurs d'une ou de plusieurs chaînes alkyles hydrophobes (ammoniums quaternaires) [99]. Cet échange se fait en milieu aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkyles ammoniums au sein des galeries interfoliaires [100].

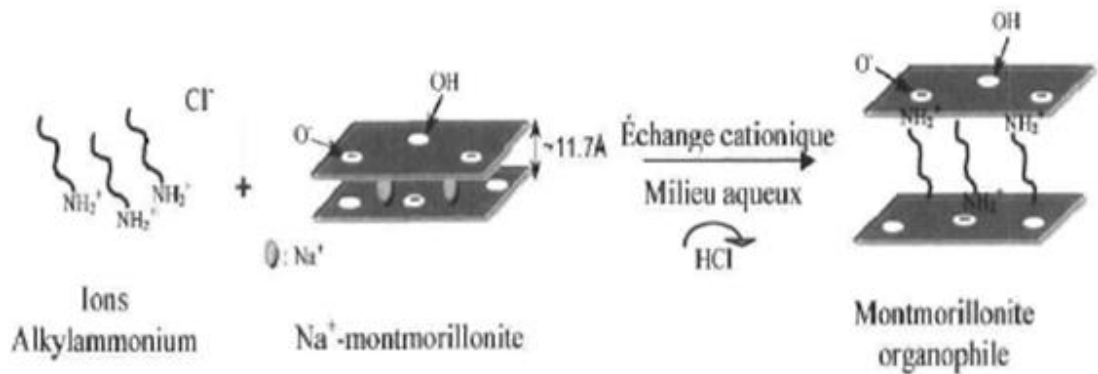


Figure II.7 : Schéma représentatif du processus d'échange cationique entre les cations alcalins (Na^+ et les ions alkylammonium) [101].

II.6 Nanocomposites polymères/fibres naturelles/argiles

II.6.1 procédés d'élaborations des nanocomposites

Les propriétés des nanocomposites dépendront du procédé de mise en œuvre utilisé. Plusieurs stratégies d'élaboration de ces matériaux peuvent être utilisées, les trois modes de mise en œuvre les plus communes sont : la polymérisation in situ, la voie solvant et la voie fondue.

II.6.1.1 La polymérisation in situ

Le monomère liquide ou en solution migre vers la « *gallery* » entre les couches de silicate, la réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou

utilisant un initiateur intercale également entre les couches. Harrane et al. Ont réussi à intercalé le poly-caprolactone dans maghnite, argile de type montmorillonite, organophile par polymérisation in situ de ϵ -caprolactame (monomère du nylon-6) et ont obtenu un nanocomposite exfolié [102,103, 104]. et les avantages de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir un bon état de dispersion notamment grâce au fait que les charges sont introduites dans le monomère fondu qui a une faible viscosité, aussi cette méthode ne nécessite pas l'utilisation de solvant qui sont, rappelons-le, couteux et difficiles à éliminer [105].

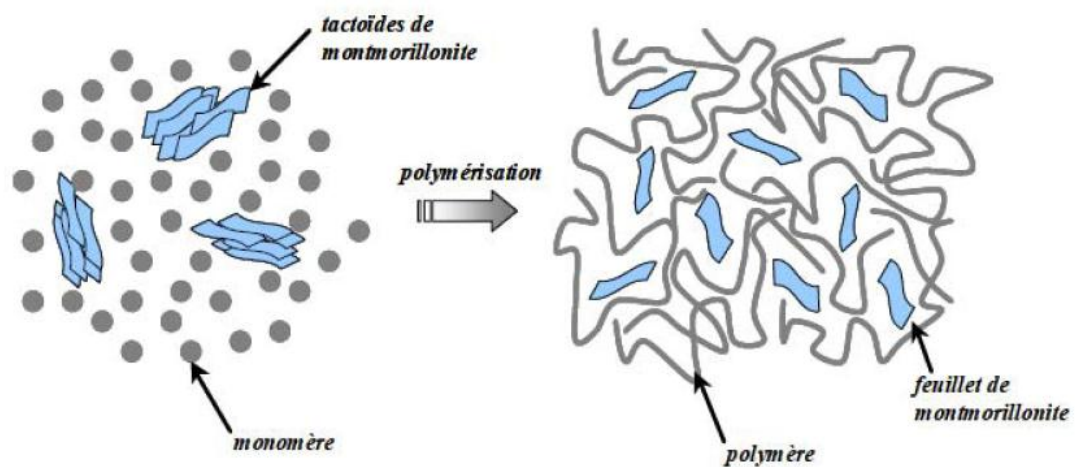


Figure II.8 : Nanocomposites produit par polymérisation d'un monomère in-situ [106].

II.6.1.2 La voie fondue

Cette méthode consiste à mélanger directement les argiles dans un polymère à l'état fondu. Les déformations appliquées par la matrice fondue sur les argiles se font essentiellement par cisaillement. Les phénomènes d'interaction et d'exfoliation de l'argile sont à priori le résultat d'une combinaison de deux processus physique : d'une part, la diffusion des chaînes polymère dans l'espace interfoliaires et l'application des contraintes de cisaillement, qui dépendent de la viscosité de la matrice ainsi que de taux de cisaillement, d'autre part [106]. On peut citer deux procédés de mise en forme deux plus connus qui l'extrusion et injection. Ces procédés permettent grâce à des températures et des cisaillements élevés de fondre/plastifier le polymère [107].

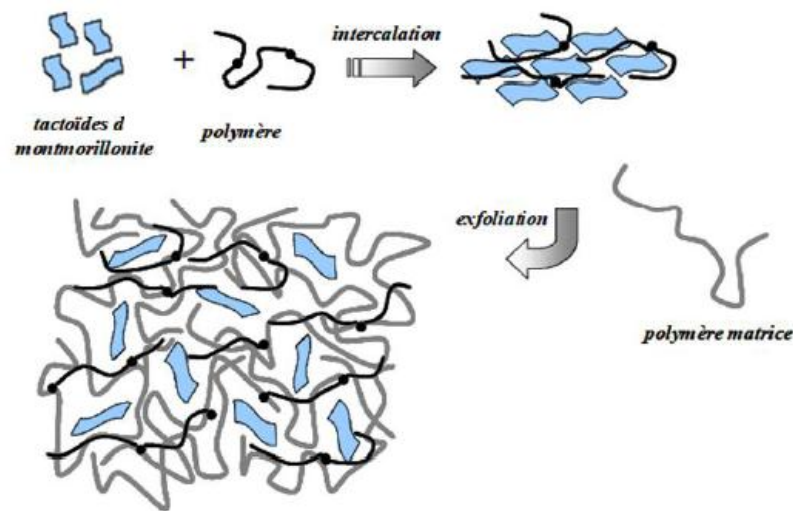


Figure II.9 : Exemple d'élaboration de nanocomposite en voie fondue [108].

II.6.1.3 Voie solvant

L'argile est mélangée à un solvant puis on ajoute ensuite à la solution le polymère qui va s'intercaler entre les lamelles d'argile. Cette méthode est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité [109]. L'inconvénient de cette méthode est l'utilisation de grandes quantités de solvants [106].

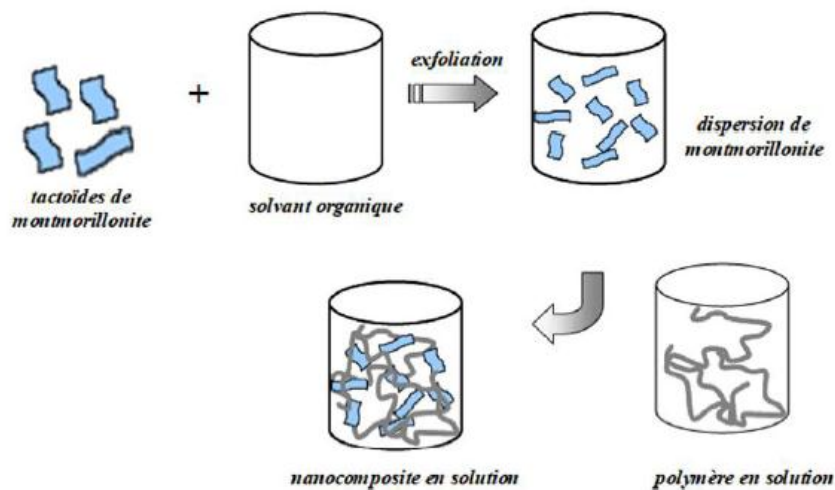


Figure. II.10 : Elaboration d'un nanocomposites en solution [108].

II.6.2 La Morphologie obtenues

L'interaction de charge argileuse dans une matrice polymère engendre différentes morphologie [110]. Celle ce sont liées directement aux voies d'élaboration du

nanocomposites [111] et à la nature de la charge et de la matrice, de la modification organique ou traitement de fonctionnalisation (la nature d'interaction physico chimique) [112]. En fonction de tous ces paramètres peuvent être rencontrés dans la littérature trois types d'organisation.

II.6.2.1 Micro composites traditionnel

La morphologie correspond à une structure d'un polymère charge conventionnel, dans lequel l'argile n'est pas disposée au mieux sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats. Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile, les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des micro composites. [113]

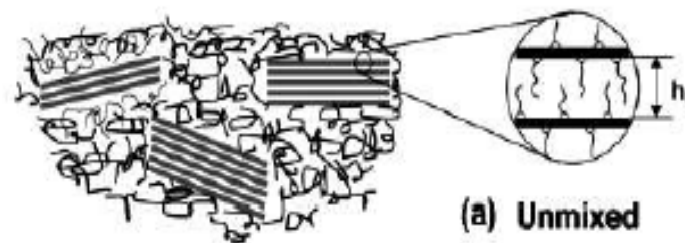


Figure II.11: Description de la principale morphologie des nanocomposites : unmixed. [114]

II.6.2.2 Nanocomposites intercalé

Dans ce système à l'intérieur des galeries la matrice polymère pénètre les chaînes macromoléculaires de la matrice parviennent leur distance inter lamellaire d'origine sans se mélanger à la matrice [114].



Figure. II.12 : Description de la principale morphologie des nanocomposites : intercalé [114].

II.6.2.3 Nanocomposite exfolié

Cette morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et matrice polymère la quasi-totalité de l'interface concernée. Dans ce système les feuillets sont individualisés et orientés aléatoirement dans la matrice [114].



Figure II.13 : Description de principale morphologie des nanocomposites : exfolié [114].

II.6.3 Les propriétés des nanocomposites

II.6.3.1 Propriétés thermique

Les principales améliorations recherchées par l'interaction de silicates lamellaires à des polymères sont l'amélioration de la stabilité thermique et de la tenue au feu. La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydant. De manière général la température de dégradation des polymères est augment après l'interaction de silicates lamellaires exfoliée. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère. [115] L'amélioration de la stabilité thermique de nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de blumstein [116].

II.6.3.2 Propriété barrière

Les nanocharges peuvent également jouer le rôle de barrière à la diffusion de gaz. En effet, la dispersion des nanocharges à l'échelle unitaire augmente la tortuosité du chemin de diffusion des molécules de gaz ou de solvant ont réalisé par yano et al [117,118]. L'interaction de quelque pourcent en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyamide à diminué fortement la perméabilité à l'oxygène, à hydrogène et la vapeur d'eau. [119].

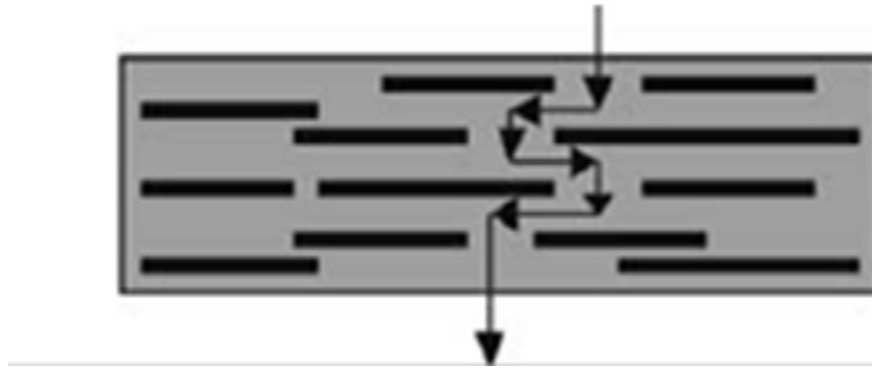


Figure. II.14 : Schéma sur tortuosité au sein d'un nanocomposite à charge lamellaire et du cheminement probable des particules de gaz.

II.6.3.3 Propriété mécanique

Le premier et important objectif de l'application des charges sur le polymère est l'amélioration des propriétés mécaniques et donc les charges sont communément comme agents de renforcement [115].

Le couplage entre la très importante surface offerte par les nanocharges et la matrice polymère facilite le transfert de contrainte jusqu'à la phase renforçant, et permet des améliorations des propriétés de traction ou rigidité (résistance à la déformation élastique) et de dureté ou ténacité (résistance à la propagation de fissures). De plus, une diminution du seuil de percolation est également observée avec l'augmentation du facteur de forme des particules [114].

II.7 Applications des nanocomposites

Les nanocomposites sont utilisés dans plusieurs applications industrielles possibles grâce à leurs performances [120] :

- Industrie automobile : réservoir d'essence, pare-chocs.
- Électricité et électronique : composants électrique, circuits électronique.
- L'emballage alimentaire : bouteilles pour boissons carbonatés.
- La construction de bâtiment.
- Le textile.

Revue bibliographiques

Le renforcement des matériaux polymères par les fibres lignocellulosiques est gouverné entre autre par les paramètres : adhésion fibre/matrice, dispersion de la fibre et l'effet de l'humidité [121].

L'adhésion fibre-matrice joue un rôle très important pour le renforcement des composites à fibres lignocellulosiques. Quand une force est exercée, les contraintes ne sont pas appliquées directement aux fibres mais à la matrice. Pour avoir des composites avec d'excellentes propriétés mécaniques, la contrainte doit être transférée de la matrice aux fibres. Ceci nécessite une bonne interaction entre la fibre et la matrice [122].

Pour mieux illustré ce que nous venons d'écrire, ces quelques résumé de travaux de chercheurs permettrons de mieux éclairés le lecteur.

Naghmouchi et al[123]ont mené une étude sur les matériaux composites renforcé par la farine de bois ou la farine de grignon d'olive comme renfort et polypropylène comme matrice en présence d'un agent de couplage PPgMA ,par le procédé moulage par injection , d'après leurs résultats ils ont constaté que les composites pp /FB et PP/FGO en présence de l'agent de comptabilisant présentent des meilleurs propriétés mécaniques ont réduisaient l' impacts négatifs de l'absorption d'eau. La différence de morphologie des deux charges lignocellulosiques s'est avérée être un facteur clé contrôlant les propriétés des composites et l'évolution de leurs propriétés contre l'absorption d'eau.

Michael et al [124] ont étudié L'importance du type, de la longueur, de l'architecture et des caractéristiques de surface des fibres en ce qui concerne spécifiquement les fibres naturelles en tant que renforts dans une variété des plastiques. En outre, une description approfondie des fibres naturelles elles-mêmes en tant que composites naturels composés de polymères de lignine et d'hémicellulose liant ensemble des chaînes de polymères celluloses renforçantes a été fournie. Pour que les innovations dans les matériaux composites à base de fibres naturelles progressent, une compréhension plus approfondie des polymères naturels impliqués dans la formation des fibres naturelles et de leur capacité à être manipulés par des voies chimiques, physiques ou biologiques est impérative. Certaines réflexions spécifiques qui ont émergé de cette revue incluent comment l'angle de spirale des structures celluloses dans les parois primaires et secondaires varient d'une espèce végétale à l'autre et la façon dont elles se déplacent de manière élastique pendant la déformation au sein de la structure fibreuse,

influençant finalement les performances du composite. Enfin, les concepteurs de composites doivent explorer davantage et continuer à développer des stratégies d'hybridation de fibres pour réduire les variations de propriétés observées avec les composites à base de fibres 100% naturelles et pour améliorer stratégiquement certaines faiblesses des composites à base de fibres naturelles telles que la résistance à la traction.

Manikandan Nair et al [125] ont étudié le comportement thermique et les propriétés mécaniques dynamiques des matériaux composites de polystyrène renforcés par des fibres de sisal (taux de chargement, la modification des fibres par benzoyle, acétylation, et l'ajout de polystyrène-greffé-anhydride maléique). La stabilité thermique des composites de polystyrène renforcés par les fibres de sisal sont plus stables à celle des fibres brutes et de la matrice PS pur. La décomposition thermique des fibres de sisal brute commence à 60°C et la décomposition totale se produit à 366°C, alors la décomposition de PS commence à 288°C et le processus termine à 425°C. Dans le cas des composites avec un taux de renforcement de 20% de fibres de sisal la dégradation commence à une température supérieure de 329°C et la décomposition est presque complète à 447,27°C. La stabilité thermique des composites renforcés par des fibres de sisal traitées est supérieure à celle du composite de fibres non traitée et cela est expliqué par l'amélioration des interactions fibre-matrice après traitement.

Chaoying Wan et al [126] ont étudié Trois types de nanocomposites de chlorure de polyvinyle (PVC) / montmorillonite (MMT) ont été préparés par mélange à l'état fondu de PVC avec Na⁺-MMT et deux MMT organiquement modifiés. La nanostructure et le comportement à la relaxation du PVC / MMT les nanocomposites ont été étudiés par diffraction des rayons X grand angle (WAXD), microscopie électronique à transmission (MET) et analyse thermique mécanique dynamique (DMTA). Il a été constaté qu'une structure partiellement intercalée et désordonnée se formait en PVC / Na⁺-Nanocomposites MMT, alors que des structures partiellement intercalées et partiellement exfoliées coexistaient dans les deux Nanocomposites PVC / MMT organiques. La rigidité et la résistance aux chocs des trois types de nanocomposites étaient améliorés simultanément avec une teneur en MMT de (0,5 à 3%) en poids par rapport à celle du PVC en vrac. Moins de 5% en poids de MMT contenu, les trois types de nanocomposites conservent une bonne clarté optique. De plus, l'ajout de MMT biologique de vrai être maintenue en dessous de 5% en poids afin d'améliorer les propriétés mécaniques et d'améliorer la stabilité de traitement du Nanocomposites PVC / MMT.

Zhenget et al [127], Cette étude vise à évaluer l'influence du temps d'agitation sur l'efficacité de l'exfoliation de l'argile montmorillonite dans les composites PVC, préparée par polymérisation. Le travail a été réalisé en 2 étapes. Au 1er. Étape: tests d'expansion avec Cloisite 30B l'argile en MVC, qui a été utilisée pour évaluer le degré d'expansion en MVC de chacun d'eux à Temps d'agitation différents: 2, 4 et 6 h. Après agitation, chaque système a été maintenu en observation pendant 3 jours pour évaluer l'évolution du volume décanté d'argile dans le réacteur.

2ème. Étape: le Influence du temps d'agitation pour l'exfoliation à l'argile. L'argile Cloisite 30B a été utilisée pour comparer les influences du temps d'agitation pour l'exfoliation et caractérisé par diffraction des rayons X (XRD).

L'étude fait par Alhuthali et al [128] sur la fabrication d'ester vinylique, éco-composites et d'éco-nanocomposites et caractérise ces échantillon en termes d'absorption d'eau, de résistance, de ténacité et de propriétés thermique, ensuite le gain de poids et FTIR l'analyse spectrale a indiqué qu'une addition de 5% de nanocargile a donné une réaction favorable de l'absorption d'eau comportement des échantillons. Adhésion fibre-matrice renforcé par addition de nanoclay conduisant à une amélioration propriétés de résistance des éco-nanocomposites. Cependant, les images SEM des surfaces de fracture ont révélé que ajout de nanoclay mécanisme de ténacité limitée de l'extraction de la fibre et du décollement de la fibre conduisant à l'échantillon fragilité, les éco-nanocomposites se sont encore avérés avoir une stabilité thermique et une inflammabilité favorables résultats.

Choi et al [129] ont étudié la microstructure ainsi que les propriétés mécaniques et thermiques des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B à faible teneur en argile (< à 3% en C30B)). En utilisant un mélangeur de type brabender pour préparer par voie fondue ces nanobiocomposites. La DRX et le MET ont clairement confirmé l'obtention d'une structure intercalée. Cette structure a été formée grâce aux fortes interactions des liaisons hydrogène du PHBV avec les groupements hydroxyles de la C30B. Les auteurs ont démontré que la C30B agit comme un agent nucléant, en augmentant le taux de cristallinité. En outre, les thermogrammes DSC ont révélé que la taille des cristallites a été réduite en présence des couches lamellaires de la C30B d'où une diminution de la température de fusion (Tf). L'ATG révélé une augmentation de la température de dégradation, elle est de 10°C pour le nanobiocomposites à 3% en masse de C30B au sein de la matrice PHBV et celles-ci ont agi comme barrière contre la pénétration de l'oxygène et des gaz de combustion. L'analyse des

propriétés mécaniques a montré que les argiles peuvent également agir comme un agent de renforcement efficace. Le module de Young a augmenté de 480 à 790 MPa, ceci est expliqué par la force des liaisons entre le PHBV et C30B.

Zaidi et al [130] ont étudié La dégradation des nanocomposites polylactide (PLA) / Cloisite 30B sous altération naturelle a été étudiée en fonction des charges d'argile (1, 3 et 5% en poids) pendant jusqu'à 130 jours en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), exclusion de taille chromatographie (SEC), mesures de nanoindentation, calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (TGA) et microscopie électronique à balayage (SEM). À des fins de comparaison, le PLA pur a également été pris en compte. Les résultats du FT-IR ont montré que le mécanisme de photo-oxydation du PLA n'était pas modifié en présence de Cloisite 30B, mais que seules les vitesses de dégradation étaient accélérées. De plus, la dégradation photo-oxydante d'échantillons de nanocomposites PLA a conduit à la formation de groupes d'insaturation vinylique, de carbonyles, d'anhydrides et d'hydroperoxydes en raison de l'apparition simultanée de plusieurs mécanismes chimiques. La diminution du poids moléculaire moyen en poids et le poids moléculaire moyen en nombre associés à une polydispersité améliorée des échantillons de nanocomposites ont indiqué que la scission de chaîne était le phénomène le plus important de l'altération naturelle. La dégradation thermique du PLA était plus rapide en présence d'argile. Le module et la dureté mesurés par nanoindentation ont légèrement augmenté avec le temps d'exposition pour les échantillons de nanocomposites PLA et PLA purs; l'augmentation est également fonction de la teneur en argile. Enfin, l'effet des intempéries sur la morphologie des échantillons exposés observé par SEM a révélé que les surfaces fracturées présentaient de nombreux vides et fissures. Ces défauts étaient beaucoup plus prononcés pour les nanocomposites PLA.

D'après Moussa et al [131], les thermoplastiques tels que le polychlorure de vinyle (PVC) peut être renforcés par l'ajoute de phase élastomère Ainsi, le caoutchouc nitrile butadiène (NBR) a été mélangé à l'état fondu avec pvc pour produire pvc trempé (tpvc) en outre, l'intérêt par l'utilisation de fibres autant que charges ont augmenté au cours des dernières années en raison des avantages. Par conséquent, les mélanges obtenus à partir du composé de tpvc, formulé avec un grignon d'olive à base de charge de lignocellulose biologique (op) ont fait l'objet d'une série d'assemblages dans lesquels lignocellulose biologique a été varié de 0 à 30 Pce, la fabriquer de les échantillons ont été inspectés en ce qui concerne leur aptitude au traitement , comportement en flexion , analyse mécanique dynamique, microscopie

électronique à balayage et thermique stabilité, pour examiner la contribution de l'op propriétés de ces mélanges. Des preuves sur la possibilité d'une interaction donneur de protons/accepteur de protons entre les chaînes op et pvc ont été vérifiées à l'aide de spectres infrarouge de telles interactions pourraient être attendues entre l'hydrogène du pvc ou entre les groupes hydroxyle de la lignine et chlore du pvc.

Moussa et al [132] ont étudié le potentiel des biomatériaux respectueux de l'environnement, à savoir la farine de grignon d'olive (FGO) comme une charge de renfort pour composite PVC, ainsi à base de composition non plastifiée du poly(chlorure de vinyle) et de casse d'olive ont été mélangés par un broyeur à deux cylindres à 180°C et 25tr /min, la concentration en écorce d'olive a été progressivement variée de 0 à 20phr. Les échantillons fabriqués ont été inspectés en ce qui concerne leurs propriétés de traction, densité, absorption d'eau, stabilité thermique et résistance au choc. La contrainte au pic augmentant avec la charge de remplissage jusqu'à une certaine charge à la formation de liaison hydrogène en raison d'interactions polaires-polaires prouve la formation de liaison hydrogène entre la matrice polymère et la cosse d'olive. Ils ont été examinés à l'aide de spectres infrarouges à réflectance atténuée (ATR-IR), de telles interactions ont été citées pour justifier l'amélioration des performances des composites aucune entrée de table d'illustration n'a été trouvée. Ils l'ont comparé à la contrepartie non chargée par microscopie électronique à balayage (SEM). L'influence de la cosse d'olive sur la stabilité thermique par calorimètre à balayage différentiel (DSC), ils ont trouvé que l'enthalpie de fusion était améliorée avec une charge OH. La tendance observée était corrélée avec le groupe hydroxyle phénolique de la lignine composant utilisé comme antioxydant.

Kaci et al [133] ont étudié le traitement chimique réalisé sur la farine d'écorce d'olive (FGO) par l'anhydride maléique pour estérifier les groupes hydroxyle libre, aussi que l'application d'un copolymère éthylène acrylate de butyle, méthacrylate de glycidyle (EBAGMA) terpolymère comme un agent de compatibilité augmente la dispersion des particules de charge dans la matrice de polyéthylène basse densité (LDPE) et produit une absorption d'eau inférieure par rapport aux fibres non traitées. Les composites renforcés par des fibres traitées montrent également une petite amélioration dans l'allongement à la rupture et l'élasticité limite avec une grande diminution du module de traction ce qui évoque une augmentation de la ductilité. L'utilisation de terpolymère EBAGMA comme compatibilité produit une très bonne amélioration des propriétés des composites LDPE/FGO par rapport à ceux traités avec l'anhydride maléique.

Tserki et al [134] ils ont étudié l'impact du traitement par propénoïque des farines de déchets de papiers et l'anhydride acétique, du bios d'épices et du grignon d'olive sur la stabilité thermique, la teneur en humidité à l'équilibre, la cristallinité. La modification chimique s'est examinée grâce à l'IRTF (infrarouge à transformée de fourier), et a couse de la teneur en lignine/ hémicellulose relativement augmente de farine du grignon d'olive, l'estérification est plus prononce que pour la farine du bois de l'épicéa et encours plus relativement à la farine des dèches de papier aussi un temps maximal de 2 heure et une température de 120C° sont choisie comme paramètre réactionnelle. En fonction de taux d'estérification le teneur en humidité relative diminue et la propylation. Concernant la stabilité thermique, les farines non traitées sont plus stable thermiquement que les farine modifiées résultat similaire avec ceux trouvés par d'autres auteurs [135,136,137 et,138] dans le cas d'estérification des fibres de paille de colza ,du bagasse et de la sciure de bois dur avec l'anhydride maléique, succinique respectivement et diffèrent anhydride (maléique , succinique phtalique /respectivement).

III. Matériaux et techniques de caractérisation

III.1 Matériaux

III.1.1 Polychlorure de vinyle (PVC)

Dans le présent travail, le PVC de type SE-1200 est utilisé comme matrice pour l'élaboration des composites, le tableau III.1 résume les principales caractérisations du PVC.

Tableau III.1 : Caractéristiques du PVC.

Propriétés	Valeurs	Normes
Viscosity	0,99-1.030	ASTMD 1243
Density	0,481-0,561	ASTMD 1885
K-Wert	70,2-72	DIN 53726

La résine utilisée pour l'élaboration des composites est préparée à partir du PVC plastifié par l'addition de 30% de di-2-éthylhexylphtalate (DOP (dioctylphtalate)), stabilisé par 4% de Ca/Zn et lubrifié par 0,5% d'acide stéarique.

III.1.2 Nanorenfort

La Cloisite 30B (C30B) commercialisée par la société Southern Clay Product (USA) a été employée comme Nanorenfort. La Cloisite 30B est une montmorillonite naturelle, organiquement modifiée par des ions ammonium quaternaire dont la formule chimique est présentée en figure III.1.

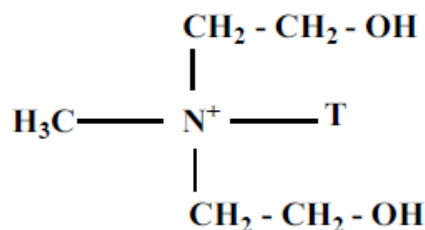


Figure III.1 : Organomodifiant de la C30B.

Où: T est une chaîne carbonée dite Tallow (T = 65% C₁₈H₃₇, 30% C₁₆H₃₃, 5% C₁₄H₂₉).

Les principales caractéristiques de la C30B sont illustrées dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Caractéristiques de la Cloisite 30B.

Caractéristiques	Cloisite 30B (C30B)
Capacité d'Échange Cationique (C.E.C)	90 meq/100 g
Distance interfoliaire (A°)	18,5
Facteur de forme	600-1000
Densité	1,98
Surface spécifique (m ² /g)	700–800
Taux d'humidité (%)	< 2

III.1.3 Farine de grignon d'olive (FGO)

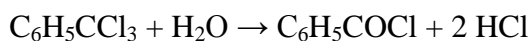
Le grignon d'olive brut a été récupéré au niveau d'une huilerie dans la région de sidi aich(Bejaia), ce grignon a subi plusieurs prés traitements :

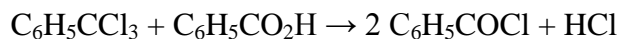
- Lavage avec de l'eau froide afin d'éliminer les impuretés solubles dans l'eau froide.
- Lavage avec de l'eau chaude pour éliminer les impuretés insolubles dans l'eau froide.
- Séchage à l'air libre pendant 48 heures.
- Broyage à l'aide d'un broyeur.
- Le tamisage avec une tamiseuse automatique.

III.1.4 Réactifs

Les réactifs utilisés pour benzoylation de la farine de grignon d'olive sont l'hydroxyde de sodium et Le chlorure de benzoyle qui sont fourni par BIOCHEN CHERMOPHARMA.

Le chlorure de benzoyle, aussi appelé chlorure de benzène carbonyle, est le chlorure de l'acide benzoïque et a pour formule semi-développée C₇H₅COCl. Il est produit du trichlorotoluène (phénylchloroforme) en utilisant soit de l'eau, soit de l'acide benzoïque.





Sa structure chimique est représentée sur le schéma III.2.

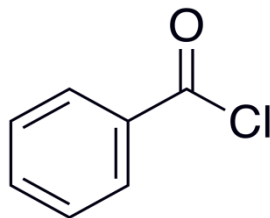


Figure III.2: Structure chimique de chlorure de benzoyle.

Les principales caractéristiques sont illustrées dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Caractéristiques de chlorure de benzoyle.

Caractéristiques	Valeurs
Formule chimique	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}$
Masse moléculaire	140,56 g/mol
Masse volumique	$1,21 \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Température d'ébullition	198°C

III.2 Modification chimique de la farine de grignon d'olive par benzoylation

Cette modification a été effectuée selon le protocole expérimental suivant : 35g de farine de grignon d'olive ont été trempées dans une solution de NaOH à 18% pendant 30 min, suivi d'une filtration et lavage avec l'eau, les fibres traitées ont été ensuite mises en suspension dans une solution de NaOH à 10% avec 50 ml de chlorure de benzoyle sous agitation pendant 15 min ; le contenu est maintenu à température ambiante durant 15min, ensuite le mélange a été filtré, lavé par l'eau distillée, séché à température ambiante, les fibres isolées ont été ensuite trempées dans l'éthanol pendant 1h pour éliminer l'excès de chlorure de benzoyle et enfin le mélange a été filtré, lavé par l'eau et séchées dans une étuve à 60°C pendant 24h [139].

III.3 Préparation des composites et nano composites

La préparation des composites et nanocomposites se fait en introduisant le PVC compound (PVC plastifié par l'addition de 30% de DOP (dioctylphtalate), stabilisé par 4% Ca/Zn et lubrifié par 0,5% d'acide stéarique.) La farine de grignon d'olive non traitée et traité et la C30B dans une mini-extrudeuse Co-rotative, bis-vis (micro 15 cc twinscrewcompounder) selon le tableau III.4. Le profil de température est fixé à 180°C avec une vitesse de rotation des vis de 50 tours par minutes et un temps de séjour dans le cylindre de 5 minutes. Le jonc est récupéré en sortie de la filière par un piston, ensuite à l'aide d'une presse à injection le mélange fondu est transformé à des haltères à l'aide d'une presse à injection. La température et la pression d'injection ont été fixées à 180 °C et 7 bars respectivement et la température du moule a été de 40 °C.

Tableau III.4: Composition massique des différentes formulations

	PVC compound(%)	FGONT(%)	FGOT (%)	C30B
PVC V	100	0	0	0
F20NT	80	20	0	0
FGOT	80	0	20	0
PVC/PVCC30B	99	0	0	1
PVC/F20NT/C30B	79	20	0	1
PVC/F20T/C30B	79	0	20	1

II.4 Techniques de caractérisation

II .4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Analyse IRTF est utilisé dans le but de confirmer la réaction de benzylation du FGO traité par le chlorure de benzoyle. Les spectres IR du FGO traité et non traité ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de modèle SHIMADZU FTIR-8400S, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm⁻¹, dans la région 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹.

II.4.2 Test de traction

Le test de traction nous permet de déterminer le comportement d'un matériau sous l'effet d'une contrainte ainsi que sa nature (rigide ou souple). Les essais de traction des composites PVC/FGO ont été réalisés sur une machine de traction de type MTS synergie RT1000 à température ambiante (23°C) et une vitesse de déplacement de 2mm/min. Dans cet article, les résultats présentés sont la moyenne de cinq essais pour chaque échantillon.

II.4.3 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type Mettler, constitué d'un ATG/DTG/ATD couplé et piloté par un micro-ordinateur, il est composé d'une nacelle à échantillon de 10 à 30 mg, la nacelle est introduite dans un four dans un milieu inerte d'azote avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn dans un intervalle allant de 20°C à 700°C.

II.4.4 Test d'absorption d'eau

Le test d'absorption d'eau est réalisé selon la norme ASTM-7031-04, le procédé consiste à immerger les éprouvettes dans un bécher d'eau distillée à une température ambiante avec une agitation, la pesée des échantillons se fait chaque 24h, jusqu'à stabilisation de leur masse. La variation de masse est donnée par la formule suivante :

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

Avec :

m_0 : La masse des échantillons avant immersion.

m : La masse des échantillons après immersion.

VI. Résultats et discussions

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de notre travail avec le système constitué du PVC comme une matrice, la farine de grignon d'olive comme une charge et la Cloisite 30B comme un nano charge. Les composites et nanocomposites élaborées ont été caractérisé par différentes méthodes telle que :

IV.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

Les thermogrammes ATG de PVC et des composites PVC / farine du grignon d'olive traitée et non traitée sont représentés sur la figure suivant IVI.1.

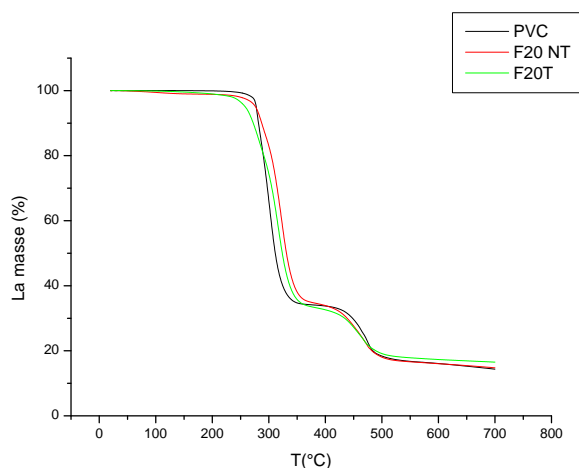


Figure IV.1 : Thermogrammes ATG du PVC, F20NT, F20T.

Le comportement thermique de polychlorure de vinyle est illustré dans la figure IV.1 le thermogramme (ATG) a permis de déterminer la température de début de décomposition. La première étape de décomposition, commence à environ 290°C et se termine autour de 350°C. Pendant cette première étape de décomposition, la perte de masse est de 65%, cette dernière est due au phénomène de deshydrochloruration. Sous l'effet de la température, les radicaux de chlore résultant de la scission des liaisons labiles C-Cl enlèvent un radical d'hydrogène des groupes C-H adjacent pour former une liaison covalente H-Cl. Ce mécanisme chimique induit les liaisons doubles le long de la chaîne polymère et provoque la formation des liaisons conjuguées. Comme on peut associer à ce phénomène de deshydrochloruration la migration du plastifiant et le dégagement de HCl. Entre 350°C et 460°C le PVC devient plus stable thermiquement et aucune perte de masse n'est enregistrée. En effet, après dégagement de

HCl, un nouveau polymère, le polyène est formé. Ce polymère est plus stable que le PVC [140].

Un deuxième stade de décomposition de 470°C à 530°C beaucoup plus court que le premier, est attribué au craquage (rupture des liaisons C-C) thermique du poly acétylène [141].

Dans le cas des composites F20NT et F20T, d'après la figure IV.1 On observe clairement que le profil de dégradation thermique de la farine de grignon d'olive traitée est similaire à celui de la farine du grignon d'olive non traitée. On remarque 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 250 °C et 350°C, elle correspond à la décomposition de l'hémicellulose et de la cellulose. Les hémicelluloses sont moins stables thermiquement que la cellulose, généralement elles se dégradent à des températures comprises entre 200 °C et 260 °C.

Une deuxième perte de masse est enregistrée aux environ de 350°C, qui correspond à la décomposition de la lignine [142].

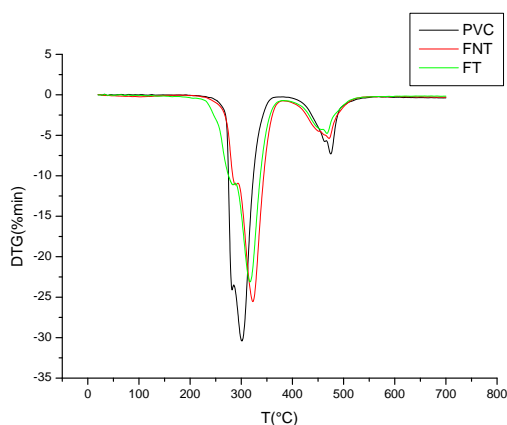


Figure IV.2 : Thermogrammes DTG du PVC, F20NT, F20T.

Cependant, en analysant les thermogrammes de DTG représentée en figure IV.2, on constate que les vitesses maximales enregistrées pendant la première phase de dégradation sont : 23 et 25,1 (%/min) pour les formulations FT et FNT respectivement, correspondant à des températures de dégradations maximales de 310°C et 325°C qui sont nettement supérieures à la température maximale du PVC qui est de 300°C avec une vitesse de 30,50% /min. En

dehors de la température de début de décomposition (T_d), les autres paramètres thermiques montrent clairement que la charge lignocellulosique retarde de manière significative la décomposition du polychlorure de vinyle. Autrement dit, elle joue un rôle d'inhibiteur de la dégradation thermique [143].

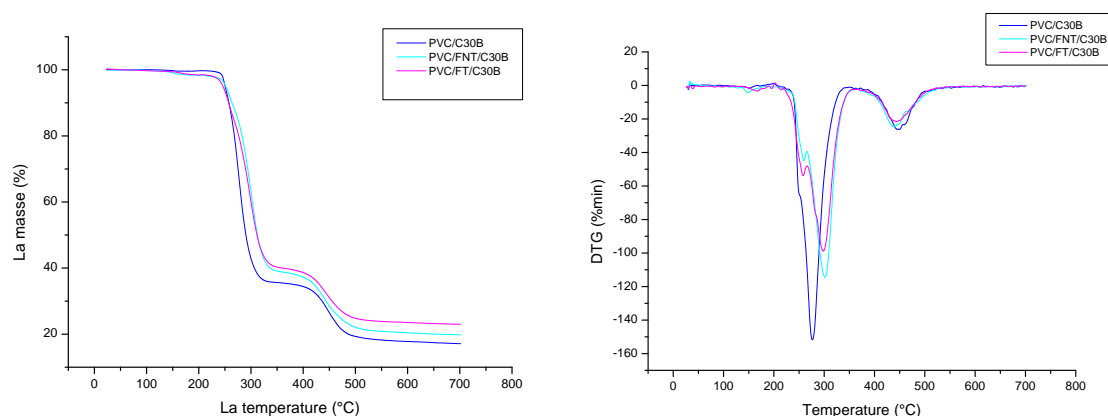


Figure IV.3 : Thermogrammes ATG/DTG des composites PVC/C30B, PVC/FNT/C30B et PVC/FT/C30B.

Les thermogrammes ATG/DTG du PVC/C30B, PVC/FNT/C30B, ainsi que PVC/FT/C30B présentent dans la figure IV.3, nous permis de déduire leurs températures de début de dégradation qui sont respectivement de 248, 256, 240°C. L'incorporation de la C30B dans la matrice PVC, PVC/FNT et PVC/FT a provoqué une diminution de la température de début de décomposition et un déplacement du pic correspondant à la température à la vitesse maximale vers les basses températures. Cette température passe de 270 °C pour PVC/ C30B à 300 °C pour PVC/FNT/C30B à 295°C pour PVC/FT/C30B Cela est dû à la présence d'alkyl ammonium contenu dans la Cloisite 30B et au fait que l'argile agit en tant que catalyseur de la dégradation de la matrice PVC [144, 145]. L'augmentation de la stabilité thermique pour les mélanges PVC/C30B, PVC/FNT/C30B et PVC/FT/C30B est dû à la bonne dispersion de la charge dans la matrice PVC et à la présence de la C30B qui améliore la stabilité thermique.

L'amélioration de la stabilité thermique indique que les plaquettes d'argiles jouent un rôle isolant et barrière réduisant ainsi la diffusion des produits volatiles lors de la dégradation des nanocomposites.

IV.2. Analyse de la structure chimique par IR-TF

Afin de déterminer les groupements caractéristiques existants dans les charges et la matrice utilisée dans cette étude, une analyse par spectroscopie IRTF est réalisée.

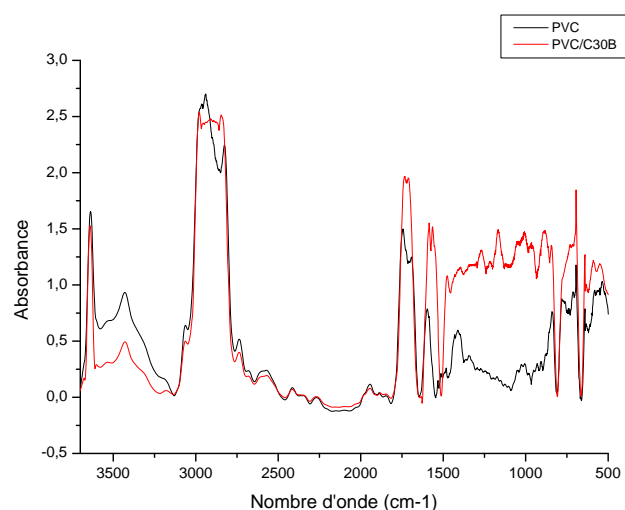


Figure IV.4 : Spectre IRTF de PVC et PVC/C30B.

Les bandes caractéristiques du PVC peuvent apparaître dans trois régions, on cite notamment :

- La première bande de vibration caractéristique de C-Cl dans la gamme de 600 à 800 cm^{-1} qui se traduit par un pic à 700 cm^{-1} .
- La deuxième région est celle de C-C dans la gamme de 900 à 1200 cm^{-1} .
- Dans la région 2870-3000 cm^{-1} , on trouve deux bandes d'adsorptions à 2870 cm^{-1} et 2970 cm^{-1} traduisant les vibrations d'élongation des liaisons C-H dans CH_2 .

On remarque aussi la présence d'un pic localisé à 1450 cm^{-1} caractéristique des vibrations de déformation des liaisons C-H. La figure IV.4 montre aussi une bande caractéristique des groupements hydroxyles situé dans la gamme 3200-3600 cm^{-1} , qui se traduit par un pic à 3450 cm^{-1} qui est due probablement à l'humidité présente dans le PVC.

La différence entre les spectres du PVC et les spectres des composites est régit par l'apparition d'une nouvelle bande large dans la gamme 3200-3600 cm^{-1} caractéristique des groupements O-H due à l'ajout de la nanocharges C30B, dont la structure moléculaire contient des groupements hydroxyles [146] et un pic de faible intensité situé à 1200 cm^{-1} et un autre très intense à 1050 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations de déformation et d'élongation des groupements Si-O. Deux bandes étroites situées à 750 et 625 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons O-Al et O-Mg [147].

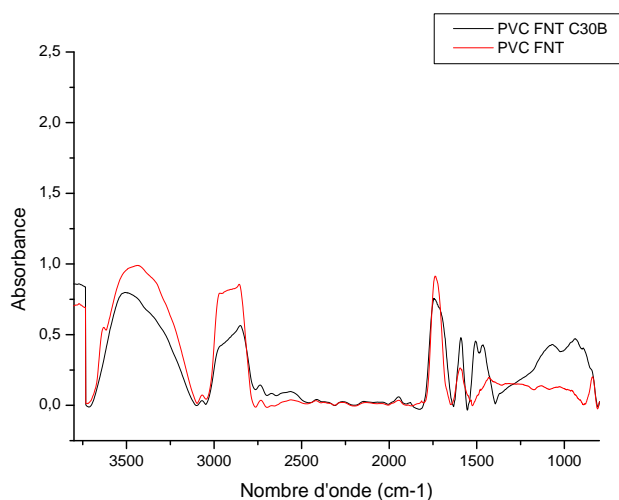


Figure IV.5 : Spectre IRTF du mélange PVC/FNT/C30B, PVC/FNT.

La lecture des spectres de PVC/FNT/C30B et PVC/FNT montre les bandes d'absorptions dans l'intervalle de la longueur d'onde 3800 -800 cm^{-1} :

- Une bande d'absorption à 3450 cm^{-1} large et intense correspond à vibration d'élongation des groupements -OH des celluloses et des lignines.
- Une bande d'absorption à 2760 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-H du groupe CH_2
- Un pic de faible intensité situé à 1700 cm^{-1} attribué à la vibration de déformation OH de l'eau présente dans l'argile.
- Une bande d'absorption à 1580 cm^{-1} correspond vibration du cycle aromatique.

- Une bande d'absorption à 1500 cm^{-1} , vibration d'élongation de liaison C=C du groupement vinylique.
- Une bande d'absorption à 1450 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation asymétrique des liaisons C-H du cycle aromatique.
- Une bande d'absorption à 1180 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation antisymétrique des liaisons C-O-C de la cellulose et de l'hémicellulose.
- Une bande d'absorption à 900 cm^{-1} vibrations de déformation de liaison C-Cl.

IV.3 Test de traction

IV.3.1 Contrainte à la rupture

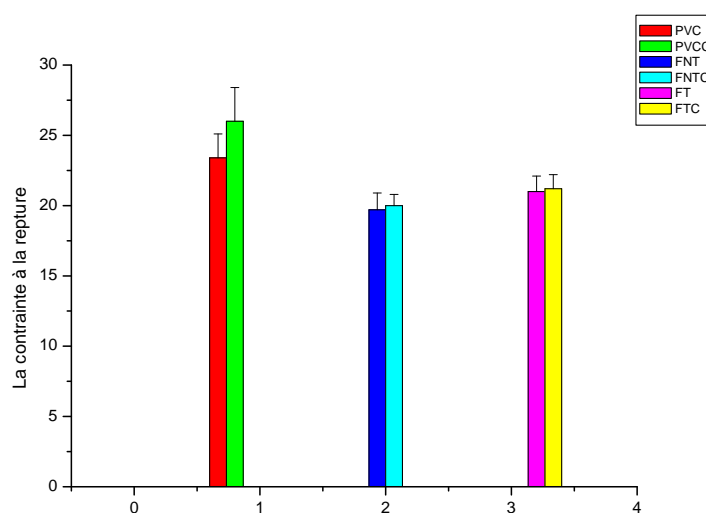


Figure IV.6 : La variation de la contrainte à la rupture des composites PVC/PVCC, FNT/FNTC et FT/FTC.

La figure IV.6 illustre l'évolution de la contrainte à la rupture des composites PVC/PVCC, FNT/FNTC et FT/FTC. L'ajout de la Cloisite 30B aux composites PVC, FNT, FT a apporté une certaine amélioration de la contrainte à la rupture. D'après les histogrammes, on enregistre une augmentation de la contrainte à la rupture de 26 MPa pour la formulation PVCC par rapport à PVC, une légère augmentation de l'ordre de 21 MPa pour la formulation FNTC par rapport à FNT et une légère augmentation de la contrainte à la rupture aussi de 22 MPa pour la formulation FTC par rapport à FT. Cette amélioration est due à la bonne dispersion de la C30B ainsi que les fortes interactions interfaciale entre l'argile et les constituants des composites [148]. Des résultats similaires ont été trouvés par Sreekumar et al[149] ; ils ont enregistré une augmentation de la contrainte à la rupture de l'ordre de 36%

pour le polyester chargé de 40% en fibres de sisal mercerisées par rapport aux composites non traités.

IV.3.2 Module d'Young

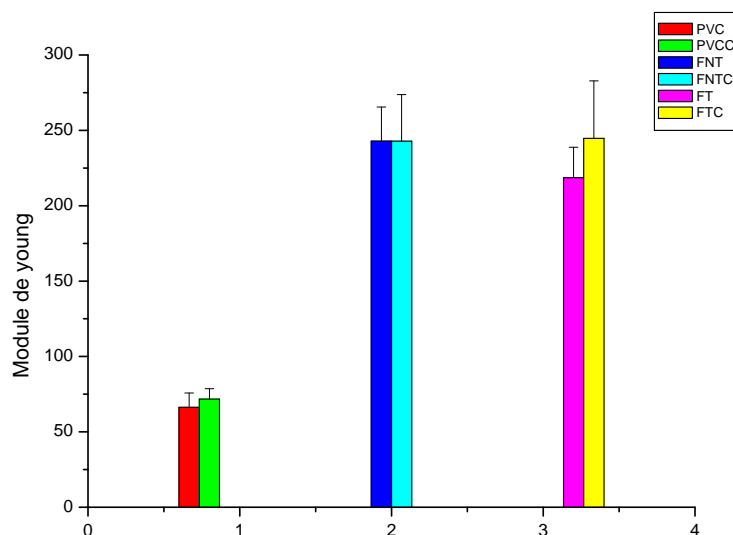


Figure IV.7 : La variation du module d'Young des composites PVC/PVCC, FNT/FNTC et FT/FTC.

La figure IV.7 présente l'évolution du module d'Young des composites en présence de Cloisite 30B. Les résultats montrent clairement que l'incorporation de la Cloisite 30B dans le PVC, FNT et FT permet l'obtention des composites avec un module d'Young plus élevé. On enregistre une certaine élévation du module de 72 MPa pour la formulation PVCC, 245MPa pour FNTC et 248 Mpa pour FTC. Cela peut être attribuée à l'augmentation de la rigidité des composites et réduit leur élasticité. Cette augmentation du module est probablement due à la bonne dispersion nanocharge donnant une forte interaction entre la matrice PVC et les nanocharges. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Islam et al [150] qui ont enregistré une augmentation du module d'Young de 0,8 GPa pour le PP vierge à 2,8 GPa pour le PP chargé de 20% en fibres de noix de coco non traitées. Spoljaric et al [151] ont enregistré un passage du module d'Young de 1,01 GPa à 1,31 GPa après introduction de 10% de la cellulose microcristalline dans la matrice PP.

IV.3.3 Allongement à la rupture

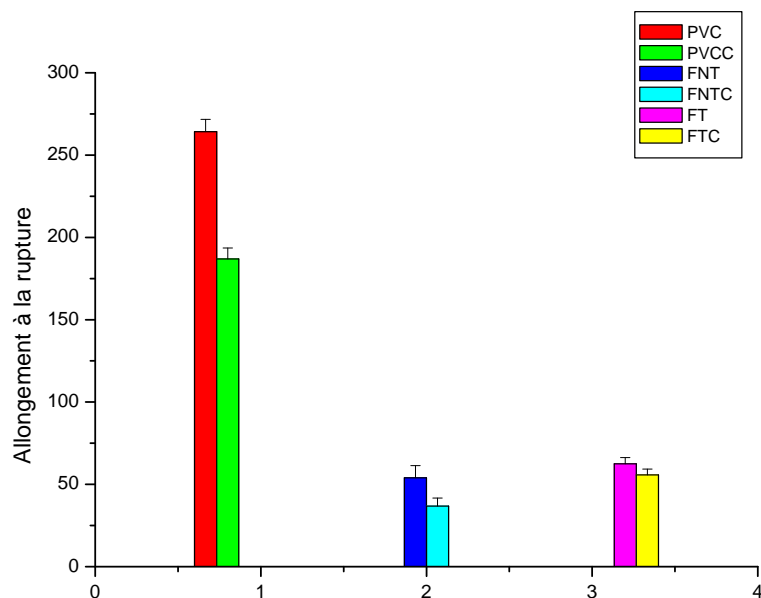


Figure IV.8 : La variation de l'allongement à la rupture des composites PVC/PVCC, FNT/FNTC et FT/FTC.

On remarque d'après la figure IV.8 que l'ajout de la Cloisite 30B dans la matrice PVC et dans la farine traitée et non traitée induit une diminution de l'allongement à la rupture pour l'ensemble des échantillons nanocomposites. Donc l'augmentation de la rigidité et la mobilisation des chaînes du PVC provoque une restriction de l'allongement à la rupture des nanocomposites PVC/C30B. Beaucoup de recherches ont abouti aux mêmes constatations. Kemal et al [152] ont mené une étude sur les nanocomposites à base du PVC et ils ont constaté que l'incorporation de la nanocharges dans la matrice conduit à une élévation du module d'Young et un abaissement de l'allongement à la rupture. Mohan et al [153] ont préparé des nanocomposites en utilisant l'argile, les fibres de sisal et la résine époxyde. Avec l'addition de 5% d'argile, une amélioration du module d'environ 47% est obtenue.

Pour finir, l'allongement à la rupture tend à diminuer pour ce type de matériaux quand l'interaction entre le polymère et la nanocharges devient plus forte et s'accompagne d'une faible mobilité des chaînes macromoléculaires.

IV.4 Absorption d'eau

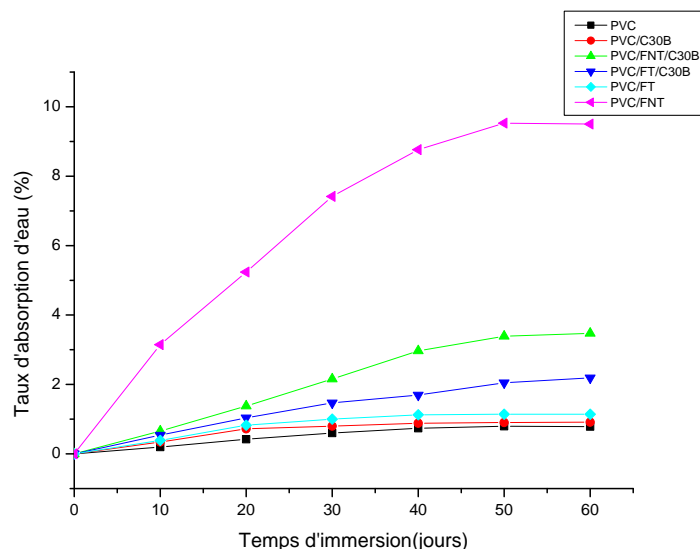


Figure IV.9 : Évolution du taux d'absorption d'eau des différents composites en fonction du temps.

La figure IV.9 montre que le taux d'absorption d'eau augmente avec l'augmentation du temps d'immersion pour tous les composites jusqu'à saturation à environ 60 jours. Comme la matrice PVC montre clairement que le taux d'absorption d'eau ne dépasse pas 0.5 % quel que soit le temps d'immersion car n'absorbent pas l'eau en raison de leur nature hydrophobe [154].

La courbe de composite PVC/FNT montre un taux d'absorption très élevé par rapport au PVC vierge à cause de l'augmentation du caractère hydrophile qui est due à la présence des groupements hydroxyles de la FNT. Ces derniers forment avec les molécules d'eau des liaisons hydrogènes, donc l'augmentation de taux de la farine engendre, une augmentation de la concentration en OH et par conséquent le taux d'absorption devient plus important [155,156]. Des résultats similaires ont été trouvés par Shakeri et al [157], généralement l'absorption d'eau croît avec le temps d'immersion jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. Quand la teneur de la fibre augmente, le nombre de groupe OH libre de la cellulose croît, d'où l'augmentation d'absorption d'eau. Ces groupes OH libres se mettent en contact avec l'eau et forment des liaisons hydrogènes ce qui cause un gain de masse dans les composites. L'incorporation de la Cloisite 30B dans la matrice PVC a provoqué une légère augmentation

du taux d'absorption d'eau. Cela est dû à la présence des groupements hydroxyles dans la structure de l'argile [158, 159]. Par contre l'introduction de la Cloisite 30B dans les composites PVC/FNT a diminué le taux d'absorption d'eau. Cette amélioration de la résistance à l'absorption d'eau peut être expliquée par la formation des liaisons entre les groupements hydroxyles de la FNT et ceux de la C30B [158, 159]. Les composites traités PVC /FT dévoilent une absorption d'eau réduite comparé aux composites PVC/FT/C30B, PVC/FNT/C30B, PVC/FNT. Ceci peut être attribué à la diminution du nombre des groupements hydroxyles présents dans le grignon d'olive après le traitement par benzylation [160]. Les composites traités PVC/FT/C30B présentent un taux d'absorption d'eau réduit comparé aux composites non traités (PVC/FNT, PVC/FNT/C30B).

Conclusion

Le présent travail a eu pour objectif d'étudier la valorisation d'un déchet organique qui est le grignon d'olive par l'incorporation dans une matrice thermoplastique qui est le Polychlorure de Vinyle (PVC) et la Cloisite 30 B comme une nanocharges. Pour améliorer les propriétés structurales, mécaniques, thermiques entre le polychlorure de vinyle et la farine de Grignon d'olive et la Cloisite 30 B.

En effet, nous avons constaté que :

- L'analyse thermogravimétrique (ATG), montre clairement que la charge lignocellulosique retarde d'une manière significative la décomposition du polychlorure de vinyle. Autrement dit, elle joue un rôle d'inhibiteur de la dégradation thermique. De même Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) montrent aussi une nette amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites en comparons avec le PVC vierge.
- L'analyse par spectroscopie IRTF a permis de mettre en évidence les différents groupements fonctionnels présents dans le spectre du PVC avant est après l'ajout de la charge farine de grignon d'olive et la nanocharge Cloisite 30B. Le suivi des changements structuraux qui se sont traduits par l'apparition et/ou la disparition de certaines bandes d'absorption, ainsi que la diminution de l'intensité de certains pics, a permis de révéler la présence d'interactions entre le polymère et la nanocharge.
- Les propriétés mécaniques ont été améliorées (module d'Young, la contrainte à la rupture) qui est enregistrée avec l'ajout de la nanocharge dans la matrice PVC et dans la charge FGO traité et non traité. On enregistre la diminution de l'allongement à la rupture avec l'ajout de la Cloisite 30 B.
- Le taux d'absorption d'eau des composites augmente avec le temps d'immersion et en présence de FGO, cette augmentation est due à la richesse de la fibre naturel de groupement hydroxyle O-H qui sont des liaisons hydrophile qui favorise l'absorption. Cependant, L'ajout de C30B fait augmenter le taux d'absorption en raison de son caractère hydrophile.

Références bibliographiques

[1] **C. Ihemochene**, « Étude de la Durabilité des Matériaux Composites Polyéthylène Haute Densité / Farine de Grignons d'Olive », Thèse de doctorat, Université de Bejaia, (2013).

[2] **J.A. Manson, P.E. Bourban, L. Carlsson, J.P. Mercier** , « Traité des Matériaux : Matériaux composites à matrice organique, Constituants, procédés, propriétés », Presses polytechniques et universitaires romandes, École polytechnique fédérale de Lausanne, (2004).

[3] **H. Ku, H. Wang, N. Pattarachaiyakoop, M. Trada** , « A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites », Composites Part : B, 42, 856-873, (2011).

[4] **D. N. Saheb, J. P. Jog**, « Natural fiber polymer » composites: A review, Advances in Polymer Technology, 18, 351–363, (1999).

[5] **C. Baley**, « Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites », Techniques de l'Ingénieur, Paris, 2 : N° 220,1-12, (2005).

[6] **S. Marais, F. Gouanvé, A. Bonnesoeur, J. Grenet, F. Poncin-Epaillard, C. Morvan, M. Métayer** , « Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties », Composites Part A, 36, Issue 7,975-986, (2005).

[7] **N. Gallouze, N. Bensemra**, « Étude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxyde sous l'action de pollution atmosphérique », Journal de la Société Algérienne de Chimie, Vol 17, (2006).

[8] **D. Sedan**, « Étude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite », Thèse de doctorat de l'université de limoges, (2007).

[9] **D. Gay**, « Matériaux composites », Edition Hermès, Paris, 30-38 (1987).

[10] **M. Geier, D. Duedal**, « Guide pratique des matériaux composites », TEC&DOC (Lavoisier), Paris, (1985).

Références bibliographiques

- [11] **D. Michel**, « Aide-mémoire de science des matériaux », Dunod , (2005).
- [12] **W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli et al**, « Traité des matériaux : Introduction a la science des matériaux », Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, (1995).
- [13] **J. P. Trotignon, j. verdus , A. Dobraczynski , M. Piperau**, « Matières plastiques, Structure-propriétés, mise en œuvre, normalisation», Edition Nathan , (2006).
- [14] **D. Nabi Saheb, J. P. Jog**, « Natural Fibre , polymer composites », A review, Advanced Polymer Technology, 18, 351-363, (1999).
- [15] **Z. Belouadah**, « Contribution à l'étude d'endommagement et du comportement mécanique des matériaux composites renforcés par des fibres végétales existantes dans l& région du Hodna », Thèse de doctorat, Université mouloud Mammeri, (2017).
- [16] **E. J. Jules**, « Couplage entre propriétés thermique, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis diélectrique », Thèse de doctorat, École nationale supérieure d'arts et métiers, (2001).
- [17] **A. Dessarthe, H. Guyot, M. Carayol**, « Technique de fabrication de pièces mécanique en plastique ou composites centre technique des industries mécanique (MTIM) », Paris, (1994)
- [18] **J. M. Berthelot**, « Matériaux Composites : comportement mécanique et analyse des structures », 5eédition. Elodie lecoquerre , Lavoisier, Paris, (2012).
- [19] **T. Ben'mbarkek**, « Utilisation d'une méthode optique sans contact pour décrire le comportement mécanique de composites bois/plastique 'WPC'», Thèse de docteur de l'université de Pau et des pays de l'Adour. École doctorale des sciences exactes et de leurs applications, (2011).
- [20] **L. Berrur, B. Maillard, S. Nosperger**, « L'industrie française des matériaux composites », étude stratégique réalisé par nodal consultants pour le compte de la DIGITIP/SIM, Rapport final, Révision, (2002).
- [21] **H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly**, « Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques », presse polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (2001).

Références bibliographiques

- [22] **Z. Belouadah**, « Contribution à l'étude d'endommagement et du comportement mécanique des matériaux composites renforcés par des fibres végétales existantes dans la région du Hodna », Thèse de doctorat, Université mouloud Mammeri, (2017).
- [23] **J. Pabiot**, « plastiques renforcés : propriétés mécaniques, calcul, techniques de l'ingénieur », .A3245, 1-13, (1987).
- [24] **J.M. Berthelot**, « Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures », 5^e édition. Elodie lecoquerre, Lavoisier, Paris, (2012).
- [25] **J.C. Morin**, « Guide de l'utilisateur des profils plastique, Syndicat national des profilés plastique », paris, France, (2000).
- [26] **J. P. Bailon, J. M. Dorlot**, « Des matériaux, troisième édition, presses internationales polytechnique », école polytechnique de Montréal, 3^e éd ; 736P, (2005).
- [27] **O. Lamani, H. Ibert**, « Spécificités de l'oléiculture en montagne (région kabyle en Algérie) : pratiques culturelles et enjeux de la politique oléicole publique, CIHEAM-Options méditerranéennes », Série séminaires-N°118- 149-159, (2016).
- [28] **M. Harch**, « Influence de quelques minéraux sur les propriétés thermiques d'un mélange polymérique à base de polychlorure de vinyle (pvc) », Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, (2015).
- [29] **D. Ausseur**, « polychlorure de vinyle, technique de l'ingénieur. Traité plastique et composite », préférence AM 3325, Paris, 111, (1999).
- [30] **M. P. Cava**, « Chimie organique (application). Ed. Mc GRAW-HILLV3 », (1984).
- [31] **M. W. Allsopp, G. Vianello**, « vinyl chloride polymers. In Encyclopedia of polymer science and technology », John Wiley & sons, 8, 437-476, (2002).
- [32] **M. Carrega, V. Verney**, « Matières plastiques- propriétés, mise en forme et application industrielles des matériaux polymères », DUNOD, Pais, 3^e édition, 664P, (2012).
- [33] **J. P. Mercier et E. Marchal**, « chimie des polymères, synthèse, réaction, dégradation traité des matériaux », Ed. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, 13, (1993).
- [34] **J. Troitinon, Piperand, J.Verdu et A. Dorraczynski**, « Précis de matières plastique,structures, propriétés , mis en oeuvre et normalisations », Nathan, France, (1987).

Références bibliographiques

- [35] **H.G. Delorenzi, A .C. Taylor, H. F. Nied**, « An experimental/ Numerical investigation of the extraction blow molding process. The polymer Processing society, seventh annual meeting, Hamilton », Canada, (1991).
- [36] **M. Carrega** , « Matériaux industriels. Matériaux polymers », Dunod, Paris, (2000).
- [37] **Y. T. Soheir, N. A. Jeannette, W .S. Magdy**, « Thermal and mechanical behaviour of flexible poly (vinyl chloride) mixed with some saturated polyesters », polymer degradation and stability, 91, (2006).
- [38] **F. Adouane**, « Étude du pvc additionné d'un additif d'origine minérale (état fondu) avec différents pourcentages », Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2017).
- [39] **O. M. Folarin, E. R. Sadiku**, « Thermal Stabiliser for PVC », Department of Polymer Technology, Tshwane University of Technology ; Africa, (2011)
- [40] **P. Jodin**, « De bois, matériau d'ingénierie », Association pour la recherche sur le bois en Lorraine, Nancy, France, 433, (1994).
- [41] **Z. Belouadah**, « Contribution à l'étude d'endommagement et du comportement mécanique des matériaux composites renforcés par des fibres végétales existantes dans la région du Hodna », Thèse de Doctorat, Université de Tizi Ouzou, (2017).
- [42] **M. D. H. Beg**, « The improvement of interfacial bonding, weathering and recycling of wood fibre reinforced polypropylene composites », these de doctorate, university of Waikato, Hamilton, New Zealand, 151, (2007).
- [43] **A. Boukerrou, K. Salem, H. Djidjelli, Ihamouchen, M.J. Juan**, « Study and characterization of composites materials based on polypropylene loaded with olive husk flour » , journal of applied polymer science, 122,1382-1394, (2011).
- [44] **M. R. Igor, J. M. Kenny, D. Puglia, C. Santulli, F. Sarasini**, « Morphological, thermal and mechanical characterization of okra fibers as potential reinforcement in polymer» Composites, science and technology, 70,116-22, (2010).
- [45] **L. Agred, S. Amokrane**, « Élaboration et caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de pvc/Roseau commun », Mémoire de Master, (2017).

Références bibliographiques

- [46] **L. Bouzidi, S. Chanoune**, « Élaboration et caractérisation d'un composite totalement biodégradable », Université de Bejaia, (2017).
- [47] **K. G. Satyanarayana, G. C. Arizaga, F. Wypych**, « Biodegradable composites based on lignocellulosic fibre », progress in polymer science, 34, 982-1021, (2009).
- [48] **F. G. Rodrigues, M. D. Santos, C.S. Meireles, R .M. Nascimento , D.A. Cerqueira, H. S. Barud, J. L. Sidney, Y. Messadeq**, « Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper », carbohydrate polymers, 73, (2008).
- [49] **A. Nefzaoui**, « Valorisation des sous-produits de l'olivier options méditerranéennes, série A. Séminaires méditerranéennes », 16,101-108, (1991).
- [50] **S. Meziane**, « Modélisation de la cinétique du séchage du grignon d'olive », revue des énergies renouvelables, 16, 379, (2013).
- [51] **S. Azib, A. Aissat**, « Bio amélioration du grignon d'olive par culture de bejerkandera adusta Brem », Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2016).
- [52] **A. Nefzaoui, A. Zidan**, « Les sous- produits de l'olivier » Publication spéciale de l'institut de l'olivier, Tunisie, (1987).
- [53] **N. Babakhouya**, « Récupération des matériaux lourds par l'utilisation des absorbants naturels », Mémoire de Magister, 74-82, (2010).
- [54] **O. Lamani, H. Ibert**, « Spécificités de l'oléiculture en montagne (région kabyle en Algérie) : pratiques culturelles et enjeux de la politique oléicole publique, CIHEAM-Options méditerranéennes », Séries séminaires 118- 149-159, (2016).
- [55] **(COI, 2019)**, [En ligne] disponible sur <https://www.internationaloliveoil>.
- [56] **A. Bledzki, J. Gassan**, « Composites reinforced with cellulose based fibers », progress in polymer science, 24, 221-274, (1999).
- [57] **C. Baley**, « Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites », Ed. Techniques de l'ingénieur, (2004).
- [58] **C. Zapata**, « Synthèse de matériaux composites par CO-Broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimique et d'usages des matériaux », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Université Toulouse (France), (2004).

Références bibliographiques

- [59] **S. Bouhank** , « Élaboration de matériaux composites pvc /fibres de Genet d'Espagne : formulation et caractérisations », Thèse de doctorat, Domaine : sciences et technologie. Filière : Génie des procédés. Option : Matériaux polymères. Université Ferhat ABBAS-Sétif 1. Sétif, (2017).
- [60] **I. Salama**, « Caractéristiques physico-mécaniques des composites bois plastiques provenant de la valorisation des résidus des panneaux mdf- étude des possibilités de recyclage », Thèse de la maîtrise en ingénierie. Québec : Université du Québec, (2008).
- [61] **S. Atmane, R. Bareche**, « Élaboration et caractérisation d'un matériau composite à base du pvc et du grignon d'olive », Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri, (2017).
- [62] **M. Alilahmar**, « Caractérisation d'un composite bois polymère pour utilisation en plaques de bardage par extérieur», Génie mécanique, Université de Lyon, (2016).
- [63] **W.J. Thorsen**, « Modification of the cuticle and primary wall of cotton by corona treatment », textile research journal, 44,422-428, (1974).
- [64] **T. Uehara, I. Sakata**, « Effet of corona discharge treatment on cellulose prepared from beech wood », Journal of applied polymer science, 41, 1695-1706, (1990).
- [65] **Y. Ski. Sever**, « The influence of oxygen plasma treatment of jute fibers on mechanical properties of jute fiber reinforced thermoplastic composites », 13-15, (2009).
- [66] **H. Boulahia**, « Étude du comportement physico-mécanique de nouveaux bio composites poudre de liège – PVC », Thèse de doctorat LMD. Filière : Science et Génie des Matériaux. Option : Science et Technique du Bois et éco-matériaux. Université m'Hamed bougara - boumerdes. Boumerdes, (2016).
- [67] **W. Li, X. Liu, J. Wu, L. Wu ,A. Sun, L. Wei**, « Two-component modified polyurethane sealant for insulating glass: Design, preparation, and application », Journal of Applied Polymer Science, 48219 , (2019).
- [68] **S. Paul, P. Nanda, R. Gupta**, « PhCOCl-Py/Basic Alumina as a Versatile Reagent for Benzoylation in Solvent-Free Conditions, Molecules », 8, 374-380, (2003).
- [69] **K. Joseph, L. H. C. Mattoso, R. D. Toledo**, « Natural Fiber reinforced thermoplastic composites », Natural polymers and Agro fibers Composites, 159-20, (2000).

Références bibliographiques

- [70] **M. Farsi**, « Thermoplastic Matrix Reinforced with Natural Fibers: A Study on Interfacial Behavior », *Journal Itechopen*, 978-953-51-0297-7, (2019).
- [71] **A.R. Samadi , D. F. Caulfield, R.E. jacobson, R. M. Rowable**, « Agricultural fibers as reinforcing fillers in plastics: mechanical properties of kenaf fibers polypropylene », *composites*, 34, (1995).
- [72] **M. M. Kabir, H. Wang, K.T.Lau, F.Cardona**, « Chemical treatment-1896, on plant-based natural fibers and their reinforced composites based on different polymeric matrices », *Journal of material*, 6, 5171-5198, (2013).
- [73] **D. Ray, B. K. Rana, N.R. Bose**, « Effet of alkali treated jute fibers on composite properties », 24,129-135, (2001).
- [74] **M. Adelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. dufresne**, « Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural composite: Effet of silane couplage agents and fibers loading », 67, 1627-1639, (2007).
- [75] **S. A. Paul , A. Boudenne, L.Ibos , Y.Candau, K.Joseph, S.Thomas**, « Effet of fibre loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fibre/polypropylene commingled composite materials », *Composites*, 39, 1582-1588, (2008).
- [76] **A. Benmabrouk**, « Elaboration de nanocomposites à base de whiskers cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ », Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique Grenoble, France, (2011).
- [77] **C. Sanchez**, « Design of organic-inorganic materials synthesized via-gel chemistry », *National journal of Chemistry*, 18, 1007-1047, (1994).
- [78] **L. Zaidi**, « Etude de la durabilité de matériaux nanobiocomposites polylactide/ argile dans différents environnements », Thèse de doctorat, Université de Bejaïa, (2012).
- [79] **D. M. Marquis, E. Guillaume, and C. Chivas - Joly**, « **Properties of nano-fillers in polymer** », *Cuppoletti, Nanocomposites and polymers with analytical methods*, Croatia, 261-284, (2011).
- [80] **B. Friederich**, « Développement de nouveaux système retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, France, (2011).

Références bibliographiques

- [81] **A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, D.Tabuani, A. Frache, G. Camino**, « Polypropylene metal functionalised POSS nanocomposites: A study by thermogravimetric analysis », *polymer Degradation and Stability*, 91, 1064-1070, (2006).
- [82] **S. Peeterbroeck, M. Alexander**, « *Composites Science and Technology* », 64, 2317-2323, (2004).
- [83] **F. Abdelli**, « *Elaboration Et Caracterisation De Nanocomposites Cellulose / Montmorillonite* », Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara, (2008).
- [84] **S. Iijima**, « Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* », 56-58, (1991).
- [85] **M. Hassar**, « *Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique* », Thèse Docteur, de l'UTC Université de Technologie de Compiègne, (2013).
- [86] **A. K.-T. Lau, D. Hui**, « The revolutionary creation of new advanced materials-carbon nanotube composites », *Composites, Part B: Engineering*, 33B, 263 (2002).
- [87] **L. Bouima**, « *Etude des Propriétés Physiques et Mécaniques des Nanotubes en carbone* », Thèse Doctorat en Sciences, Université Abou-BekrBelkaid Tlemcan, (2017).
- [88] **S. Garaj, H. William, J. Golovchenko**, « Graphene synthesis by ionimplantation, *Applied physics letters* », vol.97, no 18, p. 183103, (2010).
- [89] **Z. Boussaboun**, « *Synthèse et Caractérisation de nanocomposites d'argile et de graphène formés à partir de précurseurs organiques* », Mémoire Présenté A L'école De Technologie Supérieure, Université Du Québec, (2016).
- [90] **M .F. Brigatti, E. Galan , B. Theng**, « Structures and mineralogy of clay minerals », *Developments in clay science*, 1, 19-86, (2006).
- [91] **F. Uddin**, « Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals », *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39, no 12, p. 2804-2814, (2008).
- [92] **S. Gul, A. Kausar, M. Bakhtiar, S. Jabeen**, « Research Progress on Properties and Applications of polymer/Clay Nanocomposite », *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55, no 7, 684-703, (2016).

Références bibliographiques

- [93] **F. Bergaya, G. Lagaly**, « General introduction: clays, clay minerals, and clay science, Handbook of clay science », 1, 1-18, (2006).
- [94] **F. Bergaya, G. Lagaly**, « Handbook in Clay Science », Developments in Clay Science, 5, 1-813, 2013.
- [95] **G. Chuto , P. Chaumet-Riffaud**, « Les nanoparticules. Médecine Nucléaire », 34, 370-376, (2010).
- [96] **M. Yezhelyev, X. Gao, Y. Xing, A. Al-Hajj, S. Nie, RM. O'Regan**, « Emerging use of nanoparticles in diagnosis and treatment of breast cancer », Lancet Oncol, 7,657-67, (2006).
- [97] **M. Reinholdt**, « Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type Montmorillonite », Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, (2001).
- [98] **Emiliefatome**, « Formulation de nanocomposites hautes performances pour revêtements coilcoa ng, op misa on des interations nanocharges matrice », Thèse de Doctorat, Université de Lyon, (2007).
- [99] **P. Bordes**, « Nano-Biocomposites : Etude de systèmes structurés à base de polyhydroxycanoates et montmorillonites », Thèse de Doctorat, Strasbourg : Université Louis Pasteur- Strasbourg I, (2007).
- [100] **H. Ahouari** , « Etude de la durabilité de films de nanocomposites polypropylène/argile soumise une irradiation gamma », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, (2008).
- [101] **F. Assassi**, « Synthèses et caractérisations des nanocomposites poly pyrrole/montmorillonite organomodifiée à stabilité thermique améliorée », Mémoire de Magister, Oran, Université Mohammad Boudiaf, (2010).
- [102] **N. Celini**, « Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile- polymère », Thèse de Doctorat, Maine : Université de Maine, (2004).
- [103] **M. J. Vitorino**, « Polymérisation de L'Isoprène par catalyse terres rares en présence de dérivés inorganiques : Accès à des nouveaux élastomères composites », Thèse de Doctorat, Lille, Université des Sciences et Technologies de Lille, (2010).

Références bibliographiques

- [104] **A. Harrane**, « Polymérisation de l' ϵ -caprolactone catalysée par la Maghnite pour la synthèse du poly (ϵ -caprolactone) et de nanocomposites poly (ϵ -caprolactone)/ Montmorillonite », Mémoire de Doctorat, Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, (2005).
- [105] **P. Christian**, « Etude De la nanocomposites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et a renforts de nanotubes de carbone : de procédé de synthèse aux phénomènes de percolation », Thèse Doctorat, L'institut National Polytechnique De Lorraine, (2008).
- [106] **S. Hibon**, « Elaboration de formulation polyuréthane/ nanocharges minérales : Influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des produits finaux », Thèse de Doctorat, Lyon, Institut National des Sciences Appliquées, (2006).
- [107] **G. H. HU, L.-F. Feng**, « Extrudes proceeding for nanoblends and nanocomposites, Macromolecular Symposia », 195, 303 (2003).
- [108] **M. A, Zenasni**, « Etude Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue) », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, (2015).
- [109] **M. H. Avila**, « Étude de mélanges ternaires Époxyde/ PMMA/Montmorillonite: Elaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés », Thèse de Doctorat, Lyon, Institut National des Sciences Appliquées, (2007).
- [110] **S. Sinha Ray, M. Okamoto**, « Polymer/layered silicate nanocomposites », review from preparation to processing, Progress in Polymer Science, 28, 1539–1641, (2003).
- [111] **A. Okada, A. Usuki**, « Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites », Macromolecular Materials and Engineering, 291, 1449–1476, (2006).
- [112] **T. D. Fornes, D. R. Paul**, « Formation and properties of nylon 6 nanocomposites », Polímeros, 13, 212–217, (2003).
- [113] **M. Lahouari**, « Etude Synthèses et Caractérisations de poly (oxyde de propylène) et polystyrène / Montmorillonite Nanocomposites », Thèse de Doctorat, Université d'Oran Es-senia, (2016).
- [114] **T. Domenech**, « Etude structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/ argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu », Thèse de Doctorat, l'école nationale supérieure des Mines de Paris, (2012).

Références bibliographiques

- [115] **P. Meneghetti, S. Qutubuddin**, « Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites », *Thermochimica Acta*, 442, 74-77, (2006).
- [116] **A. Blumstein**, « Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer », *Journal of Polymer Science Part A*, 3, 2665-2672, (1965).
- [117] **K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito**, « Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid », *Journal of Polymer Science Part A*, 31, 2493-2498, (1993).
- [118] **K. Yano, A. Usuki, A. Okada**, « Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films », *Journal of Polymer Science Part A*, 35, 2289-2294, (1997).
- [119] **W. Fermas, M. Khennache**, « Etude des composites binaires PBAT/PLA/NANOCOMPOSITES : Elaboratin et Caractérisation », *Mémoire de Mastère II, Université De Bejaia*, (2013).
- [120] **J.N. Hay, S.J. Shaw**, « A review of nanocomposites », *DERA chair of Materials Chemistry, University of Surrey*, (2000).
- [121] **N. Delali**, « Etude et valorisations des grignons d'olive dans le domaine des composites » *Mémoire de Magistère, Université de Bejaia*, (2008).
- [122] **D. EL Hadji Babacar LY**, « Nouveaux matériaux composite thermo formable à base de fibre cellulose ». *Thèse de Doctoral, L'INP Grenoble France*, (2008).
- [123] **I. Naghmouchi, F.X. Espinach, P. Mutjé, S. Boufi**, « Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties », *Materials & Design*, 65, 454461, 1980, (2015).
- [124] **A. Michael Fuqua, Huo. Shanshan A. Chad Ulven**, « Natural Fiber Reinforced Composites », *Polymer Reviews*, 52:3, 259-32031: 41083, (2012).
- [125] **K. C. Manikandan Nair, S. Thomas, G. Groeninckx**, « Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres », *Composites Science and Technology*, 61: 2519–2529, (2001).
- [126] **C. Wan, X. Qiao, Y. Zhang, Y. Zhang**, « Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites », *Polymer Testing*, 22(4), 453-461, (2003).

Références bibliographiques

- [127] **X. Zheng, M. Gilbert**, « Structure and properties of poly (vinyl chloride)/montmorillonite composites produced from plastisols », *Journal of Vinyl and Additive Technologie*, 22, 140-145, (2014).
- [128] **A. Alhuthali, I. M. Low, C. Dong**, « Characterization of the water absorption, mechanical and thermal properties of recycled cellulose fibre reinforced vinyl-ester eco-nanocomposites », *Composites Part B: Engineering*, 43, 2772-2781, (2012).
- [129] **W. M. Choi, T.W. Kim, O. O. Park, Y. K. Chang, J. Lee**, « Preparation and characterization of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-organoclay nanocomposites », *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 525-529, (2003).
- [130] **L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzard, A. Bourmaud, Y. Grohens**, « Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites », *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1751-1758, (2010).
- [131] **A. Mousa, G. Heinrich, U. Gohs, R.Hässler, U. Wagenknecht**, « Application of Renewable Agro-Waste-Based Olive Pomace on the Mechanical and Thermal Performance of Toughened PVC », *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48,10,1030-1040, (2009).
- [132] **Ahmad Mousa, G. Heinrich, U. Wagenknecht**, « Thermoplastic Composites Based on Renewable Natural Resources: Unplasticized PVC/Olive Husk », *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 59, 11, 843-853, (2010).
- [133] **M. Kaci, H. Djedjlli, 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, 467-473, (2007).
- [134] **V. Tserki, P. Matzinos, S. Kokkou, C. Panayiotou**, « Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour », 36, 965–974, (2005).
- [135] **C.F. Liu, R.C. Sun, A.P. Zhang, M.H. Qin, J.L. Ren, X.A.Wang**, « Preparation and characterization of phthalated cellulose derivatives in room-temperature ionic liquid without catalysts », 55, 2399-2406, (2007).

Références bibliographiques

- [136] **D. Paukszta, B. Doczekalska, A. Ostrovski, M. Bartkowiak**, « Modification of rapeseed straw with organic acid anhydrides », *Journal of Composite Materials*, 49, 1369–1378, (2014).
- [137] **M. L. Hassan, R. M. Rowell, N.A. Fadi, S. F. Yacoub, & A. W. Christensen**, « Thermoplasticization of bagasse. I. preparation and characterization of esterified bagasse fibers », *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 561–574, (2000).
- [138] **R. Bodirlau, C.A. Teaca**, « Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides », *Romanian Journal of Physics*, 54, 93-104, (2009).
- [139] **A. Aznizam, N. Baharulrazi**, « Mechanical Properties of Benzoylated Oil Palm Empty Fruit Bunch Short Fiber Reinforced Poly (vinyl chloride) », *Composites Polymer- Plastics Technology and Engineering*, 47, 1079 (2008).
- [140] **I. K. Bishay, S. L. Abd-El-Mssieh, S. H. Mansour**, « Electrical, Mecanical and Thermal Properties of Polyvinyl Chkoride Composites Filled with Aluminum powder », *Materials and Design*, 32, 62-68, (2011).
- [141] **Y. Fang, Q. Wang, X. Bai, W. Wang, P. A. Cooper**, « Thermal and burning properties of wood flour poly(vinyl chloride) composite », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109, 1577–1585, (2012).
- [142] **B. Uzun, B. Pütün, E. Pütün**, « Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effet of pyrolysis temperature », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 147–153, (2007).
- [143] **A. K. Bledzki, M. Letman, A. Viksne, L. Rence**, « A comparison of compounding Processes and wood type for wood fiber-PP composites », *Compos, Part A*, 36,789-797, (2005).
- [144] **G. Das, N. Karak**, « EpoxidizedMesuaferrea L. Seed Oil-Plasticized Thermostable PVC and PVC-Clay Nanocomposites », *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 18, 168-177, (2012).
- [145] **H. Alamri, I.M. Low, Z. Alothman**, « Mechanical, thermal and microstructural characteristics of cellulose fibre reinforced epoxy/organoclay nanocomposites », *Composites: Part B*, 43, 2762-2771, (2012).

Références bibliographiques

- [146] **L. Augier, G. Sperone, C. Vaca-Garcia, M.E. Borredon** , « Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly (vinyl chloride)-based composites », *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1169-1176,(2007).
- [147] **F. Madi .S. Behloul**, « Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de PLA et de différentes nanocharges », Université Bejaia, (2011).
- [148] **B. K. Deka, T.K. Maji**, « Effect of TiO₂ and nanoclay on the properties of wood polymer nanocomposites », *Composites: Part A*, 42, 2117-2125, (2011).
- [149] **P.A. Sreekumar, S.P. Thomas, J. M. Saiter, K. Joseph, G. Unnikrishnan, S. Thomas** , « Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding », *Composites: Part A*, 40 1777–1784, (2009).
- [150] **N. Islam, R. Rahman, M. Haque, M. Huque**, « Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites », *Composites Part A*, 41, 192-198, (2010).
- [151] **S. Spoljaric, A. Genovese, R.A. Shanks**, « Polypropylene–microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties », *Composites: Part A*, 40, 791-799, (2009).
- [152] **I. Kemal, A. Whittle, R. Burford, T. Vodenitcharova, M. Hoffman**, « Toughening of unmodified polyvinylchloride through the addition of nanoparticulate calcium carbonate », *Polymer*; 50, 4066-4079, (2009).
- [153] **T.P. Mohan, J. Kuriakose, K. Kanny**, « Effect of nanoclay reinforcement on structure, thermal and mechanical properties of natural rubber–styrene butadine rubber (NR–SBR) », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 17, 264-270, (2011).
- [154] **H. M. Behzad, A. Ashori, A. Tarmian, M. Tajvidi**, « Impacts of wood preservative treatments on some physico-mechanical properties of wood flour/high density polyethylene composites », *Construction and Building Materials* 35, 246-250, (2012).
- [155] **D. Pasquini, E.M. Teixeira, A.A. Silva Curvelo, M.N. Belgacem, A. Dufresne**, « Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of lowdensity

Références bibliographiques

polyethylene/cellulose fibres composites », *Composites Science and Technology*, 68, 193-201, (2008).

[156] **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).

[157] **A. Shakeri, A. Ghasemiam**, « Water absorption and thickness swelling behavior of polypropylene reinforced with hybrid recycled newspaper and glass fiber », (2009).

[158] **O.G. Castell, J.D. Badia, T. Kittikorn, E. Stromberg, A.M. Felipe, M. Ek, S. Karlsson, A.R. Greus**, « Hydrothermal ageing of polylactide/sisal biocomposites. Studies of water absorption behaviour and Physico-Chemical performance », *Polymer Degradation and Stability*, 108, 212-222 (2014).

[159] **Y. Yang, T. Ota, T. Morii, H. Hamada**, « Mechanical property and hydrothermal aging of injection molded jute/polypropylene composites », *Journal of Mater Science*, 46, 2678-2684 (2011).

[160] **R. J. Westona, G.J. Smitha, S.M. Scheele, S.H. Williams**, « Accelerated hydrothermal degradation of fibres of Phormium tenax ». *Journal of Cultural Heritage*, 13, 413–418 (2012).

Résumé

L'objectif de ce travail est la valorisation d'un déchet organique qui est le grignon par l'élaboration et la caractérisation d'un matériau composite à base de Polychlorure de Vinyle (PVC) comme matrice polymérique et de la farine du grignon d'olive comme une charge et Cloisite 30B comme une nanocharge. Nous nous sommes intéressés particulièrement au problème d'adhésion à l'interface fibre /matrice. Par ailleurs, un type de traitement ont été choisis, qui consiste à la modification de la farine de grignon d'olive par benzylation. La mise en évidence de la modification a été examinée par l'analyse IRTF, ATG/DTG , le test de traction (La contrainte à la rupture, Module d'Young, L'allongement à la rupture) et le test d'absorption d'eau .

Abstract

The objective of this work is the valorization of an organic waste which is the pomace by the elaboration and the characterization of a composite material based on Polyvinyl chloride (PVC) as polymeric matrix and the flour of the olive pomace as a load and Cloisite 30B as a nanofiller. We were particularly interested in the problem of adhesion at the interface fiber / matrix. Moreover, a type of treatment was chosen, which consists in the modification of the olive pomace flour by benzylation. The evidence of the modification was examined by FTIR analysis, ATG/DTG, tensile test (Stress at break, Young's modulus, Elongation at break) and water absorption test.