

THÈSE

Présentée par

AOUAT Hassina

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Thème

Elaboration et caractérisation des matériaux composites à base d'une matrice polychlorure de vinyle chargés de la farine de grignon d'olive et des résidus de la mouture des céréales.

Soutenue le : 23 /10/2021

Devant le Jury composé de :

Nom & prénom	Grade		
DJIDJELLI Hocine	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
BENANIBA M.Tahar	Professeur	Univ. de Sétif 1	Examineur
DOUFNOUNE Rachida	Professeure	Univ.de Sétif 1	Examinatrice
AOUACHRIA Kamira	Professeure	Univ. de Sétif 1	Examinatrice
HAMMICHE Dalila	MCA	Univ. de Bejaia	Examinatrice
BOUKERROU Amar	Professeur	Univ. de Bejaia	Rapporteur

Année Universitaire : 2020/2021

Valorisation des Travaux de Recherche dans le cadre de la Thèse de doctorat

Publications Internationales :

1. Hassina Aouat, Dalila Hammiche, Amar Boukerrou , Hocine Djidjelli ,Yves Grohens, Isabelle Pillin. *Effects of interface modification on composites based on olive husk flour. Materials Today: Proceedings.* doi:10.1016/j.matpr.2020.05.459, 2020.
2. Hassina Aouat, Dalila Hammiche , Amar Boukerrou. *On the Mechanical Properties of Composites Based on Wheat Husk and Polyvinyl Chloride. Macromolecular Symposia.* <https://doi.org/10.1002/masy.202000294>,2021.
3. Amar Boukerrou, Hammiche Dalila, Hocine Djidjelli, Aouat Hassina. *Physical and Mechaniocal Properties of Polymer Composite Materials Based on Olive Husk Flour. Journal of Renewable Materials,* Vol 2, number 4, pp. 249-257, 2014.

Communications Internationales:

1. Hassina Aouat, Amar Boukerrou, Hammiche Dalila, Yves Grohens. *The effect of chemicaltreatment on pvc / olive husk flour composites. International symposium on materials chemistry,* boumerdès, 19-20 mars 2018.
2. Hassina Aouat, Amar Boukerrou, Dalila Hammiche, Hocine Djidjelli. *Effect of an acetylated treatment on the composites materials based on natural fiber.* The International Conference on Advanced Engineering in Petrochemical Industry (ICAEPI'19), Skikda, November 26-28, 2019.

Communications Nationales:

1. Hassina Aouat, Amar Boukerrou, Dalila Hammiche, Djidjelli Hocine, Yves Grohens, Isabelle Pillin .*Study and Characterization of Composites Materials Based on Thermoplastic matrix and natural fiber.* 8èmes Journées de Chimie (jch7), Ecole Militaire. Polytechnique, EMP, Bordj El Bahri Alger, 28-29 mars 2019.

2. Hassina Aouat, Amar Boukerrou, Djidjelli Hocine .*Utilisation des résidus de la mouture des céréales dans l'élaboration des composites*. 4^{ème} séminaire national sur les polymères, Université de Bejaia, 21-22 Septembre 2011.
3. Hassina Aouat, Amar Boukerrou .*L'influence de l'acétylation sur les propriétés thermiques et absorption d'eau de composite PVC/RMC*. Les Journées d'Etudes des Matériaux Polymères 'JEMP'2013', Université de Bejaia, 02-03 Octobre 2013.
4. Hassina Aouat, Amar Boukerrou, Djidjelli Hocine, Yves Grohens . *La morphologie et la stabilité thermique des composites PVC/ farine de grignon d'olive*. Séminaire National sur la Chimie des Matériaux Boumerdès, 24 & 25 Avril 2017.

REMERCIEMENTS

L'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse ont été effectués au sein du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) de l'Université de Bejaia, sous la direction de Mr Amar BOUKERROU.

Je voudrais tout d'abord lui témoigner mon estime et le remercier vivement pour son aide, il a toujours été là pour me soutenir, m'encourager et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Mes remerciements s'adressent particulièrement à M^{me} Dalila Hammiche pour ses conseils éclairés, son appui et son aide constants qu'elle m'a prodigués durant tout le long de ce travail.

Je remercie également, Yves Grohens professeur à l'université de Bretagne Sud, pour son accueil au sein de l'Institut de recherche Dupuy de Lôme (IRDL), pour l'opportunité qu'il m'a donnée, pour son aide, et ces conseils.

Je tiens à remercier également Mr Hocine DJIDJELLI professeur à l'Université de Bejaia qui m'a honorée en acceptant d'être Président de ce jury. Je tiens à remercier également Mme Dalila HAMMICHE maitre de conférence classe A à l'université de Bejaia, Mme Kamira AOUACHRIA professeure à l'université de Sétif, Rachida DOUFNOUNE professeure à l'université de Sétif, Mr le professeur Mr Mohamed Tahar BENANIBA de l'université de Sétif, qui ont bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury de soutenance.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel des deux entreprises CABEL et CATEL à Alger pour leur accueil, leur disponibilité et leur aide précieuse.

Un grand merci pour les ingénieurs et les techniciens du laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Bejaia, à savoir, M^{elle} ALOUI, Mr MAMASSE, M^{me} BENAMOR, M^{me} BERADAI, et Mr HASSEN pour leur aide précieuse.

Je tiens à témoigner mes remerciements pour l'ensemble des membres de l'équipe de laboratoire LMPA pour leur aide et leurs conseils.

Je remercie tous ceux qui, par leurs remarques constructives, m'ont permis d'améliorer la qualité de mon travail

DEDICACES

- *À mes très chers parents qui m'ont toujours soutenue, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude et toute ma reconnaissance.*

- *À mon mari Arezki, pour sa patience, sa gentillesse, sa compréhension, son encouragement et son soutien.*

- *A mes très chers et adorables enfants Aïmed et Abderahim.*

- *A mes très chers frères et sœurs.*

- *A ma belle-famille.*

Liste des schémas

Schéma I.1 : Structure moléculaire du PVC	8
Schéma I.2 : Structure chimique de la cellulose	12
Schéma I.3 : Structure chimique de l'hémicellulose	13
Schéma I.4 : Unités précurseurs de la lignine	14
Schéma I.5 : Structure chimique de la lignine	14
Schéma V.I : Structure chimique de chlorure debenzoyle.....	85
Schéma IV.2 : réaction entre le groupe hydroxyle (OH) de la fibre et le chlorure de benzoyle	90

Liste des figures

Figure I.1: domaine d'application des composites.....	6
Figure I.2 : Production mondiale des matériaux composites.....	6
Figure I.3 : Marché des composites en Europe	7
Figure I.4 : La composition chimique des fibres naturelles	12
Figure I.5 : Evolution de la production des céréales (blés et orge) en Algérie.....	15
Figure I.6 : La production d'huile d'olive dans le monde	16
Figure I.7 : Evolution de la production de l'huile d'olive en Algérie	16
Figure I.8 : Quantité de résidus produits pour une production de 40.000 T.....	17
Figure II.1 : Schéma de l'ancrage mécanique entre un substrat et un adhésif	23
Figure II.2: Deux couches électriques opposées à l'interface dans la théorie électrique.....	24
Figure II.3 : La théorie de l'adhésion par diffusion: a - inter-diffusion d'adhésif b - molécules de substrat	25
Figure II.4 : Le principe des interfaces fibre végétale-matrice.....	25
Figure II.5 : la réaction entre le bois et un anhydride d'acide	29
Figure II.6 : Traitement alcalin des fibres cellulosiques	30
Figure II.7: Réaction des silanols avec les groupements hydroxyle des fibres végétales.....	31
Figure II.8 : La réaction entre la fibre prétraitée et le chlorure de benzoyle	32
Figure II.9: Réaction de la fibre cellulosique avec PP-g-MA	34
Figure III.1: Spectre IRTF du RMC non traité et traité par l'anhydride acétique.....	53
Figure III.2: Réaction d'acétylation de la fibre avec l'AA.....	54
Figure III.3: Spectres de Diffraction des Rayons X du RMC traité et non traité	55
Figure III.4: Thermogrammes ATG/DTG de la fibre du RMC non traité	56
Figure III.5: Thermogrammes ATG/DTG de la fibre du RMC non traité et traité	57
Figure III.6: Evolution de la densité des composites PVC/RMC traités par AA et non traités en fonction du taux de charge.....	59
Figure III.7: Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC/RMC à différents taux de charge en fonction du temps d'immersion.....	60
Figure III.8: Effet de traitement chimique sur le taux d'absorption d'eau (Formulation F10).....	61
Figure III.9: Effet de traitement chimique sur le taux d'absorption d'eau (Formulation F20).....	62
Figure III.10 : Effet de traitement chimique sur le taux d'absorption d'eau	

(Formulation F30).....	62
Figure III.11 : Evolution de la dureté des composites PVC/RMC traité avec AA et non traité en fonction du taux de charge.....	63
Figure III.12 : Image MEB des composites : A) PVC/ 20% RMC non traité, B) PVC/ 20% RMC traité à l’anhydride acétique, C) PVC/ 10%RMC non traité, D) PVC/ 10%RMC traité à l’anhydride acétique	65
Figure III.13 : Evolution de la contrainte à la rupture des composites PVC/RMC traité par AA et non traité en fonction du taux de charge.....	67
Figure III.14 : Evolution de l’allongement à la rupture des composites PVC/RMC traité par AA et non traité en fonction du taux de charge.....	68
Figure III.15 : Evolution du module d’élasticité des composites PVC/RMC traités par AA et non traités en fonction du taux de charge.....	69
Figure III.16 : Thermogrammes ATG et DTG du polychlorure de vinyle (PVC).....	70
Figure III.17: Thermogrammes ATG des composites PVC/RMCNT à différents taux de charge.....	71
Figure III.18 : Thermogrammes DTG des composites PVC/RMCNT à différents taux de charge.....	71
Figure III.19 : Thermogrammes ATG du PVC, PVC/RMCNT et PVC/RMCT de formulation F10.....	72
Figure III.20 : Thermogrammes DTG du PVC, PVC/RMCNT et PVC/RMCT de formulation F10.....	73
Figure III.21 : Thermogrammes ATG du PVC, PVC/RMCNT et PVC/RMCT de formulation F20.....	73
Figure III.22: Thermogrammes DTG du PVC, PVC/RMCNT et PVC/RMCT de Formulation F20.....	74
Figure III.23 : Spectres de diffraction des rayons X du PVC vierge et des composites chargés de RMC non traités de formulations F10 et F20.....	75
Figure III.24 : Spectres de la DRX du PVC et des composites PVC/RMCNT et PVC/RMCT de formulation F10.....	76
Figure III.25 : Spectres de la DRX des composites de PVC/RMCNT et PVC/RMCT formulation F20.....	76
Figure IV.1 Spectres IRTF de la farine de grignon d’olive non traitée et traitée.....	90
Figure IV.2 Évolution de la contrainte à la rupture des composites PVC/FGO en fonction du	

taux de charge traitée et non traitée.....	92
Figure IV.3 Évolution de l'allongement à la rupture des composites PVC/FGO en fonction du taux de charge traitée et non traitée.....	93
Figure IV.4 Évolution du module d'Young des composites PVC/FGO en fonction du taux de charge traitée et non traitée.....	94
Figure IV.5 Thermogramme ATG du PVC et des composites PVC/FGO à différents taux de charge.....	95
Figure IV.6 Thermogramme ATG/DTG du PVC et des composites PVC/FGO à différents taux de charge.....	96
Figure IV.7 Thermogramme ATG du PVC et des composites PVC/FGO traitée et non traitée à un taux de charge de 20%.....	97
Figure IV.8 Thermogramme DTG du PVC et des composites PVC/FGO traitée et non traitée à un taux de charge de 20%.....	98
Figure IV.9 Evolution du module de conservation (E') en fonction de la température pour les composites PVC/FGO non traité à déférente taux de charge	99
Figure IV.10 Evolution du module de conservation (E') en fonction de la température pour les composites PVC/FGO traité à 20 % taux de charge	99
Figure IV.11 Evolution du Tang δ en fonction de la température pour les composites PVC/FGO non traité à déférente taux de charge.....	100
Figure IV.12 Evolution du Tang δ en fonction de la température pour les composites PVC/FGO traité à 20 % taux de charge.....	101
Figure IV.13 Microscopie en MEB des composites PVC/farine de grignon d'olive non traitée: (a) PVC vierge, (b) PVC/FGO 10 %, (c) PVC/FGO 20 %, (d) PVC/FGO 30 %.....	102
Figure IV.14 Microscopie en MEB des composites PVC /farine de grignon d'olive traitée à un taux de 20%:(e) F20B, (f) F20P.....	102
Figure IV.15 Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC/FGO à différents taux de charge en fonction du temps d'immersion	104
Figure IV.16 Effet des traitements chimiques sur le taux d'absorption d'eau des différentes formulations: (a) F10, (b) F20 et (c) F30.....	105
Figure V.1 : Evolution de la contrainte à la rupture et du module d'Young des formulations PVC, PVC/FGO, PVC/FGO traité et PVC/FGO/PVC-g-MA en fonction des cycles de transformation.....	114
Figure V.2 : Evolution du module d'Young des formulations PVC, PVC/FGO, PVC/FGO	

traité et PVC/FGO/PVC-g-MA en fonction des cycles de transformation.....	114
Figure V.3 : Mécanismes de dégradation de PVC pendant l'extrusion	115
Figure V.4 : Evolution de l'allongement à la rupture des formulations PVC, PVC/FGO, PVC/FGO traité et PVC/FGO/PVC-g-MA en fonction des cycles de transformation.....	117
Figure V.5 : Modules élastique en fonction de la déformation du PVC, PVC/FGO, PVC/FGO traité et PVC/FGO/PVC-g-MA au 1 ^{er} et 3 ^{ème} cycles de transformation.....	118
Figure V.6 : Module élastique, module visqueux en fonction de la fréquence de la matrice PVC au 1 ^{er} et 3 ^{ème} cycle de transformation.....	119
Figure V.7 : viscosité complexe en fonction de la fréquence de la matrice PVC au 1 ^{er} et 3 ^{ème} cycle de transformation.....	119
Figure V.8 : viscosité complexe en fonction de la fréquence des composites : PVC/FGONT, PVC/FGO traité, PVC/FGO avec l'ajout de PVC-g-MA au 1 ^{er} et 3 ^{ème} cycle de transformation.....	120
Figure V.9 : Images de microscopie électronique à balayage des composites.....	121
Figure V.10 : Variation des masses moléculaires moyennes en poids (M_w) du PVC, PVC/FGO, PVC/FGO traité et PVC/FGO/PVC-g-MA au 1 ^{er} et 3 ^{ème} cycle de transformation.....	122
Figure V.11 : Variation indice de polydispersité (I_p) du PVC, PVC/FGO, PVC/FGO traité et PVC/FGO/PVC-g-MA au 1 ^{er} et 3 ^{ème} cycle de transformation.....	122

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Composition de quelques fibres végétales	11
Tableau III.1 : Propriétés du PVC SE-1200.....	45
Tableau III.2 : Formulation du PVC compound.....	47
Tableau III.3 : Composition massique des différentes formulations.....	47
Tableau III.4 : Densité et composition chimique du RMC	52
Tableau III.5 : Taux de cristallinité de RMC non traitée et traitée	55
Tableau III.6 : Températures et vitesses de dégradation de la cellulose traitée et non traitée.....	58
Tableau III.7 : Comportement thermique des composites.....	74
Tableau IV.1 : Composition chimique de la farine de grignons d'olive	85
Tableau IV.2 : caractéristiques de chlorure de benzoyle.....	86
Tableau IV.3 : Composition massique des différentes formulations.....	87
Tableau IV.4 : Principales bandes d'absorptions des fibres lignocellulosique	89
Tableau IV.5 : Comportements thermiques du PVC et de ses composites.....	97

Liste des abréviations

AA : Anhydride acétique.

AV : Acétate de vinyle.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

DOP: Dioctylphtalate.

DRX : La Diffraction des Rayons X

DTG : Vitesse de perte de masse.

DMA : Analyse dynamique mécanique.

DMF : Diméthylformamide.

FGO : Farine de grignon d'olive.

FCR : farine de cosse de riz.

F10NT, F20NT et F30NT : Formulations des composites à 10, 20 et 30 % du taux de charge du RMCNT.

F10, F20 et F30 : Formulations des composites à 10, 20 et 30 % du taux de charge de la fibre RMC.

F0 : la matrice PVC vierge.

FB : Formulations des composites à 20 du taux de charge de farine de grignon d'olive traité par benzylation.

FP : Formulations des composites à 20 du taux de charge de farine de grignon d'olive avec l'ajout de PVC-g-MA.

HDS: hexadecyltrimethoxy-silane.

HCl : Acide chlorhydrique.

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance.

IRTF : Infrarouge a transformé de Fourier.

K₂CO₃ : Carbonate de potassium.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MPTMS : namely γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane.

MRPS: γ -mercaptop-royltrimethoxysilane.

NaOH : hydroxyde de sodium.

NBR : caoutchouc nitrile butadiène.

OPEFB : fibres courtes de fruit de palmier.

PP-g-MA: Anhydride maléique greffé sur le polypropylène.

PVC-g-MA: Anhydride maléique greffé sur le polychlorure de vinyle.

PC: polycarbonate

PP: polypropylene

PET: polyethylene terephthalate

PBS : Poly butylène succinate.

PLA : d'acide polylactique

PEBD : Polyéthylène à bas densité

PEHD : Polyéthylène à haute densité

RMC : Résidu de la Mouture de Céréale.

RMN : Spectrometrie De Resonance Magnetique Nucleaire

RMCNT : Résidu de la mouture de céréale non traité.

RMCT (RMCTAA) : Résidu de la mouture de céréale traité avec l'Anhydride acétique.

VP : Propionate de vinyle.

WPC: Wood Plastic Composites.

SOMMAIRE

Liste des schémas.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux.....	III
Liste des abréviations.....	IV
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

Chapitre I : Généralités Sur Les Matériaux Composites

I.1. Introduction.....	5
1.2 Matériaux composites.....	5
I.2.1 Définition.....	5
1.2.2 Composition des matériaux composites.....	7
1.2.2.1 Les matrices.....	7
a Les thermodurcissables.....	7
b Les thermoplastiques.....	8
b.1 Le polychlorure de vinyle (PVC).....	8
b.1.1 Définition du PVC.....	8
b.1.2 Propriétés du PVC.....	8
b.1.2.1. Propriétés physiques.....	8
b.1.2.2. Propriétés chimiques.....	9
b.1.2.3. Propriétés thermiques.....	9
b.1.2.4. Propriétés mécaniques.....	9
b.1.2.5. Propriétés électriques.....	9
b.1.3 Les additifs.....	9
b.1.3.1 Les stabilisants.....	10
b.1.3.2 Les adjuvants technologiques.....	10
b.1.3.2.a Les modificateurs des propriétés mécaniques.....	10
b.1.3.2.b Les additifs de mise en œuvre.....	10
b.1.3.2.c Les modificateurs des propriétés de la surface du polymère.....	10
1.2.2.2 Les charges.....	10
1.2.2.2.a Les fibre végétales.....	11
1.2.2.2. b Composition chimique des fibres naturelles.....	11

a. Cellulose	12
b. Hémicellulose	13
c. Lignine	13
I.2.3 Résidu de la Mouture de Céréale (RMC)	14
I.2.4 Données sur l'oléiculture	15
I.2.4.1 Les grignons d'olives	17
1.2.5 Techniques de mise en œuvre des composites	18
1.2.5.a Calandrage	18
1.2.5.b Extrusion et le moulage par injection	18
Références bibliographiques	20

Chapitre II : l'interface fibre/matrice

II.1 Introduction	23
II.2 Adhésion.....	23
II.2.1 L'adhésion mécanique	23
II.2.2 Théorie électrostatique	24
II.2.3 Théorie thermodynamique ou mouillage	24
II.2.4 Théorie de la diffusion	25
II.2.5 Théorie chimique	25
II.3 Modification des interactions à l'interface d'un matériau composite	26
II. 3.1 Les méthodes de modification physiques	26
II.3.1.1 Traitement plasma	26
II.3.1.2 Traitement corona	27
II.3.1.3 L'irradiation par Ultra- Violet	27
II.3.1.4 Le traitement par rayons Gamma	27
II.3.2 Les méthodes chimiques	28
II.3.2.1 Les traitements aux anhydrides	28
II.3.2.2 Traitement alcalin	30
II.3.2.3 Traitement par les silanes	31
II.3.2.4 Traitement par benzylation	32
II.4 Recyclage des composites	33
Références bibliographiques	38

CHAPITRE III : L'effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC.

III.1 Matériaux et techniques de caractérisation.....	45
III.1.1 Présentation des produits utilisés	45
III.1.1.1 Polychlorure de vinyle (PVC)	45
III.1.1.2 Le RMC	45
III.1.1.3 Les réactifs	46
III.1.1.4 Modification chimique de RMC par l'anhydride acétique.....	46
III.1.1.5 Elaboration des composites	46
III.1.2 Techniques de caractérisation	48
III.1.2.1 Caractérisation spectroscopique	48
III.1.2.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	48
III.1.2.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)	48
III.1.2.2 Caractérisation morphologique	48
III.1.2.3 Caractérisation thermique (Analyse thermogravimétrique)	48
III.1.2.4 Caractérisation chimique du RMC	49
III.1.2.4.1 Détermination du taux de cellulose	49
III.1.2.4.2 Détermination du taux d'humidité	49
III.1.2.4.3 Détermination du taux de matière minérale	49
III.1.2.5 Caractérisation physique	50
III.1.2.5.1 Test de densité	50
III.1.2.5.1.1 Détermination de la densité du RMC	50
III.1.2.5.1.2. Détermination de la densité du composite	50
III.1.2.5.1 Test d'absorption d'eau	51
III.1.2.6 Caractérisation mécanique	51
III.1.2.6.1 Test de dureté	51
III.1.2.6.2 Test de traction	51
III.2 Résultats et discussions.....	52

III.2.1 Caractérisation de la fibre traitée et non traitée.....	52
III.2.1.1 Caractérisation physico- chimique de la fibre de RMC	52
III.2.1.2 Analyses spectrales	52
a) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	52
b. Diffraction des Rayons X (DRX)	54
III.2.1.3 Analyse de la stabilité thermique (ATG/DTG)	56
III.2.2 Caractérisation des matériaux composites élaborés	58
III.2.2.1 Caractérisation physique	58
III.2.2.1.1 Densité	58
III.2.2.1.2 Test d'absorption d'eau	59
a. Effet du taux de charge.....	59
b. L'effet du traitement chimique	60
III.2.2.1.3 Test de dureté Shore D	62
III.2.2.1.4 Analyse morphologique des composites	63
III.2.2.1.5 Test de traction	65
a. Contrainte à la rupture	65
b. Allongement à la rupture	67
c. Module d'Young	68
III.2.2.1.6 Caractérisation thermique (Analyse thermogravimétrique)	69
III.2.2.1.6.1 Analyse thermogravimétrique du PVC	69
III.2.2.1.6.2 Analyse de la stabilité thermique des composites	70
a. Effet du taux de RMC non traitée sur le comportement thermique des composites.....	70
b. Effet du traitement chimique du RMC sur le comportement thermique des composites PVC/RMC.....	72
III.2.2.1.7 Diffraction des rayons X des composites	74
III.3 Conclusion	76
Références bibliographiques.....	79

Chapitre IV : Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

IV.1 introduction.....	84
IV.2 Matériaux utilisés et techniques expérimentales	84
IV.2.1.1 Polychlorure de vinyle (PVC)	84

IV.2.1 Matériaux	84
IV.2.1.2 Farine de grignon d'olive (FGO)	84
IV.2.1.3 Réactifs	86
IV.2.1.4 Modification chimique de la farine de grignon d'olive par benzylation.....	86
IV.2.1.5 Préparation des composites	86
IV.3 Techniques de caractérisation	87
IV .3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	87
IV.3.2 Test de traction	87
IV.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	87
IV.3.4 Analyses mécaniques dynamiques (DMA)	88
IV.3.5 Caractérisation morphologique	88
IV.3.6 Test d'absorption d'eau	88
IV.4 résultats et discussion.....	88
IV.4.1 Caractérisation de la farine de grignon d'olive traitée et non traitée par Analyse spectrale IRTF.....	88
IV.4.2 Test de traction	90
IV.4.2.1Contrainte à la rupture	91
IV.4.2.2 Allongement à la rupture	92
IV.4.2.3 Module de Young	93
IV.4.3 Caractérisation thermique	94
IV.4.3.1 Effet du taux de la farine grignon d'olive non traitée sur le comportement thermique des composites	94
IV.4.3.2 Effet du traitement chimique de la farine de grignon d'olive sur le comportement thermique des composites PVC/FGO.....	96
IV.4.4 Analyse dynamique mécanique (DMA)	98
IV.4.4.1 Le module de conservation	98
IV.4.4.2 Le module de perte	100
IV.4.5 Caractérisation morphologique (MEB)	101
IV.4.6 Absorption d'eau	103
IV.4.6.1 Effet du taux de charge	103
IV.4.6.2 Effet du traitement chimique	103
IV.5 Conclusion	105
Références bibliographiques.....	106

Chapitre V : Effet du Recyclage Mécanique sur les Composites

V.1 Introduction.....	110
V.2 Matériaux utilisés et techniques expérimentales.....	111
V. 2.1 Matériaux	111
V.2.2 Préparation des composites.....	111
V.2.3 Techniques de caractérisation	112
V.2.3.1 Test de traction.....	112
V.2.3.2 Mesures rhéologiques.....	112
V.2.3.3 Caractérisation morphologique.....	112
V.2.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	112
V.3 Résultats et discussions	112
V.3.1 Test de traction	112
V. 3. 2 Etude rhéologique des composites recyclés.....	117
V. 3. 3 Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	120
V.3.3 Mesure des masses moléculaires (Mw).....	121
V.4 Conclusion.....	122
Références bibliographiques.....	123
Conclusion générale.....	125

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux composites attirent de plus en plus l'attention des chercheurs et industriels. En effet, l'utilisation de ces matériaux offre de nombreux avantages par rapport aux matériaux classiques conventionnels. Ils présentent une faible densité [1], biodégradables, faible cout [2], une bonne résistance mécanique [3]. Cependant, ces dernières années, les préoccupations environnementales, poussent à développer des matériaux composites verts en y introduisant des fibres naturelles. Ils offrent l'avantage d'intégrer la charge issue de la bio-sources (sisal, lin, jute, bois, Alfa, grignon d'olive, cosse de Riz ...etc) [4, 5, 6, 7, 8, 9,10] qui trouvent un grand intérêt à la fois économique et écologique. Néanmoins, les fibres naturelles présentent un caractère fortement hydrophile qui engendre une faible interaction à l'interface charge hydrophile – matrice hydrophobe [11], conduisant ainsi à une perte des propriétés mécaniques. Cependant, pour surmonter ces inconvénients, l'ajout des additifs tels que les agents de couplage comme PP-g-MA ou bien PVC-g-MA [12,13] contiennent des groupes fonctionnels réactifs amphiphiles qui peuvent réagir avec la fibre et le polymère [14]. On peut également opter pour la modification chimique de surface de la fibre par acétylation, traitement alcalin, benzoylation ou benzoxylation [15].

Le travail mené au cours de cette thèse consiste à apporter une contribution à la valorisation des déchets agroalimentaires et des ressources renouvelables par l'utilisation des résidus de la mouture des céréales et de la farine de grignon d'olive comme charges dans la fabrication des matériaux composites à matrice polychlorure de vinyle. Afin d'améliorer la compatibilité entre la surface hydrophile de la fibre lignocellulosique et le polymère hydrophobe, deux approches de compatibilisation ont été utilisées. La première est la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC) et du grignon d'olive par l'anhydride acétique (AA) et benzoxylation respectivement. La deuxième est l'utilisation de l'agent compatibilisant PVC-g-MA.

La thèse s'articule en cinq principaux chapitres:

Le premier chapitre est dédié à l'étude bibliographique sur les matériaux composites en général et les matériaux composites à base des résidus de la mouture des céréales et de la farine de grignons d'olive en particulier.

Le deuxième chapitre est consacré à une description des différentes méthodes de modifications de surface pour améliorer l'adhésion interfaciale fibre-matrice où nous aborderons les différents travaux en rapport avec le thème de recherche.

Le troisième chapitre étudie les effets de la teneur et de la modification chimique des résidus de la mouture des céréales (RMC) par l'anhydride acétique (AA), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC.

Le quatrième chapitre porte sur l'effet de modification chimique de farine de grignon d'olive (FGO) par benzylation et l'introduction de l'agent compatibilisant PVC-g-MA sur les propriétés thermo-mécaniques des composites.

Le cinquième chapitre est focalisé sur l'étude de l'effet du recyclage mécanique sur les propriétés des composites PVC/farine de grignon d'olive modifiée et non modifiée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K.L.Pickering, M.G. Aruan Efendy, T.M. Le « A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance » *Composites: Part A*, 83, 98–112, 2016.
- [2] L. Amirhossein, L. Huaizhong, V.D. Dzung, P. Gangadhara « Natural fiber–reinforced composites: A review on material, manufacturing, and machinability » *Journal of thermoplastic composite materials*, 1–47, DOI: 10.1177/0892705719844546, 2019.
- [3] M.Sakthivel, S.Ramesh « Mechanical Properties of Natural Fibre (Banana,Coir, Sisal) Polymer Composites » *Science Park* ,ISSN: 1(1) , 2321 – 8045, 2013.
- [4] K. M. de. Melo, T. F. dos, Santos, C. M. da S. Santos, R. T. da, Fonseca, N. D. de, Lucena, J. I. de. Medeiros, M. S. de. Aquino « Study of the reuse potential of the sisal fibers powder as a particulate material in polymer composites » *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 4019–4025, 2019.
- [5] L.Y.L. Qian, M.Hao, C. Shenming, H. Huang « Effect of processing temperature on the static and dynamic mechanical properties and failure mechanisms of flax fiber reinforced composites » *Composites Communications*, 20, 100343, 2020.
- [6] G. S. Balan, M. Ravichandran « Study of moisture absorption characteristics of jute fiber reinforced waste plastic filled polymer composite » *Materials Today: Proceedings*, 27(2), 712-717, 2020.
- [7] M. Kaseem, K. Hamad, F. Deri, Y. G. Ko « Effect of Wood Fibers on the Rheological and Mechanical Properties of Polystyrene/Wood Composites » *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 37(4), 251–260, 2017.
- [8] A. Boukerrou, N. Hamour, H. Djidjelli, D. Hammiche « effect of the different sizes of the alfa on the physical, morphological and mechanical properties of pvc/alfa composites» *macromolecular symposia*, 321-322(1), 191–196,2012.
- [9] A.Boukerrou, S.Krim, H.Djidjelli, C.Ihamouchen, J.J.Martinez « Study and characterization of composites materials based on polypropylene loaded with olive husk flour » *Journal of Applied Polymer Science*, 122(2), 1382–1394, 2011.

- [10] S.H. Ruey, A.G. Hafizuddin, A. Sahrim, M.A. Tarawneh, S. Gan « Tensile, thermal degradation and water diffusion behaviour of gamma-radiation induced recycled polymer blend/rice husk composites: Experimental and statistical analysis » *Composites Science and Technology*, 207, 108748, 2021.
- [11] A. Ali, K. Shaker, Y. Nawab, M. Jabbar, T. Hussain, J. Militky, V. Baheti, « Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review» *Journal of Industrial Textiles*, 47(8), 2153–2183,2016.
- [12] C. Ihemouchen, H. Djidjelli, A. Boukerrou, F. Fenouillot, C. Barres « Effect of Compatibilizing Agents on the Mechanical Properties of High-Density Polyethylene/Olive Husk Flour Composites » *Journal of Applied Polymer Science*, doi:10.1002/app.38434,2012.
- [13] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, A. Djerrada « Effects of Some PVC-Grafted Maleic Anhydrides (PVC-g-MAs) on the Morphology, and the Mechanical and Thermal Properties of (Alfa Fiber)-Reinforced PVC Composites » *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 19(4), 225–232, 2013.
- [14] A.N. Rider, D.R. Arnott « Boiling water and silane pre-treatment of aluminium alloys for durable adhesive bonding » *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 20, 209-220, 2000.
- [15] A. S. Singha, A. K. Rana « Effect of Aminopropyltriethoxysilane (APS) Treatment on Properties of Mercerized Lignocellulosic *Grewia optiva* Fiber » *Journal of Polymers and the Environment* 21, 141–150, 2013.

Chapitre I : Généralités sur les matériaux composites

I.1 Introduction

Là où l'homme a utilisé les métaux, la nature a utilisé les polymères qui sont recherchés pour leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques ou encore optiques, électriques... Cependant, au moment de la conception de l'objet, on se rend souvent compte que les propriétés du polymère pris seul sont insuffisantes. En effet, la technologie moderne a besoin des matériaux qui allient à la fois une rigidité, une résistance mécanique, une ténacité élevée et une grande légèreté. Aucun matériau simple ne permet de combiner ces caractéristiques physiques ; c'est pourquoi, depuis un certain nombre d'années, on cherche à obtenir des matériaux combinant différentes propriétés: les matériaux composites [1].

Le présent chapitre sera consacré à une étude bibliographique des matériaux composites à base d'une matrice thermoplastique et une charge lignocellulosique en général.

1.2 Matériaux composites

I.2.1 Définition

Les matériaux composites sont des systèmes dans lesquels au moins deux constituants non miscibles aux caractéristiques complémentaires sont assemblés selon une architecture particulière [2, 3], Cette association leur confère à l'échelle macroscopique un ensemble de propriétés physiques, que chacun des constituants pris isolément ne possède pas. Ces propriétés sont liées aux propriétés des matériaux qui les constituent, à leur distribution géométrique et à leurs interactions mutuelles [4]. On appelle maintenant de façon courante matériaux composites, des arrangements de renforts (appelés aussi par abus charges) qui sont noyés dans une matrice. Contrairement aux matières premières classiques dont on connaît à l'avance les caractéristiques mécaniques, celles des composites ne sont réellement connues qu'après fabrication [5].

De nos jours, la diminution de leurs coûts de production permet l'utilisation de ces matériaux dans des applications de plus en plus variées [6], tels que le spatial, l'aéronautique, la construction navale, le génie civil, le sport et l'industrie automobile. Une telle percée n'est pas le fruit du hasard mais bien la réponse, à des besoins technologiques de plus en plus sévères [7]. La figure I.1 montre l'utilisation potentielle des matériaux composites.

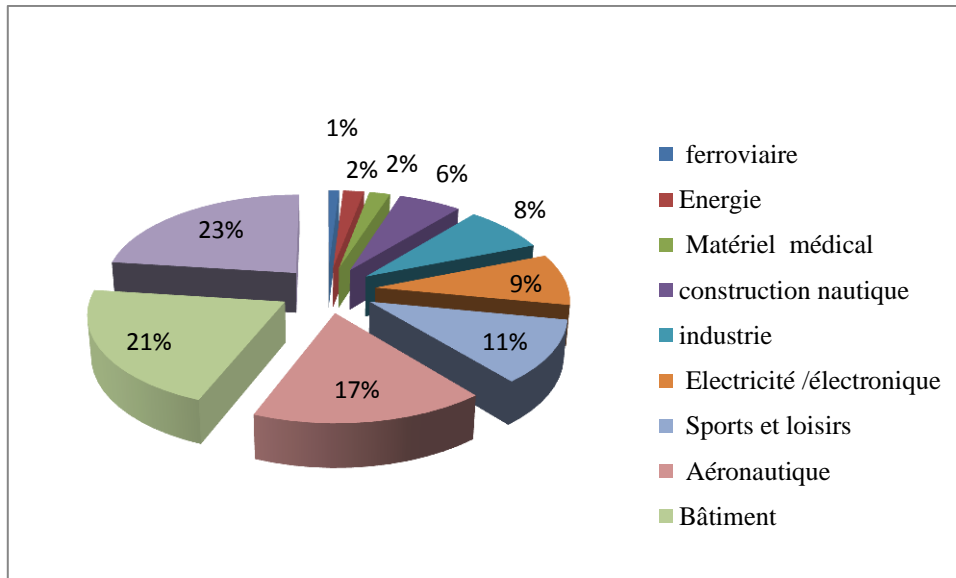


Figure I.1: domaine d'application des composites [8].

Les composites bois/ polymères sont sur le marché depuis plus de 30 ans. En 2010, leur marché mondial a atteint 1.5 millions de tonnes.

D'autres analyses avancent le total de 2.5 millions tonne de matériaux composites en 2012. La Chine connaît la croissance la plus rapide (25 % par an) : elle a atteint 900 000 t/an et est en passe de détrôner les USA (1.1. million t) comme premier producteur mondial. En 2015, la Chine produira 33% du marché mondial. L'Asie du Sud-Est, la Russie, l'Amérique du Sud et l'Inde sont des marchés émergents [9].

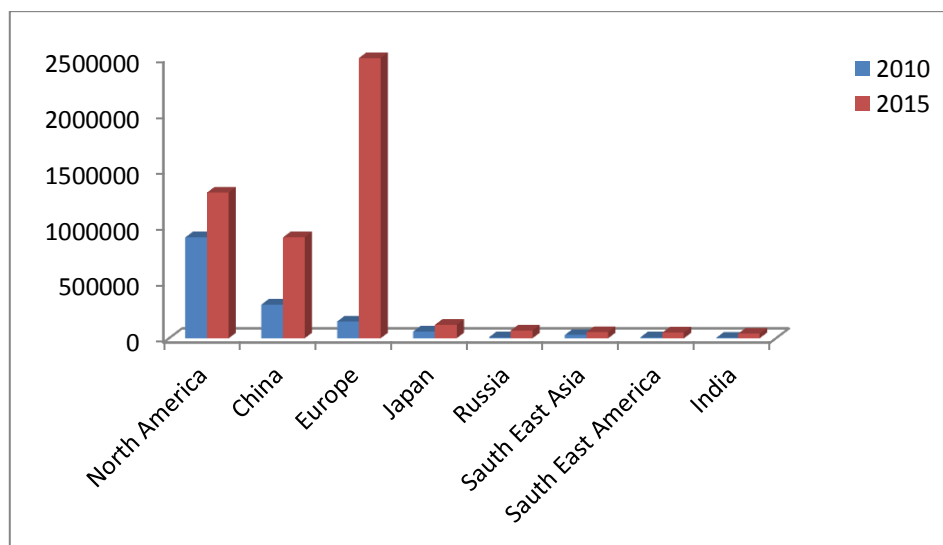


Figure I.2: Production mondiale des matériaux composites [9].

La production européenne est dominée par l'Allemagne (28%), suivie de l'Italie (18%) et de la France (15%) Figure I.3 [10].

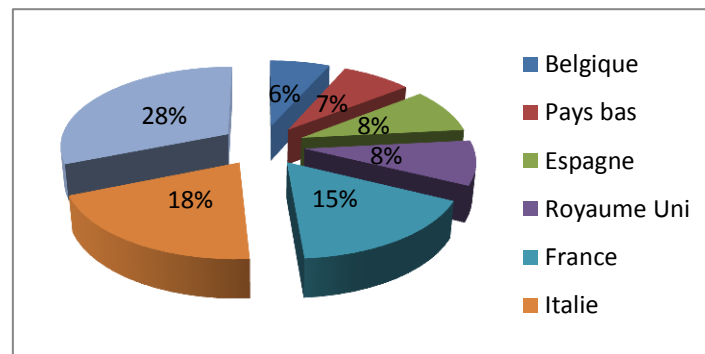


Figure I.3: Marché des composites en Europe [10].

1.2.2 Composition des matériaux composites

En général les constituants principaux d'un matériau composite sont la matrice et le renfort. Une interface se crée entre les deux constituants et aura pour rôle de transmettre les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement d'où l'établissement d'une bonne adhérence [3]. Dans certains cas des charges et des additifs peuvent être utilisés [11].

1.2.2.1 Les matrices

Les matrices ont essentiellement pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau [3]. La matrice idéale doit adhérer suffisamment au renfort pour que le transfert des contraintes mécaniques soit optimal. Elle doit être ductile et la moins onéreuse possible. Ces exigences sont souvent difficilement conciliables, par conséquent, le choix de la matrice dépend surtout de l'utilisation à laquelle on destine le matériau composite. Dans la famille des matrices plastiques, on distingue deux types:

- Les thermoplastiques
- Les thermodurcissables [1].

a Les thermodurcissables

Les matrices thermodurcissables sont des polymères (macromolécules tridimensionnelles) qui ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois mais qui possèdent des propriétés mécaniques et thermomécaniques élevées par rapport aux thermoplastiques. On

distingue principalement les polyesters insaturés, les résines époxydes, et d'autres résines telles les phénoliques, les aminoplastes, les furaniques, etc. Ces polymères se présentent toujours sous forme amorphe.

b Les thermoplastiques

Les matrices thermoplastiques (macromolécules linéaires ou légèrement ramifiées) sont les plus utilisées compte tenu de leur facilité de mise en œuvre et de leur faible coût. Elles se présentent sous forme semi cristallines. Leur recyclabilité et leur thermo réversibilité constituent des avantages très importants. Il existe aussi des thermoplastiques à usage spécifique qui peuvent résister à des températures de l'ordre de 200°C voire plus. Les principales familles de thermoplastiques sont les polyoléfines (les polyéthylènes, les polypropylènes), les plastiques à base de polychlorure de vinyle et les acryliques [12].

b.1 Le polychlorure de vinyle (PVC)

b.1.1 Définition du PVC

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle monomère, sa teneur en chlore est de 56.8% environ ce qui lui confère une bonne tenue au feu [13]. C'est la matière plastique la plus utilisée au monde après le polyéthylène et polypropylène et son utilisation se développe plus rapidement que d'autres thermoplastiques et cela est dû à son excellent rapport qualité/prix et à ses bonnes propriétés [14].

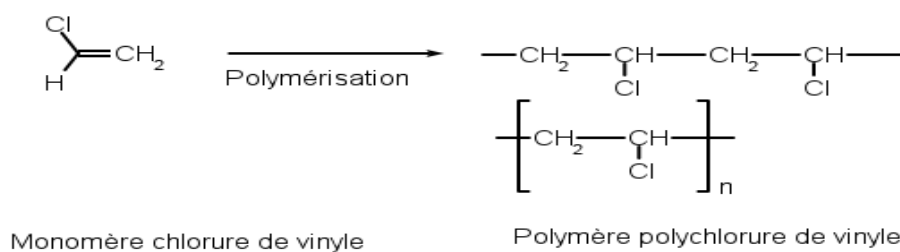


Schéma I.1: Structure moléculaire du PVC [15].

b.1.2 Propriétés du PVC

b.1.2.1 Propriétés physiques

Le PVC est un polymère atactique, essentiellement amorphe, possédant une très faible cristallinité (15%), dont la masse volumique est de :

- Pour les mélange non plastifiés : 1,4 g/cm³.
- Pour les mélanges plastifiés : 1,2 à 1,3 g/cm³.

b.1.2.2 Propriétés chimiques

Le PVC se caractérise par sa grande inertie chimique. A la température ambiante, il est sensible à la plupart des corps agressifs minéraux. Notamment, il résiste parfaitement aux huiles et aux graisses ; seuls les hydrocarbures chlorés aromatiques et les cétones, ainsi que quelques esters l'attaquent [16].

b.1.2.3 Propriétés thermiques

Le PVC présente une température de transition vitreuse ente 75 et 80°C [13]. Le PVC brûle sous l'effet d'une flamme mais ne propage pas la combustion (auto-extinguible). Il dégage du HCl par chauffage dès la température de 50°C, ce qui rend difficile la valorisation des déchets par dégradation thermique [17].

b.1.2.4 Propriétés mécaniques

Le PVC présente une bonne rigidité à température ambiante, ainsi qu'une bonne résistance à l'abrasion. Il présente par contre une certaine fragilité au froid, notamment une fragilité aux chocs à basse température .Dans le cas du PVC plastifié, le seuil de température où apparaît cette fragilité peut être abaissée [13]. Il possède un module d'élasticité de 2-7 GPa [17].

b.1.2.5 Propriétés électriques

Le PVC présente une bonne qualité d'isolement électrique. Les pertes diélectriques restent néanmoins suffisantes pour permettre le soudage par haute fréquence [13].

Le PVC est largement utilisé parce qu'il est peu couteux, durable et flexible. Il est utilisé dans le domaine du bâtiment, la tuyauterie, la plomberie et dans nombreuses autres applications.

Il peut également être plus doux et plus souple par l'ajout des additifs (plastifiants) [14].

b.1.3 Les additifs

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur. Deux

principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques.

b.1.3.1 Les stabilisants

Ces additifs permettent de conserver les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. Ils s'opposent au vieillissement, c'est-à-dire inhibent ou retardent le processus responsable des altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux.

b.1.3.2 Les adjuvants technologiques

Les adjuvants technologiques permettent de modifier les propriétés physiques et/ou chimiques des polymères. Il en existe une grande diversité, que l'on peut classer par leur mode d'action ;

b.1.3.2.a Les modificateurs des propriétés mécaniques, qui rendent le polymère plus résistant aux sollicitations mécaniques (charges, renforts, antichoc, plastifiants... etc.).

b.1.3.2.b Les additifs de mise en œuvre (plastifiants, stabilisants, agents de nucléation, agents de réticulation... etc.).

b.1.3.2.c Les modificateurs des propriétés de la surface du polymère (antistatique, lubrifiants... etc.) [18].

1.2.2.2 Les charges

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé. Les propriétés ainsi conférées aux résines dépendent de la nature et de la forme du renfort utilisé (poudre, fibre, filament...etc.) ainsi que de la quantité ajoutée. Les renforts fibreux donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice, ce qui explique leur rôle renforçant. On obtient ainsi une meilleure tenue au choc et une plus grande rigidité [19]. Il existe plusieurs types de renforts [3], on peut citer les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres aramides et les fibres naturelles (lin, coton, chanvre, farine de bois, jute, cellulose, ...) [5]. Dans cette étude, nous nous intéressons aux fibres végétales.

1.2.2.2.a Les fibre végétales

Les fibres végétales sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. Dans une proportion beaucoup plus faible, elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques. Chaque fibre se présente sous la forme d'un composite multicouches dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant un élément structurant très rigide qu'est la cellulose [20]. L'utilisation des fibres naturelles comme renfort de matériaux composites, présente deux principaux avantages. Tout d'abord, ces fibres sont largement disponibles à faible coût et leur utilisation dans l'élaboration des composites constitue de nouveaux débouchés pour les matières agricoles. Aussi, la valorisation des fibres végétales permet la réduction des impacts environnementaux par rapport à des composites conventionnels puisque ce sont des matières premières biodégradables [21].

Les fibres végétales se caractérisent par des proportions cellulose-hémicellulose-lignine très variables d'une espèce à l'autre. Dans la même espèce, ces proportions dépendent de l'organe de provenance des fibres, de l'état de maturité et de l'environnement de croissance des plantes [22]. Le tableau I.1 regroupe les données de littérature concernant les principaux constituants les principaux constituants des fibres de plantes annuelles et de bois [23].

Tableau I.1: Composition de quelques fibres végétales [23].

	cellulose (%)	hémicellulose (%)	lignine (%)
Grignon d'olive	24-36	22-27	26-48.4
Cosse de Riz	45	19	19.5
Cosse de blé	36	18	16
Paille de blé	28.8-48.8	35.4-39.1	17.1-18.6
Bambou	48.2-60.8	25.1	21.9
Bagasse	36.3-55.2	16.8-24.7	18.14-25.3
Eucalyptus	37.6	32.9	19.1
Alfa	45.4	38.5	14.9

1.2.2.2. b Composition chimique des fibres naturelles

En générale, la fibre naturelle est constituée de trois composants principaux : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Comme indiqué dans la figure I.4, ces composants sont

fortement enchevêtrés, liés chimiquement par des forces de Van der Waals et ils sont réticulés en donnant la structure et la rigidité à la plante [24].

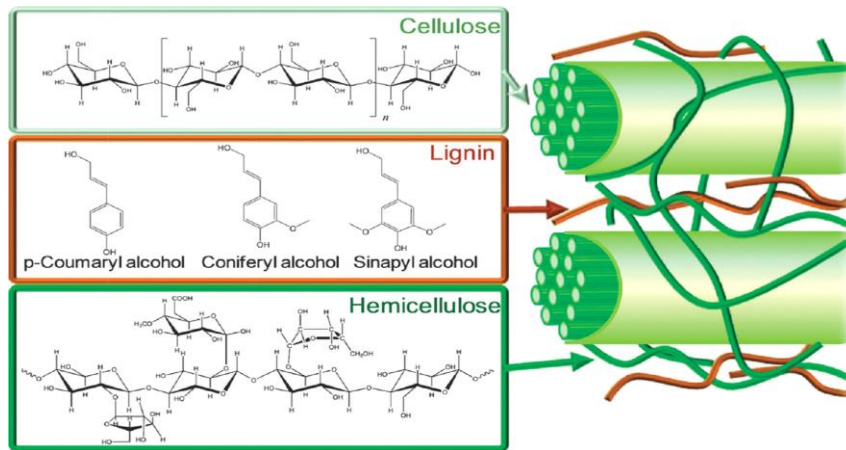


Figure I.4: La composition chimique des fibres naturelles [24].

a Cellulose

La cellulose est le constituant structural principal des parois cellulaires végétales. C'est un homopolymère, dont l'unité de base est le glucose, ou plus exactement un dimère du glucose, le cellobiose. Les unités sont liées entre elles par des liaisons β (1-4) –glycosidiques Schéma I.2. Le degré de polymérisation (en glucose) peut atteindre 15000 [5], La température de transition vitreuse de la cellulose amorphe, qui se situerait au-delà de 200°C, ne peut être évaluée avec précision car la cellulose se dégrade thermiquement à partir de 180°C. La température de fusion des zones cristallines n'est pas accessible car elle est située au-delà de la température de dégradation [5]. La cellulose est une substance naturelle, semi cristalline. Sa fraction amorphe, dans laquelle la disposition des molécules est plus au moins désordonnée, est la plus accessible à l'eau et aux agents chimiques. Elle est pratiquement insoluble dans l'eau, dans les solutions alcalines ou acides diluées. La cellulose est soluble dans très peu de solvants, la cristallinité de la cellulose, qui correspond à la proportion de région ordonnées (zones cristallines), varie considérablement avec son origine et des traitements physiques et chimiques auxquels elle a été soumise [3].

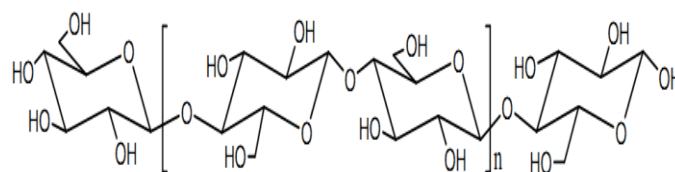


Schéma I.2: Structure chimique de la cellulose [25].

b Hémicellulose

Les hémicelluloses sont des polysaccharides complexes de faible poids moléculaire soluble en milieu alcalin. Par extension, on appelle également hémicellulose tout polysaccharide présent dans la paroi végétale [3]. Elles diffèrent de la cellulose par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et par des ramifications sur la chaîne principale Schéma I.3. En général, les hémicelluloses ont une structure amorphe. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale [25]. On distingue différents types d'hémicelluloses : les xylanes, les mannanes, les glucanes, les galactanes et les glucanes. [3].

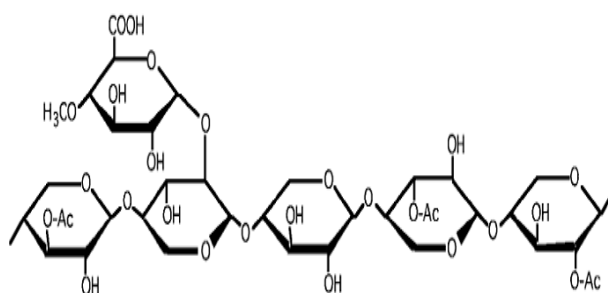


Schéma I.3: Structure chimique de l'hémicellulose [3].

c Lignine

Après la cellulose, la lignine est la substance organique la plus abondante dans les plantes. Elle est chimiquement très différente de la cellulose et des hémicelluloses. C'est un polymère tridimensionnel, amorphe et de nature phénolique, qui assure la rigidité de la paroi cellulaire [25]. Elle provient de la polymérisation radicalaire de trois alcool phénylpropénoïques dont la structure dépendant de l'espèce végétale est indiquée sur la Schéma I.4: l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique [24]. La polymérisation de ces trois alcools conduit respectivement à trois types d'unités dans la lignine, Schéma I.5 [25]. La lignine est généralement obtenue par extraction lors de la cuisson des végétaux pour obtenir des pâtes à papier. Les propriétés physiques et chimiques de la lignine sont étroitement liées aux méthodes d'obtention, car elle est facilement modifiée par des composés chimiques d'où une variation très rapide de ses propriétés. La lignine n'a pas de point de fusion, elle se ramollit entre 100 et 200 °C. Elle se décompose à partir de 270°C comme pour tout polymère, la température de transition vitreuse de la lignine est affectée par la présence de petite molécule d'eau et par sa structure [3].

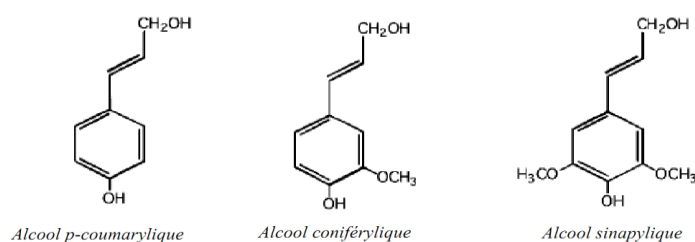


Schéma I.4: Unités précurseurs de la lignine [25].

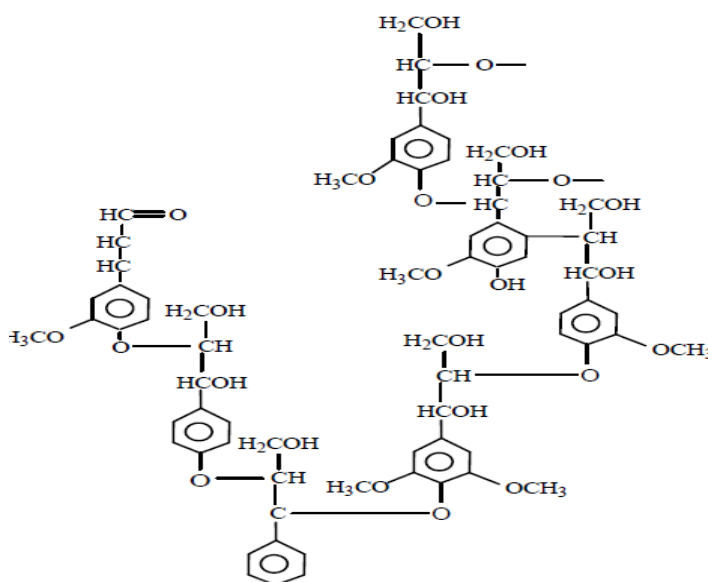


Schéma I.5: Structure chimique de la lignine [25].

I.2.3 Résidu de la Mouture de Céréale (RMC)

Les céréales et leurs dérivées constituent l'alimentation de base dans beaucoup de pays en développement, particulièrement dans les pays maghrébins. En Algérie, les produits céréaliers occupent une place stratégique dans le système alimentaire et dans l'économie nationale. Cette caractéristique est perçue d'une manière claire à travers toutes les phases de la filière. Les produits céréaliers occupent le premier rang (39,22 %), devant les produits laitiers (20,6%), le sucre et sucreries (10%), les huiles et corps gras (10%). De 1995 à 2005, le marché Algérien a absorbé, en moyenne annuelle, 4 millions de tonnes de blés dont 70,44% de blé dur. La figure I.5 retrace l'évolution quinquennale de la production des céréales ; il en résulte une augmentation de la production des blés de 77,8 % en moyenne entre 1961-1965 et 2001-2005, passant de 1,257 à 2, 687 million de tonnes. Cette augmentation est imputable surtout à l'amélioration des rendements.

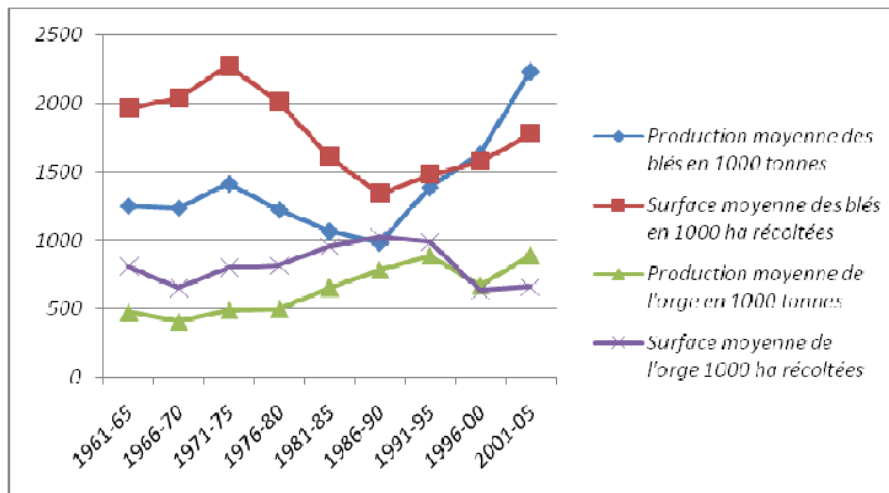


Figure I.5: Evolution de la production des céréales (blés et orge) en Algérie [26].

L'industrie de transformation occupe une place majeure dans le secteur des industries agroalimentaires, en raison des capacités importantes de triturations dont elle dispose. (+230%) par rapport à la taille du marché domestique, réparties entre les moulins publics (95%) et privés (135%), soit respectivement une capacité de trituration de l'ordre de 19 milles et de 27 milles T/jour [26].

Le son de blé est le coproduit de transformation du grain de blé. Il est actuellement peu valorisé, mise à part dans l'alimentation de bétails. Il constitue une source des fibres lignocellulosiques pour la fabrication d'agro-matériaux tels que les panneaux de particules, la papeterie et plus récemment, la production de composites thermoplastiques [27].

I.2.4 Données sur l'oléiculture

Depuis cinq mille ans, l'olivier est cultivé sur la rive orientale de la méditerranée et les olives sont pressées pour extraire de l'huile d'olive [28]. Il fait l'objet d'un intérêt croissant de la part de nouveaux pays, notamment grâce aux résultats des recherches scientifiques qui confirment les caractéristiques positives de cet « or liquide » et sa place fondamentale dans la diète méditerranéenne. Cet intérêt se traduit par une transformation de la structure de la production et une concurrence plus forte entre les pays producteurs. Ce graphe illustre le classement des 10 premiers pays producteurs d'huile d'olive et le volume produit en milliers de tonnes [29].

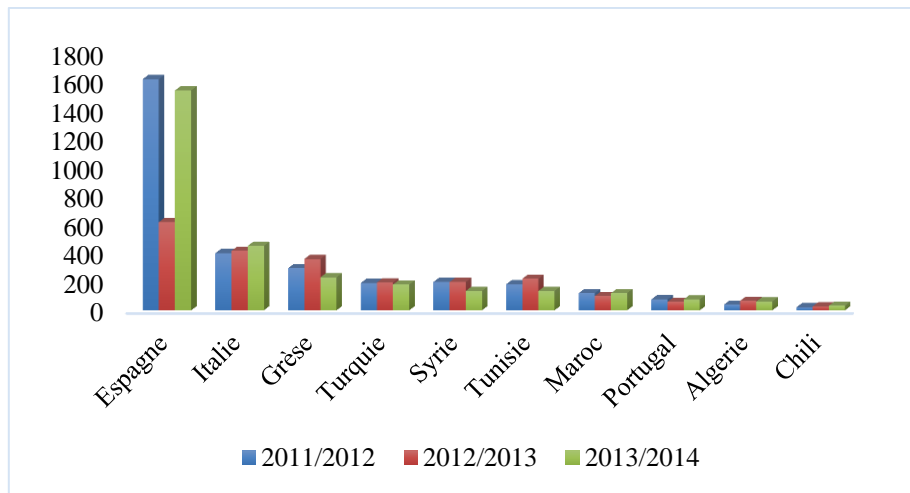


Figure I.6: La production d’huile d’olive dans le monde en milliers de tonnes [29].

La culture de l’olivier revêt une grande importance socio-économique en Algérie, elle occupe la première place, en superficie, par rapport aux autres cultures fruitières algériennes, avant le dattier (20,9 %), les agrumes (8.4%) et le figuier (6.5%). Elle s’étend sur 226337 hectare en 2006, soit 33% de la superficie arboricole. L’Algérie se classe parmi les pays modestes, avec une production de 4100020 quintaux d’olive et 587980 quintaux d’olive de table [30]. Les statistiques de la production d’huile d’olive en Algérie sont illustrées dans la figure suivante.

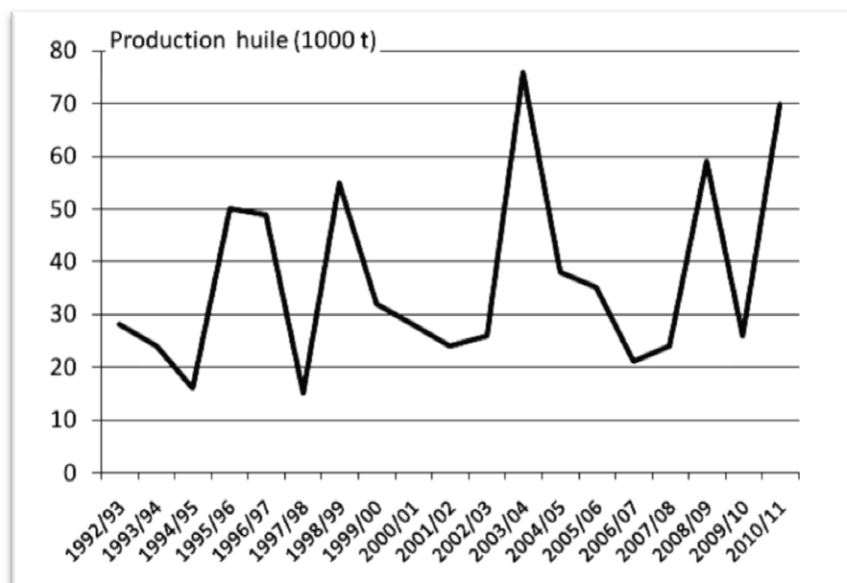


Figure I.7: Evolution de la production de l’huile d’olive en Algérie en milliers de tonnes

Source : Données du MADR 2012 (Ministère de l’agriculture et développement rural)

I.2.4.1 Les grignons d'olives

Les principaux déchets solides générés lors de l'élaboration de l'huile d'olive sont les grignons [31]. Leur poids représente environ un tiers du poids des olives fraîches triturées. Ces déchets contiennent en moyenne 28,5% d'eau, 41,5% de coque, 21,5% de pulpe et 8,5% d'huile [32].

Les pertes annuelles dans les déchets solides (ou grignons) sont d'environ 16.000 T de matières organiques et 21.000 T de matières énergétiques (équivalentes à 10.000 T de Gasoil). Dans les déchets liquides (ou Margines) : 650 T Matière organique, 300 T d'Azote et près de 600 T d'éléments minéraux (Potassium, Phosphore, Calcium, Magnésium...), Ajouté à cela une perte considérable d'eau (en moyenne 15.000 litres par jour au niveau de chaque huilerie [33]). La figure I.8 représente les quantités des rejets solides et liquides par wilaya en Algérie.

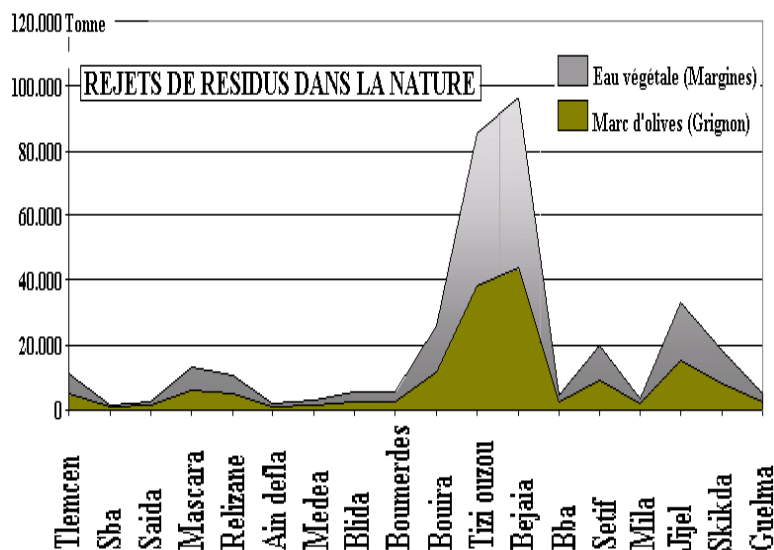


Figure I.8: Quantité de résidus produits pour une production de 40.000 T [33].

Actuellement, le grignon est souvent valorisé par la production d'huile secondaire. Ces huiles sont extraites par extraction chimique à l'aide d'un solvant [32] et peuvent être transformées en savon. Utilisé comme un aliment de bétail après délignification, en Algérie les grignons sont utilisés comme combustibles avec un pouvoir calorifique de 3500Kcal/Kg, pour alimenter en énergie le secteur oléicole et d'autre secteurs, ou carrément incinérées dans la nature en provoquant des désagréments majeurs pour l'environnement [34]. C'est pour cette raison, que nous envisageons dans ce travail à valoriser ce déchet en l'incorporant comme une charge dans une matrice thermoplastique (PVC).

1.2.5 Techniques de mise en œuvre des composites

Les techniques de mise en œuvre de thermoplastiques renforcés par des fibres naturelles sont nombreuses. Elles jouent un rôle important dans les composites car chacune des opérations influe de manière irréversible sur le produit final.

Avant la mise en œuvre finale, des semis produits sont préparés par mélanges de fibres et de matrice, qui sont sous différentes formes :

- Un support fibreux imprégné de poudre fixée ou non thermiquement.
- Un mélange de fibres thermoplastiques (matrice) avec des fibres de renfort.
- Des granulés produits par extrusion [35].
- Des granulés mis en œuvre par calandrage.

1.2.5.a Calandrage

Le calandrage est un procédé de laminage utilisé pour la production de feuilles et de films en polymères. La matière première est préalablement malaxée dans une extrudeuse ou un mélangeur interne, elle est ensuite déposée entre deux rouleaux à haute température (calandre) pour former un bourrelet. La matière dans le bourrelet passe lentement et entre une série de rouleaux chauffés qui lui donnent la forme et l'épaisseur souhaitées [36]. Le calandrage est une technique très ancienne, il est développé conjointement avec le PVC [poly(chlorure de vinyle)] à partir des années 1940. Aujourd'hui encore le PVC reste le polymère le plus transformé par calandrage bien que d'autres polymères puissent être calandrés : les élastomères, les alliages d'élastomères [37].

1.2.5.b Extrusion et le moulage par injection

L'extrusion et le moulage par injection sont les principales techniques utilisées en plasturgie. Par définition, l'extrusion est un procédé de transformation en continu. Il se base sur la transformation d'une matière première (fibre, matrice thermoplastique) qui est sous forme de poudre ou de granulés en un produit continu ayant un profil donné, dans un cylindre chauffé graduellement à l'intérieur duquel il est poussé par une ou plusieurs vis en rotation. Cependant, la matière ramollit (extruda) est injectée directement à l'intérieur du moule par le procédé de moulage par injection qui lui donne une forme définitive [38].

Références bibliographiques

- [1] C. Zapata Massot « synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des propriétés matériaux » Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [2] J. Soro « Elaboration par coulage an bande et caractérisation des composites fibreux à matrice à base de ciment alumineux » Thèse de doctorat, Limoges, 2005.
- [3] LY. El Hadji Babacar « Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose » Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [4] A. Boudenne « étude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques des matériaux composites à matrice polymère » Thèse de doctorat, université paris XII- val de Marne, 2003.
- [5] L. Berreur, B. Maillard , S. Nösperger « L'industrie française des matériaux composites » Etude stratégique réalisée par Nodal Consultants pour le compte de la DiGITIP / SIM, ministère de l'économie des finances et de l'industrie ,2002.
- [6] M. J. Chen, J.J.meister, D.W. Gunnels, D.J.Gardner « A process for coupling wood to thermoplastic using Graft coplymère » Advances in polymer technology, 14(2). 97-109, 1995.
- [7] V. Calard « Approches statistiques- probabilistes du comportement mécanique des composites à matrice céramique » Thèse de doctorat, Université Bordeaux I ,1998.
- [8] A. Lemasçon « Panorama prospectif des marchés composites nom aéronautiques » colloque composites » Thèse de doctorat, université Toulouse ,2007.
- [9] A. Eder, M. Carus « Global Trends in Wood-Plastic Composites (WPC) » Bioplastics Magazine [04/13] Vol.8, 2013.
- [10] L. Berreur, Bertrand de Maillard et Stanislas Nösperger « L'industrie française des matériaux composites » Etude stratégique réalisée par Nodal Consultants pour le compte de la DiGITIP / SIM, ministère de l'économie des finances et de l'industrie, 2002.

- [11] B. Kechaou, « corrélation entre propriétés diélectriques et mécaniques des composites à matrice époxyde renforcée par des fibres de verre E » Thèse de doctorat, école centrale de Lyon ,2003.
- [12] M. Ragoubi « Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne » Thèse de doctorat, Université de Fribourg, Allemagne, 2010.
- [13] M. Carrega et Coll, « Matériaux polymère » 2ème édition. DUNOD, Paris, 2007.
- [14] R. Wirawan, E.S. Zainudin, S.M Sapuan « Mechanical properties of natural fiber reinforced PVC composites » A review Sain Malaysiana 38(4), 531-535, 2009.
- [15] A. Royaux « Compréhension des mécanismes de perte de plastifiant et d'exsudation des PVC plastifiés » Thèse de doctorat, Université Paris-Seine, 2017.
- [16] L. Cartier. Technique d'ingénieur. P332.
- [17] M. Fontanille, Y. Gnanou « chimie et physique- chimie des polymères » Edition dunod-Paris ,2002.
- [18] O. Zaki « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropène » Thèse de doctorat, Université paris, 2008.
- [19] C.A.R.M.A « Glossaire des matériaux composites renforcés de fibres d'origine renouvelable » décembre ,2006.
- [20] F. Michaud « Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique: Aptitude au postformage » Thèse de doctorat, Université Laval, Québec 2003.
- [21] C. Magniont « contribution à la formulation et à la caractérisation d'un éco matériau de construction à base d'agro ressources » Thèse de doctorat, Université Toulouse, Juin ,2010.
- [22] N. A. Yawo « Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bio adhésifs à base de colle d'os de tannin ou de mucilage » Thèse de doctorat, Université Toulouse, 2009.
- [23] M. A. Fuqua, S. Huo, Chad A. Ulven « Natural fiber reinforced composites » Polymer Reviews, 52:259–320,2012.

- [24] H. S. Kambo, A. Dutta « A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications » *Renewable and sustainable energy reviews*, 45,359–378, 2015.
- [25] M. Jebrane, « fonctionnalisation chimique du bois par transestérification des esters d'énol », Thèse doctorat, université Bordeaux, 2009.
- [26] A. Djermoum « La production céréalière en Algérie, les principales caractéristiques » *Revue nature et technologie* n°11, Pages 45- 53, 2009.
- [27] F. Digabel- Houllier « Incorporation de co- produits de paille de blé dans des matrices thermoplastiques : Approche de la compatibilité charge- matrice et propriétés des composites » Thèse de doctorat, Université de Reims champagne ardenne, 2004.
- [28] J. Graille « liquides et corps gras alimentaire » Editions TEC et DOC, Page 467, 2003.
- [29] J.L. Barjol « l'économie mondiale de l'huile d'olive » OCL, 21(5) D502, 2014.
- [30] Analyse statistique de l'évolution de la culture des principaux produits agricoles durant la période 1998-2006. Ministère de l'agriculture. Direction des statistiques agricoles et des enquêtes économiques, 60p. ANONYME, 2006.
- [31] H. Lakhtar « Culture du *Lentinula edodes* (Berk.) Pegler sur résidus oléicoles en fermentation en milieu solide : Transformation des polyphénols des margines » Thèse doctorat, Université Paul cézanne aix marseille III, 2009.
- [32] M. GUISSOUS « La filière oléicole en petite Kabylie: quelles innovations pour un développement durable? » Thèse de doctorat, Université Sétif, 2019.
- [33] L. BACCIONI « Valorisation des sous-produits issus de l'extraction de l'huile d'olives » Société Alfa Laval Spa, Italie 2010.
- [34] A, CHOUCHENE « Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique » Thèse de doctorat, Université de Haute-alsace, 2010.
- [35] S, Bouzouita « Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel » Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon ,2011.

[36] M. Guillemot et C. Patrascu Inrs, Métrologie Des Polluants, Expertise Et Conseils Techniques, (Metropol@Inrs.Version 2-Avril 2019.

[37] J.F. Agassant, R. Hinault « Calandrage », fabrications de corps creux, de films et de fils, Techniques de l'ingénieur Plasturgie, 2001.

[38] L. Amaury « Elaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène » Thèse de doctorat, l'Université de Limoges, 2017.

Chapitre II : l'interface fibre/matrice

II.1 Introduction

Dans un matériau composite, l'interface fibre /matrice joue un rôle important, elle permet de transmettre les chargements de la matrice vers le renfort, et par conséquent assurer la cohésion entre la fibre et matrice lors d'une sollicitation. La nature du composant cellulosique des fibres naturelles représente une importante caractéristique de l'interface fibre /matrice. Comme les fibres naturelles sont incompatibles avec les résines thermoplastiques, des modifications de la fibre ou bien de la matrice s'avèrent nécessaires. Ces différents traitements apportent le plus souvent des propriétés assez importantes aux fibres naturelles (propriétés barrières, énergie de surface abaissée, etc.) et permettent d'établir quelquefois de véritables liaisons covalentes entre fibres et matrice.

Dans ce qui suit, nous présenterons une description des différentes méthodes de modifications de surface pour améliorer l'adhésion interfaciale fibre-matrice.

II.2 Adhésion

Par définition la notion d'adhésion correspond à l'ensemble des forces interfaciales intervenant entre deux corps suffisamment proches [1], cela conduit à la formation d'un contact interfacial au niveau moléculaire entre les différents composés. Les molécules se déplacent ensuite pour atteindre l'équilibre d'adsorption en formant des liaisons physiques, plus ou moins fortes selon leur nature et/ou réagissent chimiquement pour former des liaisons covalentes. Afin d'expliquer la nature des et/ ou interactions mis en jeu lors du processus d'adhésion interfaciale, plusieurs théories ont été proposées.

II.2.1 L'adhésion mécanique

L'adhésion y est assurée par un ancrage mécanique du polymère qui pénètre dans les microcavités et irrégularités de surface du substrat avant la solidification [2].

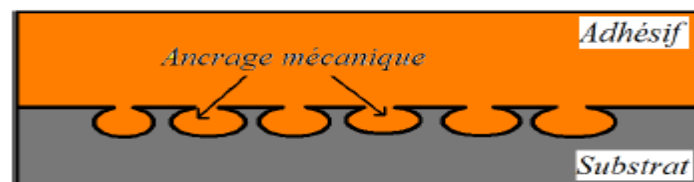


Figure II.1: Schéma de l'ancrage mécanique entre un substrat et un adhésif [3].

La rugosité est donc extrêmement importante pour favoriser l'ancrage mécanique. Ebnesajjad [4] a suggéré que les propriétés d'adhérence pourraient être améliorées en augmentant la rugosité de surface. Maeva et al ont souligné qu'une forte adhésion est obtenue si l'adhésif a deux propriétés principales. La première est liée à sa capacité de mouiller le substrat et la deuxième indique que l'adhésif doit avoir des caractéristiques rhéologiques adéquates pour pénétrer la surface de substrat dans un temps raisonnable [5].

II.2.2 Théorie électrostatique

La théorie électrostatique considère qu'un transfert d'électrons se produit à l'interface adhésif/substrat [2].

L'adhésion serait due à l'existence des forces attractives qui se produisent entre des surfaces avec des charges électriques différentes et la contribution des forces électrostatiques à la force de la liaison augmente avec la densité de la charge [6]. Le mécanisme de la théorie électrostatique est présenté dans la figure II.2.

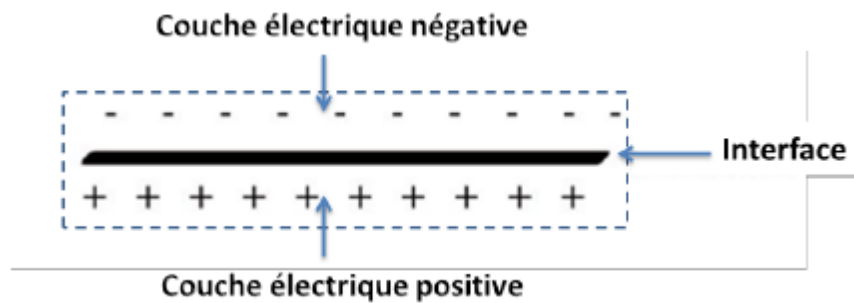


Figure II.2: Deux couches électriques opposées à l'interface dans la théorie électrique [7].

II.2.3 Théorie thermodynamique ou mouillage

La théorie thermodynamique ou mouillage est le modèle le plus utilisé dans l'approche des phénomènes d'adhésion. [2]. Selon ce modèle, des liquides ainsi que des solides disposent d'une énergie de surface libre créée par des interactions interatomiques et/ou intermoléculaires, soit de des interactions de type Van der Waals, soit des interactions polaires acido-basique.

II.2.4 Théorie de la diffusion

La théorie de la diffusion a été proposée pour la première fois par Voyutskii [8] où il considère que l'adhésion est formée par la diffusion mutuelle (inter-diffusion) des macromolécules.

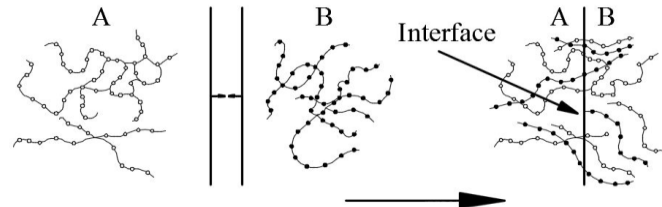


Figure II.3: La théorie de l'adhésion par diffusion: a - inter-diffusion d'adhésif; b - molécules de substrat [9].

La diffusion se produit lorsque la mobilité des chaînes cellulosiques de la fibre est suffisante pour s'entremêler aux chaînes du polymère ou lorsque des segments des chaînes sont solubles dans la matrice. On obtient cette mobilité en utilisant des agents de couplage par exemple [7].

II.2.5 Théorie chimique

Cette théorie repose sur la formation de liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre la surface du substrat et le polymère généralement par utilisation d'agents de couplage [2]. La figure II.4 présente les liaisons chimiques formées entre une fibre végétale et une matrice avec la présence d'agent de couplage.

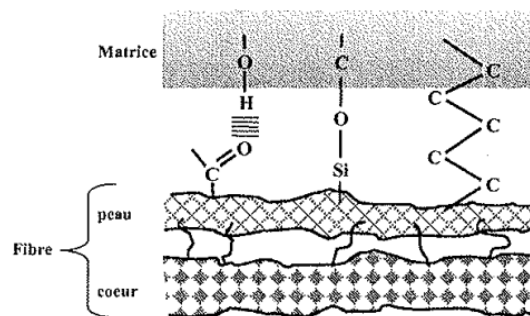


Figure II.4: Le principe des interfaces fibre végétale-matrice [7].

II.3 Modification des interactions à l'interface d'un matériau composite

Les liaisons créées à l'interface des matériaux composites déterminent ces propriétés physico-chimiques, c'est pour cela qu'on cherche souvent à améliorer l'interface entre la surface hydrophiles des fibres et le polymère hydrophobe utilisé comme matrice pour avoir une bonne adhérence fibre/matrice. Il existe de nombreuses techniques afin de rendre compatible les fibres naturelles et la matrice thermoplastiques. Ces différentes techniques peuvent être classées en deux catégories : les méthodes de modification physiques et les méthodes chimiques.

II. 3.1 Les méthodes de modification physiques

II.3.1.1 Traitement plasma

La technique de traitement plasma consiste à exposer la surface de charge naturelle ou de polymère à une décharge de gaz ionisé dans une enceinte vide [10]. En conséquence, Un agrégat d'ions, des radicaux, des électrons et des photons se créent, c'est la naissance du plasma. Ces entités actives interagissent avec les surfaces mises en jeu. Il en résulte, à la surface, la formation des groupements chimiques fonctionnels dépendant de la nature de la phase gazeuse utilisée [2]. Lai et al [11] ont étudié l'effet de traitement plasma sur les polymères, polycarbonate (PC), polypropylène (PP) et polyéthylène terephthalate (PET). Ils ont constaté des modifications de la composition et de la morphologie des surfaces des polymères. Ils ont conclu que la surface des polymères ont tendance à être hydrophile et que la liaison C=O est le facteur principale de l'amélioration de caractère hydrophile des polymères.

Sinha [12] a utilisé le traitement plasma pour modifier la structure des fibres cellulosiques. Les fibres de jute sont traitées avec du plasma froide d'argon pendant 5,10, 15 minutes, il a constaté des changements macromoléculaire et micro-structurale des fibres après le traitement et cela est dû au bombardement d'ions à haute énergie sur les surfaces des fibres.

Cheng et al [13] ont mené une étude sur l'effet de traitement plasma sous atmosphère sur les polymères polypropylène (PP) et polyéthylène téréphthalate (PET), après le traitement, ils ont remarqué une diminution de l'angle de contact des polymères avec l'eau et apparition des radicaux oxygénés tel que -C=O, -OH, COO-.

II.3.1.2 Traitement au corona

Parmi les procédés les plus utilisés dans le traitement de surface des matériaux est le traitement corona. Cette technique consiste à appliquer un champ électrique de haute tension (1300 à 1500 volts) et à haute fréquence à travers un espace d'air situé entre deux électrodes [14], qui se traduit par une oxydation de la surface et une augmentation de la mouillabilité des substrats traités [2].

Vladkova et al [15] ont étudié l'effet de traitement corona sur la farine de bois qui est utilisé comme une charge dans les composites farine de bois / caoutchouc nitrile butadiène (NBR). Ils ont observé l'amélioration des propriétés mécaniques qui est attribué à l'amélioration des interactions à l'interface des composites Farine de bois/NBR.

Selon Ragoubi et al [16], le traitement des fibres par décharge corona se traduit par une oxydation de surface de la fibre ce qui conduit à une amélioration de la compatibilité interfaciale entre la matrice et la fibre.

II.3.1.3 L'irradiation par Ultra- Violet

Le traitement par Ultra-Violet une méthode alternative simple et intéressante. Elle permet d'oxyder des surfaces [17]. Kim et al [18] ont révélé que le traitement sous ultra-violet des composites carbone /époxy augmentent la concentration d'oxygène avec une augmentation de la densité des liaisons C=O et une diminution des liaisons C-C, C-H et C-O à la surface des composites conduisant à l'amélioration d'adhésion interfaciale. Ils ont observé aussi, une augmentation de l'énergie de surface de plus de 90% ainsi une augmentation de la résistance maximale au cisaillement. Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques des composites, Gassa et al [19] ont appliqué le traitement ultra-violet sur les composites fibres de jute /époxy, ils ont constaté l'augmentation de la polarité des fibres ainsi que l'amélioration des propriétés mécaniques des composites. D'autre part, Al-Kafi et al [20] ont remarqué l'amélioration de la résistance aux chocs des composites fibres de jute/fibre de verre renforcé par polyester insaturé.

II.3.1.4 Le traitement par rayons Gamma

Le traitement par rayons Gamma est une technique qui est basée sur l'exposition d'une surface à une forte énergie [14], qui est supérieures à 100Kev et une longueur d'onde inférieure à 10 pico mètre [2]. Dans le cas des matériaux cellulosiques, le traitement par

rayons Gamma peut entraîner des ruptures au niveau des ponts de rattachement de monomères d'où une diminution des masses moléculaires [14]. Le traitement par les rayons Gamma a été utilisé pour traiter la surface des fibres de carbone, selon Wan et al [21], ils ont constaté que les composites renforcés par des fibres de carbone traités par rayons Gamma présentent une meilleure propriété de flexion et de cisaillement par rapport aux composites non traités est cela en raison d'amélioration d'adhésion interfaciale qui est probablement due à la teneur plus élevée du groupement carboxyle sur la surface des fibres traités.

De même Shojaie et al [22] ont étudié l'effet de rayonnement gamma sur les propriétés physiques et mécaniques des composites fibres de bois/ polypropylène. Les composites élaborés ont été exposés à différentes doses des rayons Gamma dans une variété de 0 à 75 KGy. Les auteurs ont observé d'une part, l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques des composites et d'autre part, la diminution de la stabilité thermique des composites. Borysiak [23] a étudié les effets des radiations gamma sur les propriétés physiques des fibres de jute, ils ont montré que le rayonnement à des doses élevées entraîne la fragmentation des molécules (anhydroglucoses, hémicelluloses, lignines) et la dégradation chimique. L'ablation de la lignocellulose observée a été attribuée à la faiblesse des liaisons chimiques entre la lignine, les hémicelluloses et la cellulose.

II.3.2 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 [24]. A titre d'exemple de modification chimique de surface on peut citer :

II.3.2.1 Les traitements aux anhydrides

Les anhydrides sont couramment utilisés dans les WPC. Les anhydrides possèdent deux groupes fonctionnels. Les deux groupes carboxyles (-COO-) peuvent se lier à la fibre de bois par estérification ou liaison hydrogène [24].

L'estérification de la cellulose est le plus souvent réalisée dans un milieu acide avec des anhydrides correspondants à l'acide dans la plupart des cas. Elle permet d'obtenir les sulfates, phosphates, carbamates et acétates de cellulose et d'autres types de cellulose esters. Les modifications chimiques en profondeur permettent de rendre la cellulose thermoplastique [14].

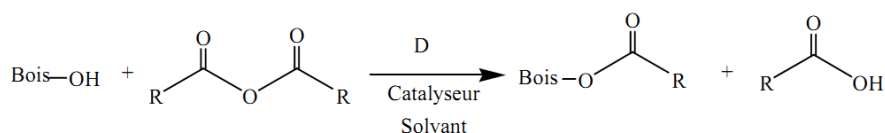


Figure II.5 la réaction entre le bois et un anhydride d'acide [5].

Jebrane et al [25] ont fait une étude comparative sur l'acétylation de bois de pin maritime par réaction avec l'acétate de vinyle (AV) et l'anhydride acétique (AA).

La réactivité de cellulose et de lignine du bois vis-à-vis de AV ou AA a été étudiée à l'aide de différentes techniques. Les produits dissous dans le milieu réactionnel après l'acétylation de bois par les deux méthodes ont été analysés par chromatographie HPLC.

Les réactions de bois avec AV et AA ont été réalisées dans les mêmes conditions, sauf que la quantité de carbonate de potassium qui est utilisé comme catalyseur a été ajoutée dans le cas de l'acétylation par AV. Ils ont constaté que les systèmes AV/DMF (diméthylformamide) /K₂CO₃ (carbonate de potassium) et AA/DMF ont une réactivité différentes en ce que concerne les composants de bois et aussi pour les bio polymères isolés. Lorsque les réactions sont effectuées dans les mêmes conditions, les deux systèmes permettent de donner un même rendement du bois acétylé. Cependant l'analyse HPLC des produits dissous dans le milieu réactionnel après l'acétylation a suggéré que les sites de cellulose de bois ont été plus attaqués par AV que par AA. Ce qui confirme l'hypothèse qui a été proposée par Jabrane et Sèbe en 2007 [26], indiquant que les matériaux acétylés sont produits dans tous les cas, mais les différentes réactions peuvent conduire à des performances différentes. Les avantages de traitement dépendent fortement des conditions de processus. Ce résultat a été confirmé par une expérience supplémentaire, lorsqu'ils ont envisagé l'estérification des sites de cellulose inaltérée de l'échantillon acétylé par AA en ajoutant du propionate de vinyle VP pour achever la réaction d'estérification. La spectroscopie FTIR a révélé que des réactions secondaires ont été produites lors d'utilisation de AV, cela est confirmé par la formation des fragments de benzoyle qui sont produits avec le système VA/DMF/K₂CO₃, par co-acétylation d'un certain nombre de lignine aromatique.

Gardea- Hernandez et al [27] ont développé une méthode pour modifier la fibre de bois en absence de solvant. La modification chimique a été réalisée au moyen d'une réaction consécutive (cellulose /acide oxalique/alcool cétylique) cette réaction est effectuée à 110°C pendant 30 min. Le produit de réaction a été lavé par extraction à l'eau et l'hexane et ensuite caractérisé par l'utilisation de techniques spectroscopiques (IRTF et RMN).

Les résultats d'analyse IFTR ont révélé la présence de groupe C=O qui indique que la réaction d'estérification est réalisée avec succès, même si la taille des fibres a été affectée par la friction et le traitement. Les images de microscopie électronique à balayage ont montré que le traitement chimique de la surface a produit une forte interaction interfaciale entre la fibre et PEHD et cela est dû à l'imprégnation de la fibre à la matrice. Les résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG) ont montré une augmentation de stabilité thermique de la fibre modifiée par rapport à la fibre non modifiée. Cette amélioration peut être liée à la formation de groupe ester et le greffage des radicaux cétyle qui induisent une bonne adhésion interfaciale. Il peut donc être conclu qu'il est possible de modifier chimiquement la fibre lignocellulosique sans présence de solvant. La méthode développée dans leur étude est pratique, le processus est simple ce qui raccourcit le temps nécessaire pour le traitement et le lavage et en réduisant le coût des composites fibre/thermoplastique.

Djidjelli et al [28] ont étudié l'effet de l'anhydride maléique comme traitement chimique de la fibre de sisal sur le changement des propriétés mécaniques, stabilité thermique et la capacité d'absorption d'eau pour les composites PVC/sisal. L'incorporation des fibres de sisal non traitées a affecté les propriétés mécaniques des composites. Les caractères hydrophiles et polaires des fibres sont les causes principales de l'incompatibilité du PVC avec les fibres de sisal. En fait, cette étude a prouvé que la quantité d'absorption d'eau augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration de la fibre dans le composite. Le traitement par l'anhydride maléique a permis une amélioration de la compatibilité des composites PVC/sisal, qui ont traduit des améliorations dans diverses propriétés fonctionnelles: diminuer la quantité d'absorption d'eau, améliorer les propriétés de traction, les propriétés d'impact et la dureté.

II.3.2.2 Traitement alcalin

Le traitement en milieu alcalin consiste à immerger la charge dans une solution de soude plus ou moins concentrée à température ambiante ou à reflux pendant plusieurs dizaines de minutes [29]. Le traitement par l'hydroxyde de sodium (NaOH) de la fibre favorise l'ionisation du groupe hydroxyle de l'alcoolate [30].

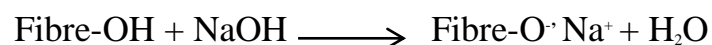


Figure II.6: Traitement alcalin des fibres cellulosiques

La soude nettoie la surface des fibres d'une grande quantité d'impureté, néanmoins une concentration élevée provoque et forme des coupures à la surface de la fibre [31].

Selon Rokbi et al [32] Un traitement alcalin des fibres avec NaOH à 10% sur une période de 24 heures a conduit à l'amélioration de la résistance à la flexion et le module de flexion d'environ 60% et 62% respectivement. Cependant le traitement des fibres sur une période prolongée (48 h) rend les fibres plus rigides et plus cassantes. D'après Nam et al [33] Le traitement alcalin des fibres de coco a augmenté le lien interfaciale et la mouillabilité des fibres par la résine PBS, menant à l'amélioration des propriétés mécaniques des composites.

D'après les résultats expérimentaux, Liu et al [34] ont remarqué que la modification chimique des fibres de jute peut éliminer les impuretés de surface et de réduire le diamètre de la fibre. Elle peut supprimer certaine quantité d'hémicellulose, de la lignine et de pectine recouvrant la surface externe de la paroi cellulaire de la fibre. En résulte la modification chimique de la fibre par le traitement alcalin peut améliorer les propriétés mécaniques des composites et cela est due à l'amélioration de la compatibilité entre la fibre de jute et la matrice polymère en réduisant les microvides à l'interface. Ces résultats sont en accord avec celle de Nedjma et al [35] qui ont remarqué une amélioration des propriétés mécaniques des composites PVC /papier journal.

II.3.2.3 Traitement par les silanes

Les alcoxysilanes $\text{SiX}(\text{OR})_3$ sont utilisés comme agents de couplage pour que la fibre adhère à une matrice polymère dans le matériau composite. En présence d'humidité, les groupes alkoxy hydrolysables conduisent à la formation des groupements silanol. Ces derniers réagissent avec les groupements hydroxyle de la fibre formant des liaisons covalentes stables à la paroi cellulaire, qui sont adsorbés sur la surface de la fibre, Figure II.7 [36].

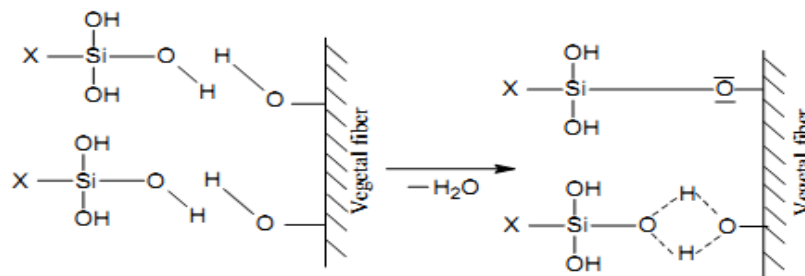


Figure II.7: Réaction des silanols avec les groupements hydroxyle des fibres végétales [36].

Le traitement adéquat de la fibre avec les silanes peut augmenter l'adhésion interfaciale de la matrice polymère et d'améliorer les performances mécaniques des composites fibre-polymère [37]. Les résultats d'étude apportés par Alix et al [38] ont montré que le traitement des fibres de lin par les silanes et le styrène améliore la résistance à l'eau. Ainsi que une bonne adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice a été obtenue en raison de la réaction de réticulation et les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les liaisons hydroxyle de la fibre traitée par le silane. De même Orue et al [39] ont trouvé que les composites à base de fibre de sisal traité par le silane présentent une meilleure propriété mécaniques.

II.3.2.4 Traitement par benzylation

La benzylation est une transformation importante en synthèse organique [40]. L'inclusion du groupement benzoyle sur les fibres naturelles conduit à la formation des liaisons ester, ce qui réduit le caractère hydrophile de la fibre et le rendre plus compatible avec la matrice [41,42].

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

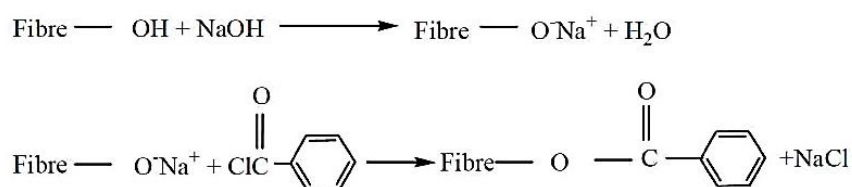


Figure II.8: La réaction entre la fibre prétraitée et le chlorure de benzoyle [41].

Joseph et al [41] ont utilisé une solution d'hydroxyde de sodium et de chlorure de benzoyle pour traiter les fibres de sisal. Les fibres de sisal ont été d'abord, prétraitées par l'hydroxyde de sodium pour activer le groupe hydroxyle de la lignine et de la cellulose des fibres. Ensuite, les fibres ont été immergées 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 éliminer l'excès de chlorure de benzoyle, à la fin, les fibres ont été lavées et séchées à 80 °C pendant 24 h. ils ont observé une amélioration de l'adhésion interfaciale et la stabilité thermique de la fibre.

Aznizam et al [43] ont étudié l'effet de traitement par benzylation sur les propriétés mécaniques des composites fibres courtes de fruit de palmier (OPEFB) /polychlorure de vinyle (PVC). D'après leur résultats ils ont constaté que la résistance à la traction des

composites diminue à mesure que le taux de la fibre traitée et non traitée augmente. Cela est dû à la non-miscibilité entre la fibre et la matrice provoquant des vides entre le polymère et la charge. Comme, ils ont observé l'augmentation de module d'élasticité de façon constante avec l'augmentation de la teneur en fibre traité et non traité. Ce résultat est attribuée à l'amélioration de la rigidité du composite en raison de l'introduction de la fibre de (OPEFB) dans la matrice PVC, cela veut dire que la fibre limite la mobilité de la chaîne de PVC.

Dhamalakshmi et al [44] ont étudié l'effet de divers traitements chimiques tels que le traitement alcalin, le traitement au permanganate, benzylation, acrylation et acétylation sur les fibres d'arec. D'après les résultats de la microscopie électronique à balayage, ils ont observé une surface rugueuse avec le traitement aux permanganate et le traitement avec le chlorure de benzoyle, de même, ce dernier forme une liaison ester avec les fibres d'arec réduisant ainsi son caractère hydrophile et la rendre plus compatible avec la matrice. La benzylation améliore également la stabilité thermique de la fibre.

Isadounene et al [45] ont étudié l'effet des traitements chimiques (alcalin, silane, benzylation) sur les propriétés des biocomposites à base d'acide polylactique (PLA) renforcé avec la farine de grignon d'olive. D'après les résultats de leurs études, ils ont constaté que le traitement chimique de la surface améliore la compatibilité entre la matrice PLA et la farine de grignon d'olive, en effet, les propriétés mécaniques et thermomécaniques des composites à fibre traitée ont été améliorées par rapport à celle du PLA pur et des composites à fibre non traitée.

Mukesh et al [46] ont étudié l'effet de différents traitements chimiques tels que le traitement alcalin, l'acétylation, le permanganate de potassium, les peroxydes, la benzylation sur les propriétés mécaniques des composites à fibres naturelles. D'après leurs résultats, ils ont constatés que les divers traitements améliorent les propriétés mécaniques des composites.

II.3.2.5 Traitement chimique en utilisant les agents compatibilisants :

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 [2]. L'agent de compatibilisation le plus souvent testé est le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM) qui possèdent deux groupements antagonistes, une partie polaire qui a une forte affinité avec les fibres cellulosiques et une partie apolaire qui possède une forte affinité avec les thermoplastiques Figure II.9 [47].

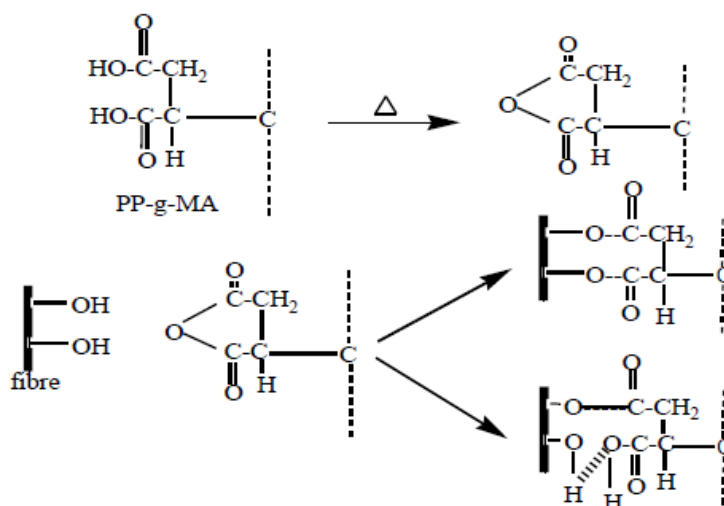


Figure II.9: Réaction de la fibre cellulosique avec PP-g-MA [47].

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés en utilisant les agents de couplage, Kim et al [48] ont étudié l'effet de l'ajout des agents compatibilisants à savoir le PP-g-MA et le PE-g-MA sur les propriétés thermiques des composites à matrice PP et PEBD respectivement. Les résultats ont révélé que la stabilité thermique, la température de dégradation et le taux de cristallinité des composites traités ont légèrement augmenté avec l'augmentation du PP-g-MA, comparé aux non traités. Par contre la rigidité des composites n'est pas affectée par la modification. Vilaseca et al [49] sont intéressés à l'étude des propriétés mécaniques des composites PP/fibres de bananier (20, 30,40%) en utilisant un agent de couplage PP-g-MA (2, 4, 8%). Ils ont constaté que les propriétés mécaniques des composites à fibres traitées sont meilleures que celles des composites à fibres non traitées. La présence de l'agent compatibilisant a amélioré l'adhésion interfaciale entre la matrice thermoplastique et la charge végétale. De ce fait, la dispersion de la charge est bonne induisant de meilleures performances des composites élaborés

Rosa et al [60] ont mené une étude sur les composites PP/ farine de cosse de riz (FCR) en utilisant PP greffé par l'anhydride maléique comme agent de couplage.

Les composites sont préparés par l'extrusion à chaud. Les résultats ont montré que la résistance à la traction est améliorée en présence de l'agent de couplage PP-g-MA. La rigidité des composites a augmenté avec l'augmentation de taux de la charge et ils ont vérifié que le rapport PP-g-MA/FCR = 0,03 produit les meilleurs résultats. La détermination de la densité a

montré que les composites PP/ FCR sont des matériaux légers. L'ajout du PP-g-MA a également réduit le degré d'absorption de l'eau (>20%). Ces matériaux sont plus adaptés pour l'utilisation dans l'environnement humide. L'analyse au microscope électronique à balayage, a montré que les composites PP/FCR couplés de l'agent de couplage PP-g-MA, présentent une morphologie plus homogène grâce à une meilleure compatibilité entre la charge et la matrice. De même Kabayashi et al [61] ont étudié l'effet des agents compatibilisants PEGMA et PP-g-MA sur les composites de polyéthylène haute densité (PEHD) et polypropylène (PP) renforcé par des fibres lignocellulosique (LCF). D'après leurs résultats, ils ont constaté que les propriétés mécanique des composites LCF/polyoléfine ont été considérablement augmentées après l'addition d'un agent compatibilisant en particulier, les résistances à la traction des composites des composites LCF/PEHD à 20% en masse et LCF/PP à 30% en masse ont été améliorés de 30% et 57% respectivement.

Hammiche et al [52] ont synthétisé un nouvel agent compatibilisant (PVC-g-MA), il a été greffé à partir de l'anhydride maléique sur les chaînes macromoléculaires de PVC, cette réaction a été suivi par IRTF, ils ont observé deux bandes d'absorption de faibles intensité localisées aux environs de 1857cm^{-1} et 1797cm^{-1} , ils ont attribué ces bandes à l'anhydride maléique greffé. Elles sont dues respectivement, à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique des carbonyles C=O. Ce qui confirme que le greffage de l'anhydride maléique sur le PVC a eu lieu. De même Hammiche et al [53] ont étudié l'effet de PVC-g-MA comme agent compatibilisant sur les composites PVC /alfa. Ils ont utilisé trois types de PVC-g-MA (PVC-g-MA1, PVC-g-MA2, PVC-g-MA3) qui ont été synthétisés par greffage de l'anhydride maléique sur le polychlorure de vinyle après une, deux et trois heures respectivement. Après l'ajout de ces compatibilisant, ils ont constaté une amélioration de la résistance mécanique et la stabilité thermique des composites, ainsi que les meilleurs résultats ont été obtenus avec PVC-g-MA3, qui contient une plus grande quantité des groupes d'anhydrides.

II.4 Recyclage des composites

Les matériaux à matrice polymère offrent des performances physiques et chimiques exceptionnelles, ils sont utilisés à grande échelle dans des applications industrielles variées. Cependant, à la fin de vie des composites, une mise en décharge et le brûlage étaient les voies finales les plus courantes [54]. Néanmoins, le recyclage peut être considéré comme une technique de valorisation [55], car il permet de diminuer certains impacts anthropiques en réduisant les quantités de matières premières nécessaires à sa production. Les concepteurs

seraient alors à même d'équilibrer coût et efficacité énergétique par la production de matériaux dits de *seconde génération* [56]. Il existe trois principaux types de recyclage des déchets des composites :

- **Le recyclage thermique :** Les matériaux composites, en raison de leur teneur en polymère, ont un pouvoir calorifique permettant leur valorisation par production d'énergie. Ils sont constitués d'éléments combustibles et non combustibles.
- **Le recyclage chimique :** est un ensemble de techniques chimiques permettant deux procédés différents. D'une part, la chaîne polymérisée est cassée pour revenir aux matériaux de base, c'est-à-dire aux monomères qui ont servi à les fabriquer et d'autre part, le matériau est dissout grâce à un solvant sélectif, libérant par précipitation les additifs et matériaux secondaires.
- **Le recyclage mécanique :** aussi appelé "valorisation matière" est un cycle d'opérations mécaniques mis en œuvre dans le but de transformer les matériaux usagés en nouveaux produits, soit pour de nouvelles applications, soit pour la même utilisation que précédente, [57].

Le recyclage de matériaux composites thermoplastiques renforcés avec des fibres naturelles peuvent être classé en fonction de la durée de vie utile du produit (dans le cadre du comportement au vieillissement). Les propriétés de la matrice, des fibres et de l'interface fibre-matrice changent à chaque recyclage [58]. Ceci est particulièrement vrai pour le rapport d'aspect (L / D) des fibres, qui représente le rapport entre la longueur (L) et le diamètre (D) des fibres de renforcement. Le rapport hauteur / largeur est le facteur clé du renforcement des mécanismes d'un composite car il définit la liaison interfaciale ainsi que le transfert de charge entre les fibres et la matrice [54].

Plusieurs auteurs ont étudié le recyclage des composites. Bourmaud et al [59] ont mené une étude sur le recyclage des composites PP /chanvre et PP/sisal avec les mêmes proportions massiques 70% résine et 30%fibres. D'après les résultats obtenus, ils ont remarqué une diminution importante de la longueur des fibres au cours des cycles d'injection qu'ils ont attribuée à la rupture des fibres au cours de chaque cycle d'injection. De même pour le facteur de forme (L_F/L_D) qui marque à son tour une baisse qui est liée à une diminution de la longueur et de diamètre de la fibre par cisaillement en cours de cycles. Les cycles d'injection ont également une influence sur les propriétés mécanique en traction des composites, après 7 cycles d'injection. Ils ont noté une légère diminution de 10% du module initiale. Pickering et al [60] ont montré qu'après 8 cycles d'injection, les propriétés mécaniques des composites

PP/fibre de bois tels que la résistance à l'impact, la résistance en flexion, le module de flexion diminuent avec le nombre de cycles d'injection. Cette diminution est essentiellement liée à l'endommagement et à la diminution de la longueur des fibres. Tjvidi et al [61] ont étudié l'effet du recyclage sur le comportement hygroscopique des composites polyéthylènes haute densité renforcé avec la fibre naturelle. Les résultats de leur étude ont confirmé que le processus de recyclage a amélioré la résistance à l'eau et cela est dû à une meilleure distribution des fibres dans la matrice.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Hattali « Caractérisation et modélisation thermomécaniques des assemblages métal-céramique élaboré par thermo-compression » Thèse de doctorat, l'école centrale de Lyon, 2009.
- [2] M. Ragoubi « Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne » Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy, 2010.
- [3] P. Glaris « Ingénierie de surface de matériaux composites pour l'aéronautique. Chimie et topographie de surface, une aide au démoulage ? » Thèse de Doctorat, Université du Maine, 2013.
- [4] S. Ebnesajjad « Adhesion Technology » Handbook Second Edition, William Andrew Inc., Norwich, New York, USA, 2008.
- [5] E. Maeva, I. Severina, S. Bondarenko, G. Chapman, B. O'Neill, F. Severin, R.G. Maev « Acoustical Methods for the Investigation of Adhesively Bonded Structures » A Review, Canadian Journal of Physics, 82, 981-1025, 2004.
- [6] A. Baldan « Adhesively-Bonded Joints and Repairs in Metallic Alloys, Polymers and Composite Materials: Adhesives, Adhesion Theories and Surface Pretreatment » Journal of Materials Science, 39, 1-49, 2004.
- [7] D. C. Nguyen « Caractérisation de l'interface fibre/matrice. Application aux composites polypropylène/chanvre » Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes, 2016.
- [8] S.S. Voyutskii « Autohesion and Adhesion of High Polymer » Polymer Reviews,4, First American edition, Interscience Publishers, Inc,1963.
- [9] G. Fourche « An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part I: Fundamentals » Polymeric Engineering and science, 35, 957-67, 1995.
- [10] J.R.J. Wingfield « Treatment of composite surfaces for adhesive bonding » International Journal of Adhesion and Adhesives, 13(3), 151-156, 1993.

- [11] L. Jiangnan, S. Bob ,X. Jianming ,Y. Sha ,Z. Weijiang ,M. Melvyn ,D.M. Barry , W.Yugan « Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment » *Applied Surface Science*, 252 ,3375–3379, 2006.
- [12] E. Sinha « Effect of Cold Plasma Treatment on Macromolecular Structure, Thermal and Mechanical Behavior of Jute Fiber » *Journal of Industrial Textiles*, 38(4), 317–339, 2009.
- [13] C. Cheng , Z. Liye, R.J. Zhan « Surface modification of polymer fibre by the new atmospheric pressure cold plasma jet » *Surface and Coatings Technology*, 200, 6659–6665, 2006.
- [14] L.Y. El Hadji Babacar « Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose » Thèse de doctorat, Université Grenoble, 2008.
- [15] T. G. Vladkova, P. D. Dineff, D. N. Gospodinova « Wood Flour: A New Filler for the Rubber Processing Industry. II. Cure Characteristics and Mechanical Properties of NBR Compounds Filled with Corona-Treated Wood Flour » *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 883–889, 2004.
- [16] M. Ragoubia, B. Georgea, S. Molinaa, D. Bienaiméb, A. Merlina, J.M. Hiverc, A. Dahoun « Effect of corona discharge treatment on mechanical and thermal properties of composites based on miscanthus fibres and polylactic acid or polypropylene matrix » *Composites: Part A*, 43, 675–685, 2012.
- [17] K. Kato, V.N. Vasilets, M.N. Fursa, M. Meguro, Y. Ikada, K. Nakamae « Surface oxidation of cellulose fibers by vacuum ultraviolet irradiation » *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 357-361, 1999.
- [18] J. M. Kim, J. K. Kim, D. G. Lee « Ultraviolet surface treatment for adhesion strength improvement of carbon/epoxy composite » *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17 (11),1523–1542 ,2003.
- [19] J. Gassan, V. S. Gutowski « Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites » *Composites Science and Technology*, 60, 2857-2863, 2000.
- [20] A. Al-Kafi, M. Z. Abedin, M. D. H. Beg, K. L. Pickering, M. A. Khan « Study on the Mechanical Properties of Jute/Glass Fiber-reinforced Unsaturated Polyester Hybrid

Composites: Effect of Surface Modification by Ultraviolet Radiation » *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 25(6), 575-588, 2006.

[21] Y. Z. Wan, Y.L.Wang, Y. Huang, H. L. Luo « Effect of surface treatment of carbon fibers with gamma-ray radiation on mechanical performance of their composites » *Journal Of Materials Science*, 40, 3355 – 3359, 2005.

[22] M. H. Shojaie, A. H. Hemmasi, M. Talaeipour, E. Ghasemi « Effect of gamma-ray and melt flow index of polypropylene on the properties of the lignocellulosic composite » *Radiation Physics and Chemistry*, 177, 109126, 2020.

[23] S. A. Borysiak « study of transcrystallinity in polypropylene in the presence of wood irradiated with gamma rays » *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101, 439-445, 2010.

[24] F. Michaud « Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique: Aptitude au postformage » Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, 2003.

[25] M. Jebrane, F. Pichavant, G. Sèbe « A comparative study on the acetylation of wood by reaction with vinyl acetate and acetic anhydride » *carbohydrate polymers*, 83, 339-345, 2011.

[26] M. Jebrane, G. Sèbe « A novel simple route of two wood acétylation by transesterification with vinyl acetate » *Holz for chung*, 61, 143-147, 2007.

[27] G. Gardea- Hernandez, R. Ibarra- Gomez, S.G. Flores- Gallardo, C.A.Hernández- Escobar, P.Pérez-Romo, E.A.Zaragoza-Contreras « Fast wood fiber esterification .I. Reaction with oxalic acid and cetyl alcohol » *carbohydrate polymers*, 71,1-8 ,2008.

[28] H. Djidjelli, A. Boukerrou, R. Founas, A. Rabouhi, M. Kaci, J. Farenc, J.J. Martinez-Vega, D. Benachour « Preparation and Characterization of Poly(vinyl chloride)/ Virgin and Treated Sisal Fiber Composites » *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3630–3636, 2007.

[29] F. Digabel- Houllier « Incorporation de co- produits de paille de blé dans des matrices thermoplastiques : Approche de la compatibilité charge- matrice et propriétés des composites » Thèse de doctorat, Université de Reims champagne Ardenne, 2004.

- [30] X. Li, L.G. Tabil, S. Panigrahi « Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review » *Journal of Polymer Environment*, 15, 25–33, 2007.
- [31] A. Alawar, A. M. Hamed, K. Al-Kaabi « Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement » *Composites, Part B*, 4, 601–606, 2009.
- [32] M. Rokbi, H. Osmani, A. Smad, N. Benseddiq « effect of chemical treatment on flexure properties of natural fiber- reinforced polyester composite » *procedia Engineering*, 10, 2092-2097, 2011.
- [33] T. H. Nam, S. Ogihara, N. H. Tuny, S. Kobayashi « Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly(butylene succinate) biodegradable composites » *Composites: Part B*, 42, 1648-1656, 2011.
- [34] L. Liu, J. Yu, L. Cheng, W. Qu « Mechanical properties of poly (butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre » *Composites: Part A*, 40, 669–674, 2009.
- [35] S. Nedjma, H. Djidjelli, A. Boukerrou, Y. Grohens, N. Chibani, D. Benachour, I. Pillin « Effect of Chemical Treatment on Newspaper Fibers Reinforced Polymer (polyvinylchloride) Composites » *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 22(3), 173–181, 2014.
- [36] A. C. Puitel, B. M. Tofanica, D. Gavrilescu, P. V. Petrea « Environmentally Sound Vegetal Fiber–Polymer Matrix Composites » *Cellulose Chemistry and Technology*, 45 (3-4), 265-274, 2011.
- [37] Y. Xie, C. A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai « Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites » *A review Composites, Part A*, 41, 806-819, 2010.
- [38] S. Alix, L. Lebrun, C. Morvan, S. Marais « Study of water behavior of chemically treated flax fibers-based composites: A way to approach the hydric interface » *Composites Science and Technology*, 71, 893-899, 2011.

- [39] A. Orue, A. Jauregi, U. Unsuain, J. Labidi, A. Eceiza, A. Arbelaiz « The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and break-age of sisal fibers and poly(lactic acid)/sisal fiber composites » *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 84, 186-195, 2016.
- [40] 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.
- [41] J. K. Mattoso, L. H. C. Toledo, R. D « Natural Fiber reinforced thermoplastic composites » *Natural polymers and Agrofibers composites*, chapter 4, 159-20, 2000.
- [42] M. Farsi « Thermoplastic Matrix Reinforced with Natural Fibers: A study on interfacial behavior » *journal Itechopen*, ISBN: 978-953-51-0297-7, In Tech, Available from:<http://www.intechopen.com/books/some-critical-issues-for-injectionmolding/Thermoplastic-matrix-reinforced-with-natural-fibers-a-study-on-interfacial-behavior>, 242-246, 2012.
- [43] A.B. 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, 1072–1079, 2008.
- [44] D. Sampathkumar, R. Punyamurthy, B. Bennehalli, R. P. Ranganagowda, S.C. Venkateshappa « Natural Areca Fiber: Surface Modification and Spectral Studies » *Journal Of Advances In Chemistry*, 10(10), 3263-3723, 2014.
- [45] S. Isadounene, A. Boukerrou, D. Hammiche, D. Rodrigue, H. Djidjelli « Effect of Fiber Surface-Treatments on the Properties of Poly (Lactic Acid)/Olive Husk Flour Biocomposites » *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 9(6),332-339, 2017.
- [46] Mukesh, S.S. Godara « Effect of chemical modification of fiber surface on natural fiber composites: A review » *Materials Today: Proceedings* 18, 3428–3434, 2019.
- [47] D. Hammiche « Effet D'un Nouvel Agent Compatibilisant PVC-G-MA Sur Les Performances Des Composites Polychlorure De Vinyle/Alfa » *Thèse de doctorat, université de Bejaia*, 2013.

- [48] H.S. Yang, H.J. Kim, H.J. Park, B.-J Lee, T.S. Hwang « Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler–polyolefin bio-composites » *Composite Structures* 72, 429-437, 2006.
- [49] F. Vilaseca, A. Valadez-Gonzalez, P.J. Herrera-Framco, M. A. Pilach, J.P. Lopez, P. Mutjé « Biocomposites from abaca strands and polypropylene part I, Evaluation of the tensile proprieties » *bioresource Technology*, 101,387-395,2010.
- [50] S. M. L. Rosa, E. F. Santosb, C. A. Ferreiraa, S. M. B. Nachtigall « Studies on the Properties of Rice-Husk-Filled-PP Composites - Effect of Maleated PP » *Materials Research*, 12(3), 333-338, 2009.
- [51] S. Kobayashi, J. Gan, T. Osada, M. Sakaguchi « Effect of compatibilizing agent on the fiber matrix adhesion and mechanical properties of lignocellulose fiber reinforced polyolefin » *Advanced Composite Materials*, 1–11. doi:10.1080/09243046.2020.1717723, 2020.
- [52] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, M. Beztout, S. Krim « Synthesis of a New Compatibilisant Agent PVC-g-MA and Its Use in the PVC/Alfa Composites » *Journal of Applied Polymer Science*,124, 4352–4361, 2012.
- [53] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, A. Djerrada « Effects of Some PVC-Grafted Maleic Anhydrides (PVC-g-MAs) on the Morphology, and the Mechanical and Thermal Properties of (Alfa Fiber)-Reinforced PVC Composites » *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 19,225–232, 2013.
- [54] M. K. Lila, A. Singhal, S. S. Banwait, I. Singh « A recyclability study of bagasse fiber reinforced polypropylene composites » *Polymer Degradation and Stability*,152, 272-279, 2018.
- [55] Y.Y. Sheng « Valorisation de déchets composites à renfort de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse »Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse ,2012.
- [56] S. Pompidou, M. Prinçaud, H. Adriankaja, G. Sonneman, N.Perry « Viabilisation du recyclage de composites à renfort carbone et matrice therm durcissable. Premier éléments d'étude » *Congrès Français de Mécanique*, France. pp.1-6. <hal-01066684>, 2014.

- [57] M. Coulibaly « Modélisation micromécanique et caractérisation expérimentale du comportement des matériaux hétérogènes élasto viscoplastiques. Application à la valorisation des polymères recyclés » Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, 2008.
- [58] G. Zak, M. Haberer, C.B. Park, B. Benhabib « Estimation of average fiber length in short-fiber composites by a two-section method » *Composites Science and Technology*, 60(9),1763–1772, 2000.
- [59] A. Bourmaud, C. Baley « Investigations on the recycling of hemp and sisal fiber reinforced polypropylene composites » *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1034- 1045, 2007.
- [60] M.D.H. Beg, K.L. Pickering « Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: Effects on physical and mechanical properties » *Composites Part A, Applied Science and Manufacturing*, 39, 1091-1100, 2008.
- [61] M. Tajvidi, A. Takemura « Effects of Reprocessing on the Hygroscopic Behavior of Natural Fiber High-Density Polyethylene Composites » *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 1258–1267, 2011.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC.

Dans ce chapitre, nous projetons à valoriser le déchet agricole qui est le résidu de la mouture de céréale (RMC) dans l'élaboration des matériaux composites. Afin d'améliorer les propriétés d'interface entre la matrice polymère et le RMC, nous avons opté pour l'acétylation comme traitement chimique.

III.1 Matériaux et techniques de caractérisation

III.1.1 Présentation des produits utilisés

III.1.1.1 Polychlorure de vinyle (PVC)

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

Tableau III.1 : Propriétés du PVC SE-1200

Propriétés	Valeur	Norme
Viscosité (Cst)	0,99-1,030	ASTM D 1243
Densité	0,481-0,561	ASTM D 1885
K-wert	70,2-72	DIN 53726

Matrice PVC : La résine utilisée pour l'élaboration des composites est préparée à partir du PVC plastifié par l'addition de 30% de 2,2-diéthylhexylphtalate qui s'appelle aussi DOP (dioctylphtalate), stabilisé par 4% Ca/Zn et lubrifié par 0,5% d'acide stéarique. Ces produits sont fournis gracieusement par l'entreprise *CABEL* (câblerie électrique) d'Alger.

III.1.1.2 RMC :

Le renforcement de la matrice PVC a été assuré par le RMC obtenu chez ONAB (Office National d'Aliment de Bétails) à EL KSEUR (Bejaia), tamisé à travers des tamis de diamètre compris entre 315 μ m et 500 μ m.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

III.1.1.3 Les réactifs :

Le réactif utilisé pour la modification chimique du RMC est :

- ❖ **L'anhydride acétique :** L'anhydride acétique (Teb 140°C) est le réactif utilisé pour l'acétylation du son, il est fourni par *PR NORMAPUR AR*.

III.1.1.4 Modification chimique de RMC par l'anhydride acétique

Cette modification chimique a été effectuée selon le protocole expérimental qui a été tiré du travail mené par Luz et al [1].

15g du RMC microcristallin ont été placés dans un ballon avec 72,5 ml (76 g) d'acide acétique. Le ballon a été mis dans un bain thermostaté à 35°C durant 45 mn sous agitation magnétique continue. Ensuite 24 ml (25g) d'acide acétique et 0,1 ml de H₂SO₄ concentré ont été ajoutés. La réaction continue durant 1h à une température de 35°C. Après refroidissement du mélange à température ambiante, 41 ml d'anhydride acétique et 0,6 ml de H₂SO₄ ont été ajoutés. Le contenu du ballon est maintenu à température ambiante durant 15 mn, ensuite la température a été augmentée pour atteindre 50 à 55°C, et la réaction continue durant 3h. Finalement le mélange a été filtré, lavé par l'eau distillée, séché à température ambiante pour obtenir l'acétate de cellulose.

III.1.1.5 Elaboration des composites

L'élaboration des composites a été effectuée selon la procédure qui suit ci-après. Le PVC et les additifs (stabilisant thermique (Cu/Zn) et lubrifiant (acide stéarique) ont été introduits dans un mélangeur de marque *Gunther pepmelier* de type *TG6HK8* tournant à une vitesse de 2000 tr/mn. Après 2 à 3 mn, on ajoute le plastifiant (DOP) à travers un orifice placé dans la partie supérieure du mélangeur dont la température augmente sous l'effet des frottements issus de la vitesse de rotation. Le mélange continue de façon à ne pas dépasser la température de transition vitreuse. On obtient ainsi un mélange à sec qui s'appelle aussi le compound utilisé pour la préparation des différentes formulations. Le tableau III.2 présente composition massique du PVC compound.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

Tableau III.2 : Formulation du PVC compound.

Constituants	Teneur (pcr) massique
PVC	100
DOP	30
Ca/Zn	4
Acide stéarique	0,5

La préparation des composites se fait en introduisant le compound dans un mélangeur à deux cylindres de marque *LE SCUYER* de type *A 80* (calandre).

Pour chaque formulation on a prélevé une quantité du mélange à sec, de façon à obtenir après l'ajout de RMC un mélange de 300 g. Après ramollissement du mélange à une température de 140°C entre les deux cylindres, le RMC a été introduit à la teneur désirée, soit 10, 20 et 30 pcr massique. Le malaxage continue jusqu'à l'obtention d'un film homogène.

Chaque formulation est ensuite soumise à un moulage par compression à chaud sous une pression de 300 KN et à une température de 170°C pendant 5mn, à l'aide d'une presse de marque *FONTJINE* de type *TP400*. Les plaques ainsi obtenues de dimension (300×300×2) mm³ sont refroidies à température ambiante.

Les plaques obtenues serviront pour le découpage d'échantillons sous forme d'haltères H3, et de carrés pour être utilisés ensuite dans les différents tests de caractérisation à savoir test de traction, densité, MEB, ATG et DRX . La composition des différentes formulations est reportée sur le tableau suivant :

Tableau III.3 : Composition massique des différentes formulations

Composition	Formulation						
	F0 (%)	F10NT (%)	F20NT (%)	F30NT (%)	F10T (%)	F20T (%)	F30T (%)
PVC	100	90	80	70	90	80	70
RMCNT	0	10	20	30	0	0	0
RMCTAA	0	0	0	0	10	20	30

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

III.1.2 Techniques de caractérisation

III.1.2.1 Caractérisation spectroscopique

III.1.2.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels qui apparaissent sous forme de bande d'absorption. Les spectres IR du RMC 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} . L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de pastilles préparées sous une pression de l'ordre de 100 KN d'un mélange constitué de 37 mg de KBr et 3mg de l'échantillon à caractériser (RMC traité ou non traité). Cette analyse est faite dans le but de confirmer la réaction d'estérification du RMC modifié par l'anhydride acétique.

III.1.2.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée par un appareil de type *X Pert Pro Panalyticalen* utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 0° à 70° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$.

III.1.2.2 Caractérisation morphologique

L'analyse morphologique des composites a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque *FEI CONTA 200*. Les échantillons à analyser ont été préparés par fracturation après les avoir plongés dans l'azote liquide.

III.1.2.3 Caractérisation thermique (Analyse thermogravimétrique)

Cette analyse sert à évaluer la perte de masse que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de la température. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type *SETARAM TGA 92*, piloté par un micro-ordinateur. Une masse de quelques milligrammes (10 à 20 mg) est introduite dans un creuset en platine, la perte de masse est mesurée sous atmosphère inerte d'azote dans un intervalle de température de 20 à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une vitesse de chauffe de $10 \text{ }^\circ\text{C/mn}$.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

III.1.2.4 Caractérisation chimique du RMC

III.1.2.4.1 Détermination du taux de cellulose

1^{ère} étape : Hydrolyse acide pour éliminer la lignine

- ❖ Une prise d'essai (P_e) de 0.50 g dans un erlenmeyer muni d'un réfrigérant avec 50 ml d'acide sulfurique de 2% ;
- ❖ Porter à ébullition sous reflux pendant 30 min ;
- ❖ Filtrer sur un entonnoir à plaque filtrante et laver avec de l'eau distillée jusqu'à clarification du filtrat, sécher dans une étuve et peser (P).

2^{ème} étape : Hydrolyse basique pour éliminer l'hémicellulose

- ❖ Mettre la masse récupérée lors de la première étape dans un erlenmeyer ;
- ❖ Ajouter 50 ml d'hydroxyde de sodium NaOH à 2.5% et quelque goutte de bleu de bromotymole à 0.02% (apparition d'une couleur jaune);
- ❖ Chauffer à reflux pendant 30 min sur une plaque chauffante;
- ❖ Filtrer et récupérer la masse solide dans un creuset en porcelaine ;
- ❖ Etuver à 105°C jusqu'à évaporation de l'humidité ;
- ❖ Peser (P_1 = cellulose plus matière minérale);
- ❖ Incinérer dans un four à moufle pendant 2h ;
- ❖ Peser (P_2 =matière minérale) ;

$$\text{Taux de matière cellulosique (\% mc)} = [(P_1 - P_2) / P_e] 100$$

III.1.2.4.2 Détermination du taux d'humidité

Une prise d'essai P_e de 5g dans un creuset en porcelaine de masse P_1 , a été placée dans une étuve à 105°C pendant 4h, puis refroidit dans un dessiccateur. On obtient la masse P_2 .

$$\text{Taux d'humidité} = [(P_1 + P_e) - P_2] / P_e * 100$$

(%)

III.1.2.4.3 Détermination du taux de matière minérale

Une prise d'essai P_e de 3g dans un creuset en porcelaine (P_1) est placée dans un four à moufle à 550°C pendant 4h, puis refroidir dans un dessiccateur (P_2).

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

$$\text{Taux de matière minérale} = [(P_2 - P_1) / P_e] * 100 (\%)$$

III.1.2.5 Caractérisation physique

III.1.2.5.1 Test de densité

III.1.2.5.1.1 Détermination de la densité du RMC

Pour la détermination de la densité du RMC, on a utilisé la méthode pycnométrique exprimée par la relation suivante:

$$d = \frac{\rho(m_1 - m_0)}{(m_3 - m_0) - (m_2 - m_1)}$$

Avec :

d : densité du RMC.

ρ : densité d'éthanol (0.79 g/cm³).

m_0 : masse du pycnomètre de 10 ml vide.

m_1 : masse du pycnomètre contenant 1g du RMC soit modifié ou non.

m_2 : masse du pycnomètre contenant 1g du RMC et rempli jusqu'au trait de jauge par l'éthanol.

m_3 : masse du pycnomètre rempli seulement avec l'éthanol jusqu'au trait de jauge.

III.1.2.5.1.2. Détermination de la densité du composite

La densité des matériaux composites a été déterminée au niveau de l'entreprise *CABEL* à Alger selon la norme *MTDDSM* par un appareil de type *DSM LHOMARGY 4162* selon les étapes suivant :

- ❖ Amener l'échelle graduée à sa position extrême droite à l'aide d'un bouton.
- ❖ Dégager le béccher en faisant pivoter le plateau.
- ❖ Suspendre l'éprouvette de 5g.
- ❖ Amener l'aiguille entre les repères A et B à l'aide du bouton (2) en tenant la tige (3).
- ❖ Amener le repère A de l'échelle graduée en coïncidence avec l'aiguille.
- ❖ Tremper éventuellement l'éprouvette dans un mouillant qui est l'eau distillée.
- ❖ Immerger l'éprouvette dans le béccher au $\frac{3}{4}$ plein d'eau distillée (à 20°C) et amener la pointe du repère en contact avec l'eau à l'aide du bouton (4).

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

❖ Lire la densité.

III.1.2.5.1 Test d'absorption d'eau

Le test est réalisé selon la norme ASTM D570 sur des échantillons sous forme de carrés de dimension (2cm×2cm), trois essais pour chaque formulation ont été réalisés. Les échantillons ont été étuvés à 50°C pendant 24h, ensuite refroidis dans un dessiccateur, puis pesés. Les spécimens sont immergés dans l'eau distillée à 23°C, sous agitation magnétique. La pesée des échantillons se fait après 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.

III.1.2.6 Caractérisation mécanique

III.1.2.6.1 Test de dureté

Le test de dureté consiste à appliquer un effort dont le but d'enfoncer un pénétrateur dans les plaques à analyser. La valeur de la dureté est relevée directement après 3 secondes sur le duromètre Shore D de marque *Hart pruffer DIN 53505*, selon la norme *ISO R 868*. Pour avoir des résultats plus précis, on a relevé 05 valeurs dans des zones distinctes de la plaque.

III.1.2.6.2 Test de traction

La caractérisation mécanique des composites est réalisée par le test de traction qui nous a permis de déterminer le comportement d'un matériau sous l'effet d'une contrainte qui est traduit par le module d'Young, l'allongement et la contrainte à la rupture. Ces essais permettent d'établir une relation entre les contraintes et les déformations et de déterminer la nature du matériau (rigide ou souple). Le test de traction est réalisé sur des éprouvettes normalisées sous forme d'haltère. Ces essais ont été effectués sur une machine de traction de type *Zwick/Roell*, pilotée par un micro-ordinateur, selon la norme *ISO 527, juin 1993* à température ambiante et avec une vitesse de déplacement de 100 mm/mn.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

III.2 Résultats et discussions

III.2.1 Caractérisation de la fibre traitée et non traitée

III.2.1.1 Caractérisation physico- chimique de la fibre de RMC

Tableau III.4 : Densité et composition chimique du RMC.

Propriétés	TMC(%)	TH (%)	TMM (%)	THM(%) + TL(%)	Densité du RMCNT	Densité du RMCT
Valeurs	12,8	12,49	3,09		1,25	1,415

Avec : TMC : taux de matière cellulosique

TH : taux d'humidité

TMM : taux de matières minérales

THM : taux d'hémicellulose

TL : taux de la lignine

III.2.1.2 Analyses spectrales

a) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

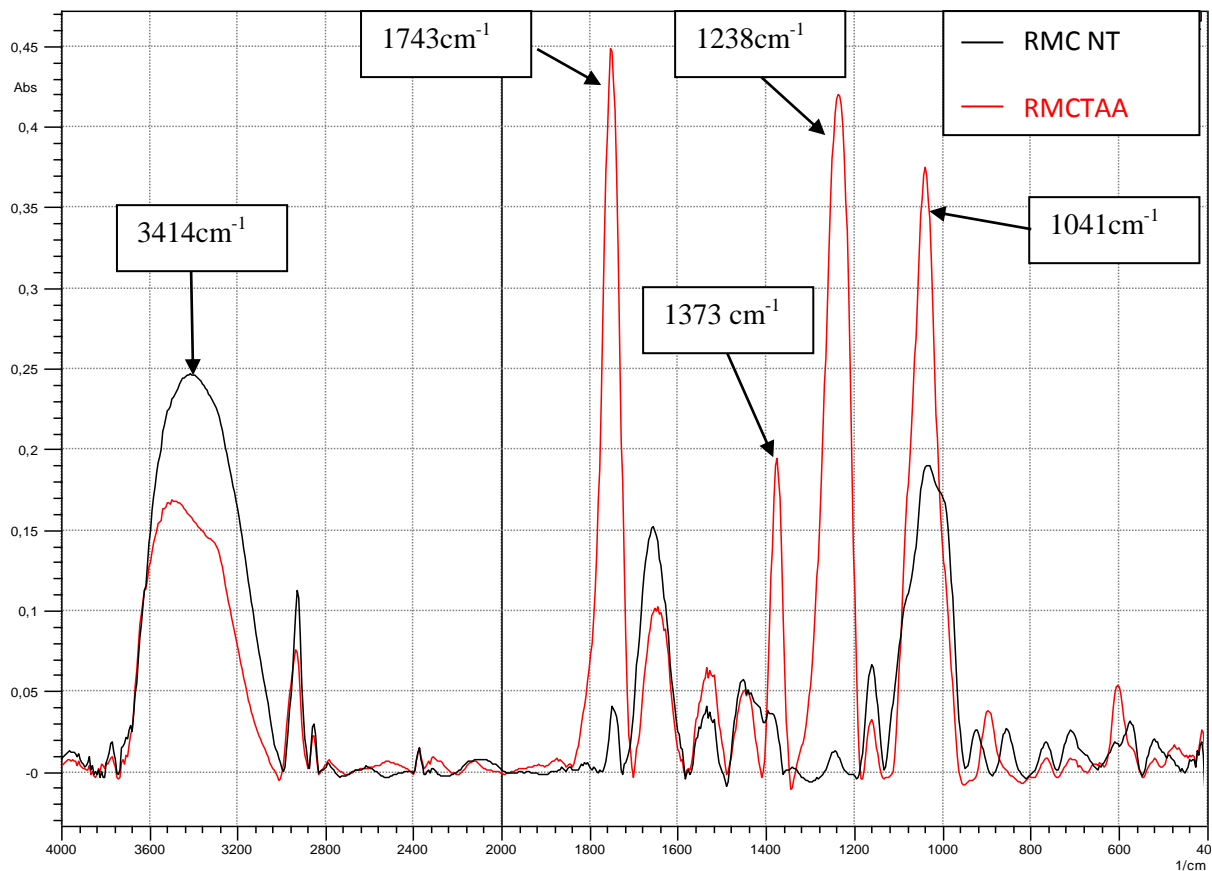


Figure III.1: Spectre IRTF du RMC non traité et traité par l'anhydride acétique.

L'analyse IRTF du RMC non traité et traité par l'anhydride acétique est représentée par la figure III.1, qui montre :

- ❖ Une diminution du pic associé à la bande des hydroxyles de la cellulose et d'hémicellulose aux alentours de 3414 cm^{-1} . Cette réduction est due à la substitution de l'hydrogène des groupements hydroxyles par des groupements acétyles après la réaction d'acétylation.
- ❖ L'apparition d'une bande d'absorption à 1743 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O des groupements carbonyle.
- ❖ L'augmentation de l'intensité du pic aux alentours de 1373 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation symétrique des liaisons C-H dans les polysaccharides. Cette augmentation est due aux groupements méthyles (CH_3) de l'acétyle.
- ❖ L'apparition d'un pic intense à 1238 cm^{-1} qui peut être attribuée à la liaison C-O-C de l'ester formé.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

❖ L'augmentation de l'intensité du pic aux alentours de 1041cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des liaisons C-O, C-O-C se trouvant dans la cellulose et d'hémicellulose.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Luz et al, Djebrane et al et Tserki et al [1, 2,3].

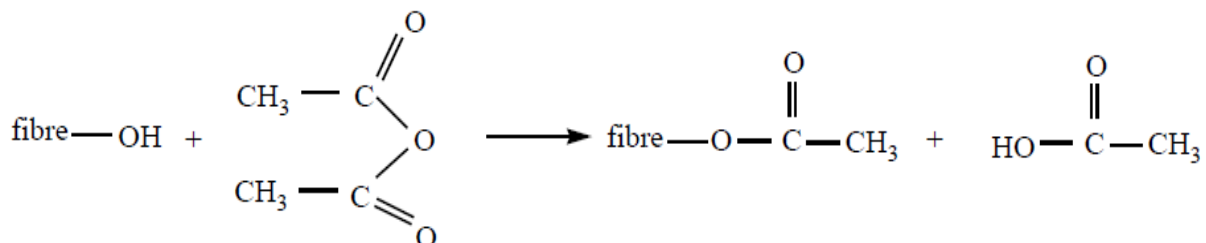


Figure III.2: Réaction d'acétylation de la fibre avec l'AA [1].

b) Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X nous a permis d'étudier l'effet du traitement chimique par l'anhydride acétique sur la cristallinité du RMC.

La figure III.3 représente le plan cristallographique, qui montre l'apparition d'un seul pic aux alentours de l'angle $2\theta = 23^\circ$, ceci est attribué à la présence d'une grande proportion d'hémicellulose et de lignine. Le traitement chimique par l'anhydride acétique conduit à une augmentation du taux de cristallinité de 19,03% à 36,15%. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Favaro et al [4], qui ont étudié l'effet de l'acétylation et du traitement sodique sur l'enveloppe du riz. Ils ont attribué l'augmentation du taux de cristallinité à une augmentation de la taille des cristaux qui peut être expliqué par une acétylation préférentielle des petits cristaux de la cellulose qui favorise la formation de la structure amorphe, ce qui ne s'est pas produit sur les grands cristaux. Pickering et al [5] ont trouvé que l'intensité du plan cristallographique (002) a été significativement augmentée par un traitement alcalin de la fibre de chanvre, aussi l'indice de cristallinité de la fibre de chanvre a augmenté avec ce traitement. Ceci est peut être due à la relaxation des contraintes des chaînes de la cellulose en raison de la suppression des pectines et d'autres constituants amorphes à partir de la fibre.

Lorsque la teneur en cellulose cristalline est élevée, ces deux pics sont plus prononcés et lorsque les fibres contiennent une grande quantité de matière amorphe (comme la lignine, hémicellulose, pectine et cellulose amorphe), ces deux pics sont attachés et apparaissent comme un seul pic large. Zafeiropoulos et al [6] ont trouvé que le traitement par l'acétylation et l'acide stéarique augmente de façon significative l'indice de cristallinité des fibres cela peut

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

être dû à deux raisons. Premièrement, les deux traitements ont provoqué une suppression de certains constituants amorphes de la fibre par conséquent l'augmentation de la présence des cristaux. Deuxièmement, il peut y avoir un réarrangement des zones cristallines de telle manière à ce que la fibre obtienne une nature plus cristalline.

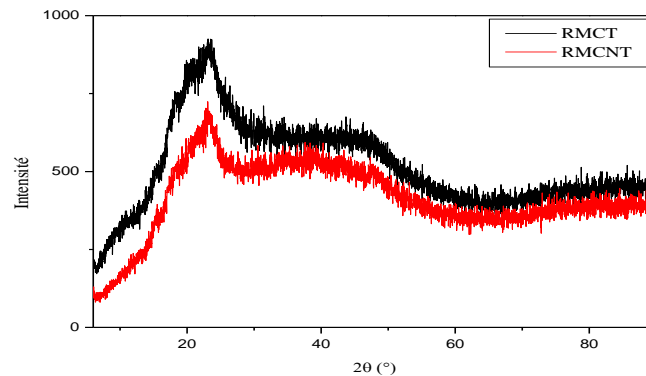


Figure III.3 : Spectres de Diffraction des Rayons X du RMC traité et non traité

Le tableau III.5 regroupe les taux de cristallinité de la cellulose traitée et non traitée

Calculés en utilisant la relation suivante :

$$\% IC = \frac{A_c}{A_{total}} \times 100 \quad [7]$$

Avec :

% IC : Taux de cristallinité.

A_c : Surface engendrée par la phase cristalline.

A_{total} : Surface engendrée par la phase cristalline + Surface engendrée par la phase amorphe

Tableau III.5 : Taux de cristallinité de RMC non traité et traité.

RMC	% IC
RMCNT	19,03
RMCT	36,15

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

III.2.1.3 Analyse de la stabilité thermique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la perte de masse et la décomposition thermique de l'échantillon en fonction de la température. Elle a été réalisée afin de comparer l'influence des traitements sur les fibres ainsi que leurs constituants notamment la cellulose et la pectine sur le comportement thermique du composite.

La figure III.4 représente les thermogrammes ATG et DTG du résidu de la mouture de céréale non traité (RMCNT).

Le thermogramme DTG de RMC non traité montre trois intervalles de température de dégradation. Un pic de perte de masse situé aux alentours de 100°C attribuée à l'évaporation de l'eau [8]. Un autre est enregistré pour la décomposition de la lignine, pectine et l'hémicellulose aux environs 162,33°C à 324,7°C pour atteindre son maximum 61,279 % à 269,5°C et cela est lié à la polymérisation de l'hémicellulose et à la rupture de lien glucosidique de la cellulose. Enfin, le dernier stade de dégradation entre 324,7°C à 700°C dû principalement à la lignine qui continue à se dégrader [9]. Arbelaiz et al [10] suggèrent qu'entre 450°C et 550°C pourrait y avoir la décomposition des produits des fibres et à 750°C on récupère 17 à 24% d'un poids résiduel.

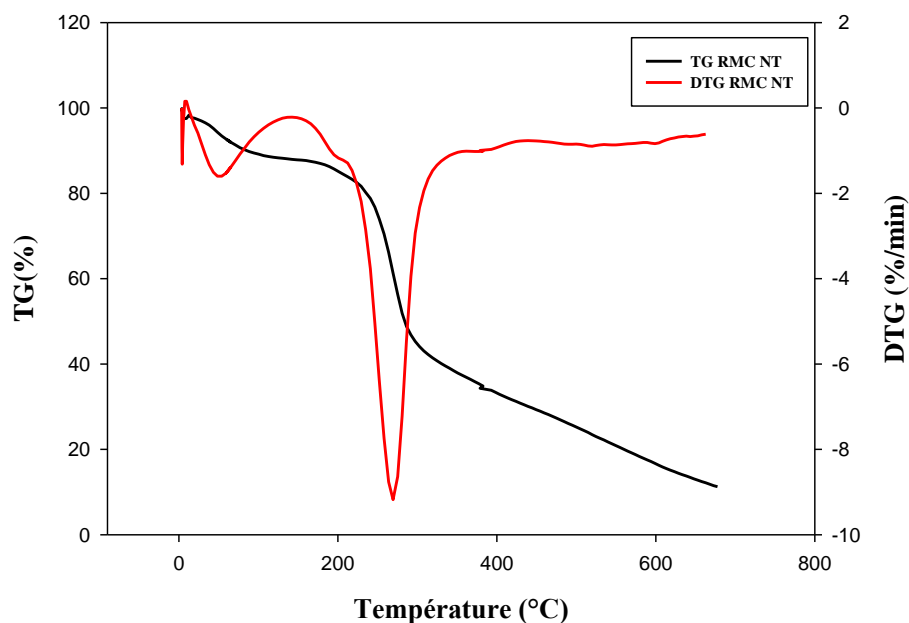


Figure III.4 : Thermogrammes ATG/DTG de la fibre du RMC non traité.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

Les courbes ATG/DTG du RMC traité et non traité sont représentées sur la figure III.5. Sur le thermogramme DTG, on remarque que pour le RMC brute, il y a interférence entre les pics de décomposition d'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine. Par contre, après traitement les deux pics sont distincts et celui de la cellulose traitée a glissé vers des températures plus élevées. Ce résultat peut être dû à la restructuration cristallographique de la cellulose après modification chimique qui concorde avec le résultat obtenu par la DRX. A.K Bledzki et al [11] ont étudié les propriétés physique et chimique des composites de cosse de blé, cosse de seigle et la farine de bois renforcé par polypropylène. D'après leurs résultats ils ont observé que la courbe de DTG de la fibre de cosse de blé présente deux étapes de la décomposition et les températures des deux pics de décomposition sont à 309°C et 367°C. Celui localisé à environ 300°C est dû à la décomposition thermique d'hémicellulose et de la liaison glycosidique de cellulose, et le sommet de la gamme 350°C -390°C est dû à la décomposition de α -cellulose.

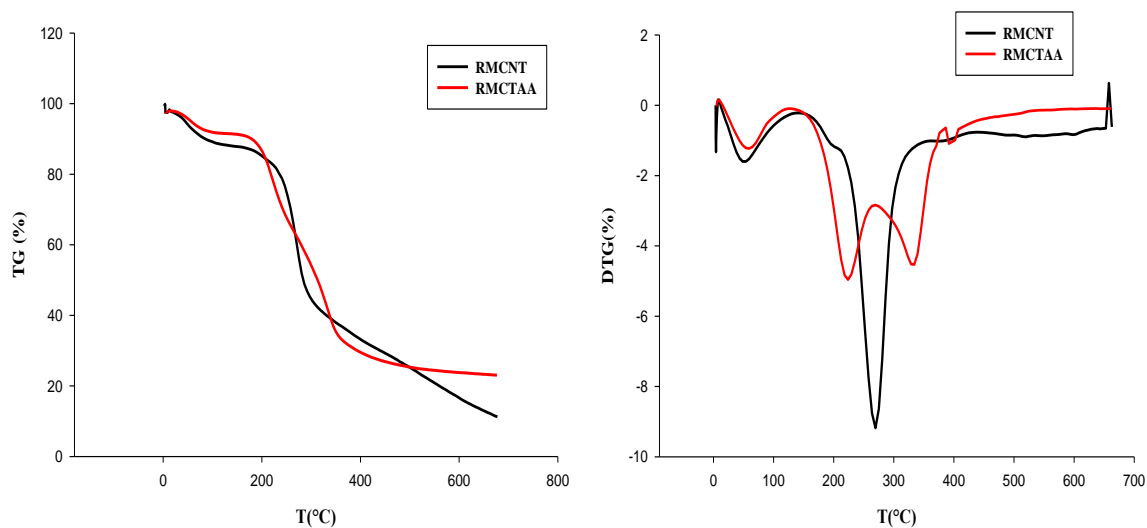


Figure III.5 : Thermogrammes ATG/DTG de la fibre du RMC non traité et traité.

Le tableau III.6 résume les températures de début de décomposition (T_d), les températures et les vitesses maximales de dégradation (T_{max} et V_{max} respectivement), ainsi que les pourcentages de perte en masse et les taux de résidu, lors de l'analyse thermogravimétrique des différents échantillons.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

Tableau III.6 : Températures et vitesses de dégradation de la cellulose traitée et non traitée.

		Température de début de décomposition (°C)	Température à Vitesse maximale de dégradation (°C)	vitesse maximale de dégradation (%/min)	% de perte en masse	Taux de résidu (%)
RMCNT	1 ^{ère} pic	162,33	269,5	9,1791	61,279	21,57
RMCT	1 ^{ère} pic	159,147	223,7	4,962	77,615	24,72
	2 ^{ème} pic	159,147	332,211	4,519	42,37	24,72

III.2.2 Caractérisation des matériaux composites élaborés :

III.2.2.1 Caractérisation physique

III.2.2.1.1 Densité

La figure III.6 montre les résultats de la densité des composites en fonction de la teneur en charges non modifiées et modifiées avec de l'AA :

On constate que les composites PVC/RMC non traités affichent des valeurs de densité inférieures à celles du PVC vierge (1.27). D'après l'étude menée par Baroulaki et al [12], la densité des composites à fibre lignocellulosique est beaucoup inférieure aux systèmes thermoplastiques renforcés par des renforts minéraux, qui est bénéfique pour beaucoup d'applications.

La densité des composites diminuent en fonction du taux de charge, cela est attribuée à la légèreté des fibres. Par contre les composites PVC/RMC traités par AA affichent des valeurs de densité légèrement supérieures à celles des composites PVC/RMC non traités. Li et al [13] ont trouvé que la densité des composites à fibre de sisal traité par méthacrylamide, silane, titanate et zirconate a augmenté par rapport à celle des composites à fibre non traitée et cela est due à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la matrice et la fibre après le traitement.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

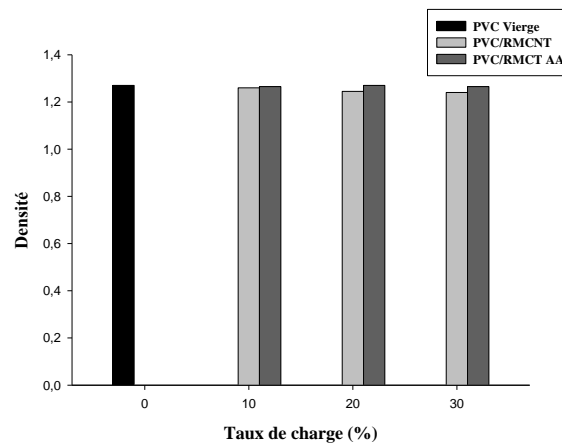


Figure III.6 : Evolution de la densité des composites PVC/RMC traités par AA et non traités en fonction du taux de charge.

III.2.2.1.2 Test d'absorption d'eau

a. Effet du taux de charge

Le problème le plus majeur lié à l'utilisation des fibres lignocellulosiques dans les matériaux composites est leur extrême sensibilité à l'eau, ce qui réduit considérablement leurs performances mécaniques dans une atmosphère humide.

L'évolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC/RMC non traités comparée au PVC vierge en fonction du temps d'immersion pendant 46 jours est montrée sur la figure III.7. Nous devons signaler au préalable que d'après les résultats obtenus, la formulation F0 présente un taux d'absorption ne dépassant pas 0,29%. On a constaté que l'augmentation de la teneur de RMC engendre un accroissement de taux d'absorption d'eau de 1,37% pour la formulation F10NT à 13,33% pour la formulation F30NT. D. Pasquini et al [14] ont trouvé que tous les composites absorbent de l'eau mais à des quantités et allures différentes. Au début, la cinétique d'absorption est rapide et au bout d'un certain temps, elle mène à un plateau dont la valeur correspond à l'absorption d'eau à l'équilibre. Le taux d'absorption de l'eau croît lorsqu'on augmente la teneur de la fibre. Yang et al [15] ont trouvé que l'absorption de l'eau croît avec l'augmentation de taux de la charge. Akil et al [16] ont trouvé que la teneur en eau dans les composites renforcés avec des fibres de kenaf augmente avec l'augmentation de temps d'immersion. Au début la teneur en eau a fortement augmenté, ce qui indique que la diffusion de l'eau est rapide dans les matériaux composites. Ils ont affirmé que ce phénomène a été attribué à la pénétration de l'eau dans l'interface à travers les vides

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

provoqués par le gonflement du kenaf. Le taux d'absorption d'eau ralentit après 20 jours d'immersion, avant d'atteindre un état stationnaire de saturation.

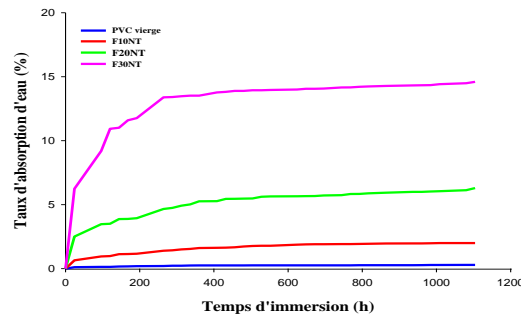


Figure III.7 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC/RMC à différents taux de charge en fonction du temps d'immersion.

b. L'effet du traitement chimique

Les figures (III.8, III.9 et III.10) montrent l'effet de traitement chimique par l'acétylation sur le taux d'absorption d'eau des composites de formulations F10, F20 et F30 respectivement.

Les composites traités présentent un taux d'absorption d'eau moindre comparé aux composites à fibres non traitées. Ceci peut être attribué à la diminution du nombre des groupements hydroxyles présents dans la fibre RMC. Vilay et al [17] ont mené une étude sur l'effet du traitement de surface des fibres et de chargement des fibres sur les propriétés des composites de bagasse renforcés par le polyester insaturé. Ils ont révélé que le traitement chimique des fibres naturelles peuvent réduire les groupements hydroxyle dans la paroi cellulaire des fibres naturelles, ce qui diminue par conséquent l'absorption d'eau des composites. Abdelmouleh et al [18] ont étudié l'effet de la modification chimique des fibres naturelles dans les composites à base de PEBD. Les fibres naturelles sont modifiées par 3 agents de couplage [namely γ -methacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS), γ -mercaptopyltriméthoxysilane (MRPS) et hexadécyltriméthoxy-silane (HDS)].

Ils ont observé que les composites à base des fibres non traitées absorbent 3,5% d'eau, alors que les composites à base des fibres traitées par HDS, MPS et MRPS absorbent 2,2%, 2,6% et 3% respectivement. Le traitement des fibres avec HDS n'a pas apporté de réduction significative de l'absorption d'eau par rapport à MPS ou MRPS, et ce malgré le caractère

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

hydrophobe de la fibre après la modification chimique. Ils ont conclu que la liaison covalente entre les fibres et la matrice est également nécessaire pour réduire l'absorption d'eau par les composites. Ils ont considéré que si les molécules d'eau seront accumulées dans la structure des fibres, les liaisons chimiques entre la fibre et la matrice vont réduire la possibilité d'expansion des fibres qui réduit l'absorption d'eau pour le matériau composite.

Panthapulakkal et al [19] ont étudié le potentiel de l'agro-résidu comme la paille de blé, tiges de maïs pour le thermoplastique comme alternative aux fibres de bois. L'absorption d'eau des matériaux composites a été étudiée pour évaluer la viabilité de ces fibres comme renfort dans le PEHD. D'après leurs résultats, tous les composites ont montré une absorption d'eau élevée et cela est attribué à la teneur élevée en lignocellulosique présentes dans les matériaux composites. En raison du caractère hydrophile des agro-résidus, ces composites peuvent absorber une grande quantité d'eau, car cette dernière a tendance à retenir dans le fibrillaire entre l'espace de la structure cellulosique de ces charges. Ils ont étudié aussi l'effet de l'agent compatibilisant (éthylène- ester acrylique- anhydride maléique) sur le taux d'absorption d'eau des composites. Les composites renforcés par la paille de blé et la tige de maïs ont montré une diminution de l'absorption d'eau avec l'incorporation de l'agent compatibilisant, cela indique que les failles et les lacunes à l'interface de la charge et PEHD sont les principaux facteurs de diffusion d'eau dans les matériaux composites en absence de l'agent compatibilisant. L'ajout de ce dernier améliore l'adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice.

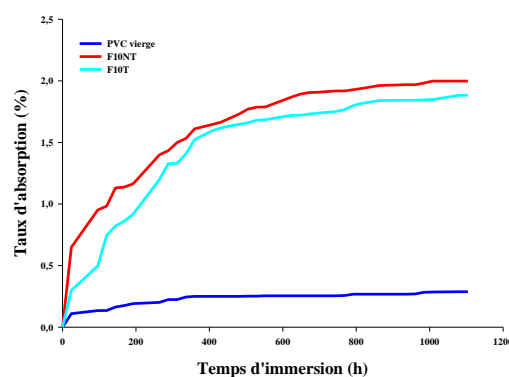


Figure III.8 : Effet de traitement chimique sur le taux d'absorption d'eau

Formulation F10.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

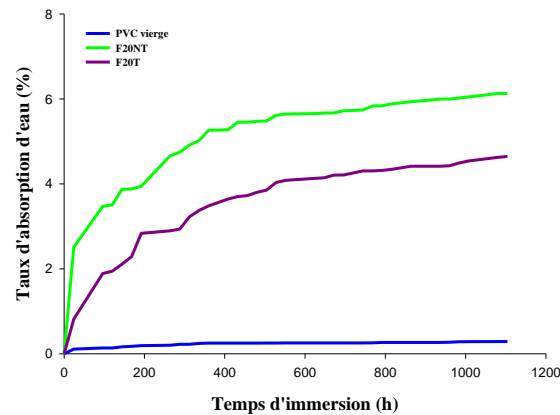


Figure III.9 : Effet de traitement chimique sur le taux d'absorption d'eau

Formulation F20.

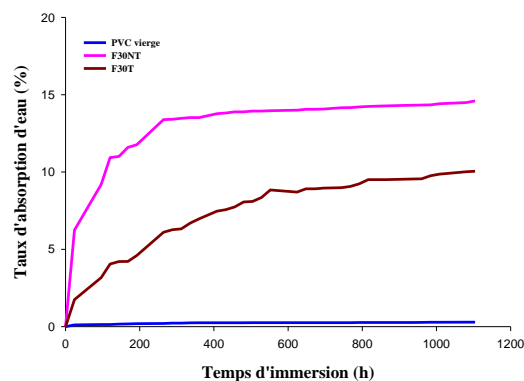


Figure III.10 : Effet de traitement chimique sur le taux d'absorption d'eau

Formulation F30.

III.2.2.1.3 Test de dureté Shore D

La dureté est une indication sur la résistance du matériau à la pénétration de l'aiguille du duromètre. Pour les matériaux composites, la dureté dépend de la distribution du renfort dans la matrice et c'est une propriété de surface.

La figure III.11 montre l'effet du taux de charge et du traitement chimique sur la dureté des composites. D'après les résultats obtenus, on peut constater que la dureté des composites diminue au fur et à mesure que le taux de charge non traitée incorporée dans la matrice PVC augmente. Ces résultats sont prévisibles dans la mesure où les résidus de la mouture de

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

céréale de caractère flexible diminue la dureté des composites en lui conférant des propriétés de souplesses et le caractère de ténacité. En comparant la dureté des composites de formulation F10NT, F20NT et F30NT à celle du PVC vierge, on constate qu'il y a une légère diminution. Cette diminution est peut être due à la formation des agglomérats qui induisent une mauvaise adhésion interfaciale. Pour la dureté des composites à fibre traitée, on enregistre une augmentation en fonction du taux de charge. Cette augmentation est interprétée par la bonne dispersion de la fibre dans la matrice et amélioration des interactions interfaciale (forte adhésion interfaciale) due au caractère organophile de la charge. Ces résultats sont en accord avec ceux de Jacob et al [20], qui ont observé que la modification chimique de fibre de sisal a entraîné une augmentation de la dureté des composites. Ceci peut être attribué à une interface solide et à un bon arrangement des fibres dans les composites. Rahman et al [21] ont trouvé que la dureté des composites PP/abaca traité est meilleure que celle des composites PP/abaca non traité, ceci est expliqué par une meilleure dispersion de la charge dans la matrice et une bonne adhésion interfaciale entre les renforts et la matrice avec une minimisation des vides après le traitement.

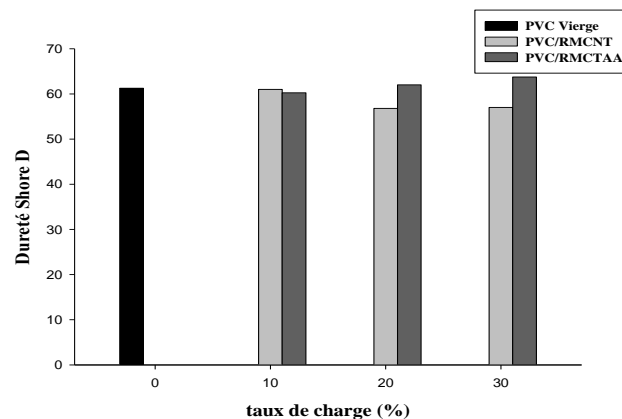


Figure III.11 : Evolution de la dureté des composites PVC/RMC traité avec AA et non traité en fonction du taux de charge.

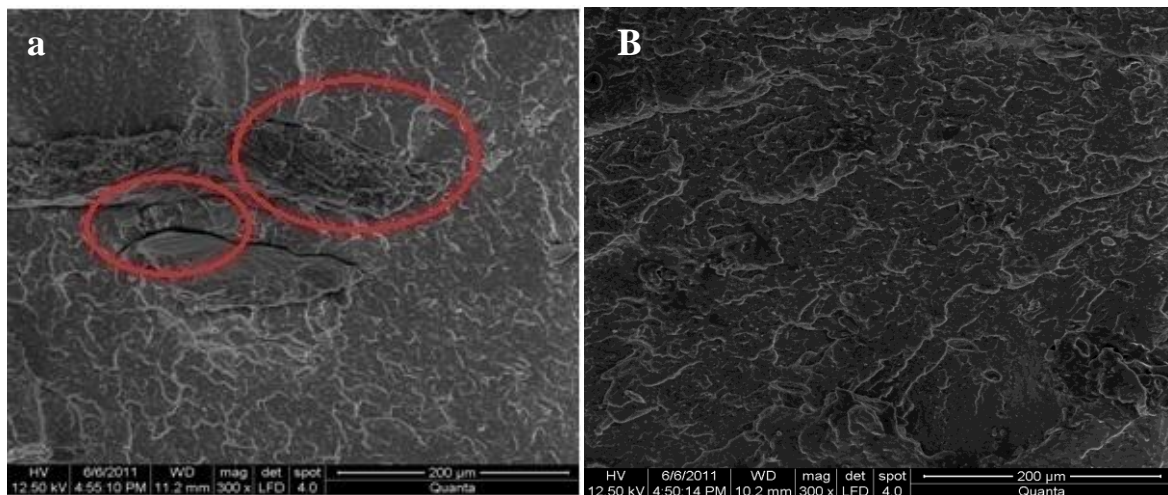
III.2.2.1.4 Analyse morphologique des composites

La figure III.12 donne les images MEB des composites PVC/RMC chargés à 10% et 20% massique, traités et non traités. On remarque clairement une amélioration de la compatibilité relativement aux composites à charge non traitée. Pour les composites non traités, nous remarquons des agglomérats, des fissurations et des empreintes des fibres dues à

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

leur arrachement de la matrice. Aussi les surfaces des composites à fibre modifiées sont plus lisses que leur antagoniste.

Nachtigall et al [22]. ont étudié l'effet d'ajout de l'agent de couplage sur la morphologie des composites. Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des composites non traités affichent une morphologie rugueuse avec la présence de nombreux vides et des cavités résultant de retrait de la fibre. Cela indique la mauvaise adhésion interfaciale entre la matrice polymère et la farine de bois. La présence de l'agent de couplage PP-g-MA a changé la morphologie des composites, ils ont observé une surface homogène avec moins de vides et de cavités. Cela indique que le PP-g-MA a eu un effet positif sur l'adhésion interfaciale qui conduit à la bonne mouillabilité Tserki et al [3] ont conclu que les surfaces des matériaux composites à base des fibres de lin, chanvre et le bois traitées par l'acétylation et propionylation sont devenues plus lisses que celles des composites à fibres non traitées. Ils ont expliqué ces résultats par l'élimination des substances cireuses sur la surface des matériaux lignocellulosiques et le remplacement des groupes hydroxyle par l'acétyle et propionyle après l'estérification.



CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

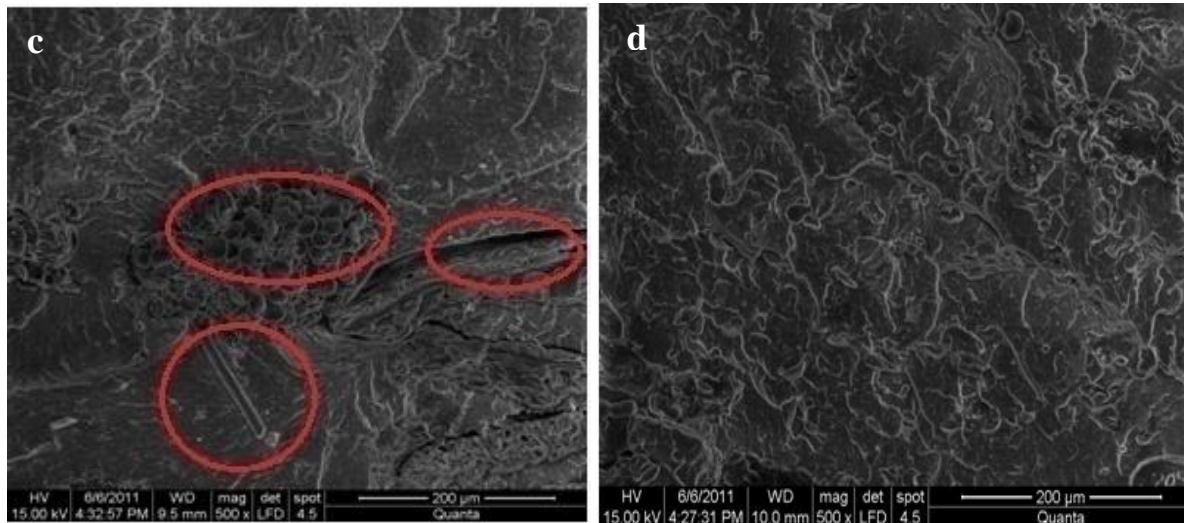


Figure III.12 : Image MEB des composites : a) PVC/ 20% RMC non traité, b) PVC/ 20% RMC traité à l'anhydride acétique, c) PVC/ 10%RMC non traité, d) PVC/ 10%RMC traité à l'anhydride acétique

III.2.2.1.5 Test de traction

Les propriétés mécaniques des composites à matrice thermoplastique comme le PVC dépendent de plusieurs facteurs, telles que la dispersion des fibres, leur orientation, la teneur en humidité et la présence d'air lors de l'élaboration des composites [23].

a Contrainte à la rupture

La figure III.13 illustre l'évolution de la contrainte à la rupture des composites en fonction du taux de charge.

L'augmentation du taux de charge dans la matrice PVC conduit à une diminution de la contrainte à la rupture pour les composites à fibre non traitée comparés à la matrice du PVC vierge. Cette diminution peut être attribuée à la mauvaise dispersion de la fibre dans la matrice en formant des agrégats, ce qui conduit à la fragilisation du système. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Djidjelli et al [24] qui ont étudié l'effet de la fibre de sisal sur la matrice du PVC. Ils ont attribué la baisse de la contrainte à la rupture à la diminution de la force de liaison entre la fibre et la matrice qui empêche la propagation de contrainte Djidjelli et al [93] ont étudié aussi l'effet de taux de charge sur les propriétés mécaniques des composites polychlorure de vinyle/farine de bois. Ils ont observé que la contrainte à la rupture des composites diminue à mesure que la teneur en farine de bois

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

augmente. Ces résultats sont en bon accord avec les conclusions de plusieurs auteurs confirmant le fait que la charge représente souvent des défauts dans la matrice polymère, réduisant ainsi les réactions inter chaîne, et par conséquent, les paramètres mécaniques. Un tel phénomène est bien observé dans le cas particulier des ressources naturelles à base de cellulose, riche en groupement hydroxyle (-OH) qui absorbent l'humidité et induire un gonflement dans la matrice polymère. Ce gonflement à son tour, crée une importante pression au sein de la matrice polymère. Cette pression est capable de dégrader la contrainte à la rupture. La diminution de la résistance à la traction a été attribuée à la mauvaise adhésion interfaciale entre le bois hydrophile et la matrice polymère hydrophobe. Islam et al [26] ont étudié l'influence de la fibre de noix de coco sur la matrice PP. Ils ont enregistré une diminution de la contrainte à la rupture des composites avec l'augmentation de taux de charge. Cette dernière augmente l'air interfaciale et affaiblit les interactions entre la charge et la matrice

La résistance à la traction des composites avec RMC traité était sensiblement plus élevée que celle des composites non traités en raison de l'augmentation de l'adhésion interfaciale. On observe une amélioration de la contrainte à la rupture pour les composites à fibre traitée avec l'AA par rapport aux composites à fibre non traitée. Cette augmentation peut être due à la meilleure dispersion de la charge et à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PVC et le RCM. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Demir et al [27] qui ont conclu que la résistance à la traction des composites traités et non traités diminue lorsque la teneur en fibres augmente.

Sreekumar et al [28] ont réalisé un travail sur les composites polyester/sisal traité par la soude par rapport aux composites polyester/sisal non traité. Les composites renforcés avec des fibres traitées par NaOH ont montré une augmentation de la contrainte à la rupture de 36%. Cette variation est expliquée par le fait qu'au cours de la mercerisations, le NaOH réagit avec les groupes hydroxyles de l'hémicellulose de la fibre, et il provoque la destruction de la structure cellulaire et ainsi la scission de fibres. Ce phénomène est la fibrillation qui décompose le faisceau de fibre non traitée par la dissolution de l'hémicellulose. Cette fibrillation augmente la surface efficace disponible pour les contacts avec la matrice. La suppression de la lignine et d'hémicellulose affecte les caractéristiques de traction des fibres. Les fractions d'hémicellulose sont supprimées, la région d'inter-fibrillaire est susceptible

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

d'être moins dense et rigide, ce qui rend la fibrille plus capable de se réorganiser le long de la direction de la déformation de traction

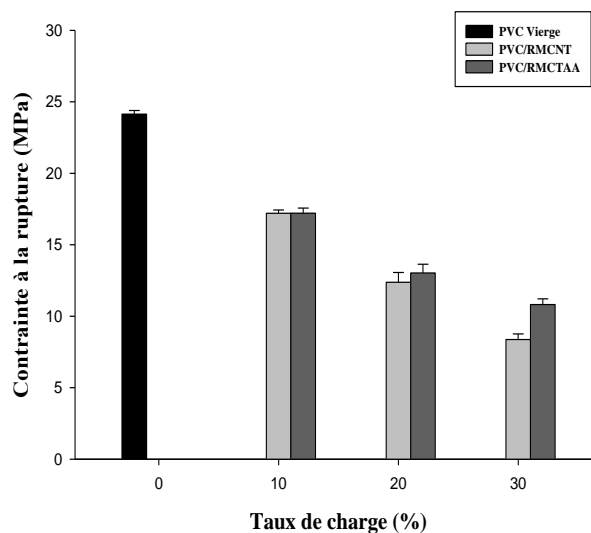


Figure III.13 : Evolution de la contrainte à la rupture des composites PVC/RMC traité par AA et non traité en fonction du taux de charge.

b Allongement à la rupture

La variation de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur du RMC traité et non traité est représentée sur la figure III.14. Cette figure montre clairement que l'allongement à la rupture diminue en fonction du taux de charge pour les formulations F10, F20 et F30 traitée et non traitée respectivement et par rapport au PVC vierge. Cela est dû à la formation d'agglomérats qui induisent une mauvaise dispersion de la fibre avec la matrice et une faible adhésion interfaciale. Par contre l'allongement à la rupture a augmenté pour le PVC/RMC traitée par AA par rapport au PVC/RMC non traitée, cela est dû à une meilleure dispersion de la fibre après traitement et à son caractère organophile qui induit une bonne adhésion interfaciale relativement. Ce résultat est confirmé par celui de Morreale et al [29] qui ont lié la diminution de l'allongement à la rupture à la rigidité de la farine de bois D'après Habibi et al [30], l'allongement à la rupture diminue lors de l'ajout de fibre à la matrice PE. Les fibres lignocellulosiques sont responsables de cette diminution. La matrice PE fournit une ductilité tandis que les fibres lignocellulosiques présentent un comportement rigide Selon Luz et al (2008), l'allongement à la rupture des composites a été inférieur de 11% par rapport à la

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

matrice PP. Ce résultat est évident car les fibres naturelles présentent un module d'élasticité plus élevé que celui du PP. Alors, lorsque les fibres ont été introduites dans la matrice, la rigidité a fortement augmenté, ce qui réduit le transfert des contraintes qui provoque une rupture préalable et par voie de conséquence une diminution de l'allongement à la rupture [1]. Nam et al [31] ont expliqué que la diminution de l'allongement à la rupture est principalement due au fait que, l'intégrité structurale de la matrice poly (butyle succinate) (PBS) est détruit par le renforcement de la fibre de coco qui implique une mauvaise adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice, conduisant à une fracture plus rapide des composites par rapport au PBS vierge. Le pourcentage de l'allongement à la rupture diminue avec l'augmentation de la teneur en fibre, cela peut s'expliquer que la fracture de la matrice PBS a eu lieu avant la rupture de fibre de coco.

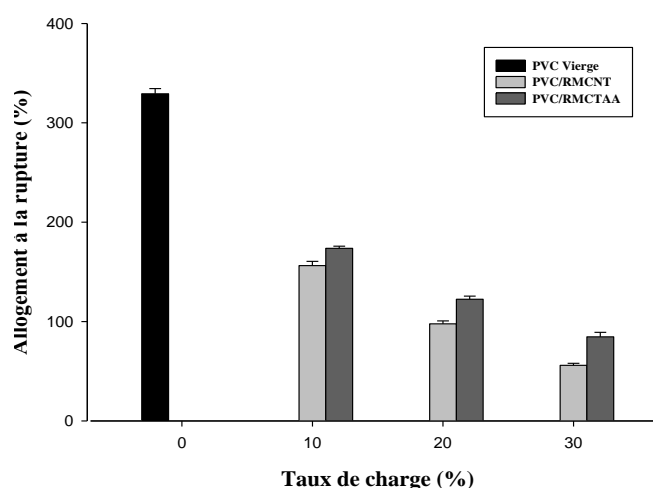


Figure III.14 : Evolution de l'allongement à la rupture des composites PVC/RMC traité par AA et non traité en fonction du taux de charge.

c Module d'Young

La figure III.15 illustre l'évolution du module d'Young en fonction du taux de charge traitée et non traitée. On trouve une augmentation du module pour le PVC/RMC non traité par rapport au PVC vierge et aussi par rapport au taux de charge pour les formulations F10NT, F20NT et F30NT. Ce résultat est dû à une augmentation de la rigidité à cause de la nature

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

rigide de la fibre. Il est en accord avec celui obtenu par Rosa et al [32]. Ces derniers ont attribué l'augmentation de la rigidité des composites à la réduction de la mobilité des chaînes du polymère en présence de la fibre. On note également une augmentation du module pour le PVC/RMC traité avec AA par rapport au PVC/RMC non traité pour la formulation F10, cela peut être expliqué par l'augmentation de la rigidité. On constate une diminution du module en fonction du taux de charge pour les formulations F10, F20 et F30 et aussi du PVC/RMC traité par rapport au PVC/RMC non traité pour les formulations F20 et F30 ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Oksman et al [33]. D'après Dominkovics et al [34], cela est due à la plastification et la ductilité du matériau qui est la conséquence d'une estérification qui rend la fibre plus élastique.

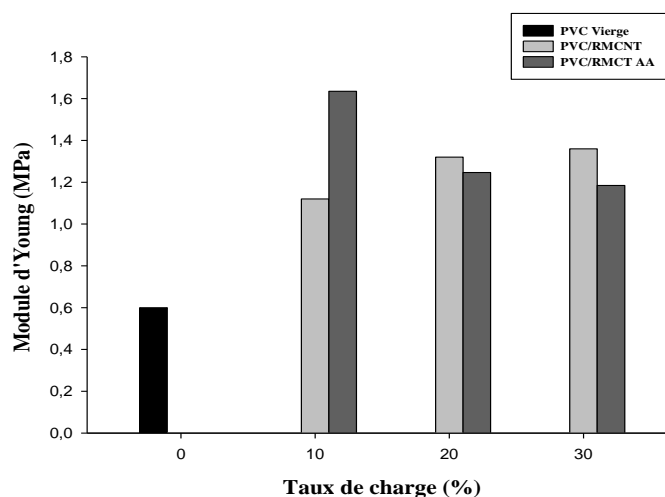


Figure III.15 : Evolution du module d'élasticité des composites PVC/RMC traités par AA et non traités en fonction du taux de charge.

III.2.2.1.6 Caractérisation thermique (Analyse thermogravimétrique)

III.2.2.1.6.1 Analyse thermogravimétrique du PVC

La figure III.16 représente le comportement thermique du polychlorure de vinyle. D'après le thermogramme ATG, la température de début de décomposition (Td) de PVC est égale à environ 246,72°C. La décomposition du PVC se fait en deux étapes. La première étape commence de 246,72°C et se termine à 316,2°C avec une température maximale de dégradation au voisinage de 260,9°C correspondant à une vitesse de l'ordre 17,14 %/min. Dans cette étape on enregistre une perte de masse de 72,083%, due au dégagement de HCl.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

D'après Pasquini et al, Bai et al, Pappa et al et Radhakrishnan et al [14, 35, 36, 37], l'élimination des molécules HCl mènent à la formation des doubles liaisons le long des chaines macromoléculaires du PVC, d'où l'obtention d'un nouveau polymère (polyacétylène). Ce dernier est stable thermiquement dans l'intervalle de températures allons de 316,2°C à 374,3°C.

La deuxième étape de dégradation se situe entre 374,3°C à 456,2°C durant laquelle se décompose le polyacétylène pour former un résidu constitué du noir du carbone stable au-delà de 456,2°C.

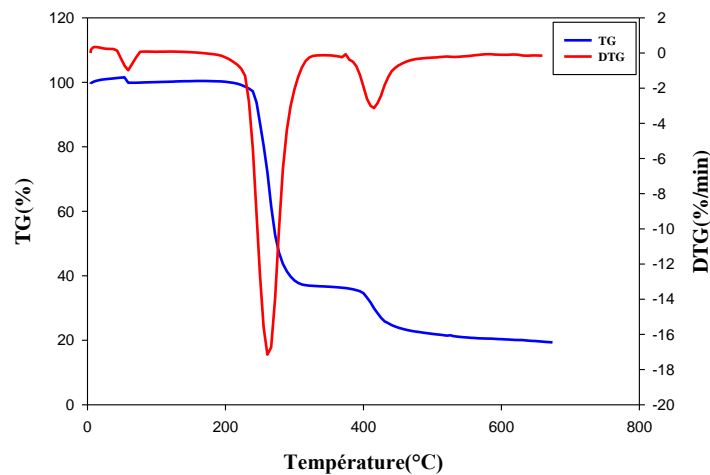


Figure III.16 : Thermogrammes ATG et DTG du polychlorure de vinyle (PVC).

III.2.2.1.6.2 Analyse de la stabilité thermique des composites

a. Effet du taux de RMC non traitée sur le comportement thermique des composites

La stabilité thermique des composites PVC/RMC traités et non traités est étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

Les courbes (ATG/DTG) du PVC vierge et des composites PVC/RMC non traités avec 10% et 20% de charge sont représentées sur les figures (III.17, III.18). L'allure générale des thermogrammes est similaire à celle du PVC pour tous les échantillons. Toutefois, la température de début de dégradation du PVC vierge est supérieure à celle des composites contenant le RMC non modifié. L'incorporation de la fibre RMC dans la matrice PVC conduit à une diminution de la température de début de décomposition et cette diminution est d'autant plus grande que la teneur en charge augmente. Elle est estimée à 246,72°C pour le

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

PVC vierge, et de 228,5°C et 227,3°C pour les formulations F10NT et F20NT. Le thermogramme DTG montre clairement que la température de dégradation maximale des composites est supérieure à celle du PVC vierge. Elle est de l'ordre 260,9°C pour le PVC vierge et de 272°C et 265,7°C pour les formulations F10NT et F20NT respectivement. Par contre la vitesse de dégradation diminue au fur et à mesure que le taux de charge augmente. On enregistre des vitesses de l'ordre de 17,14 ; 13,93 et 12,40 %/min pour les formulations PVC vierge, F10NT, F20NT respectivement.

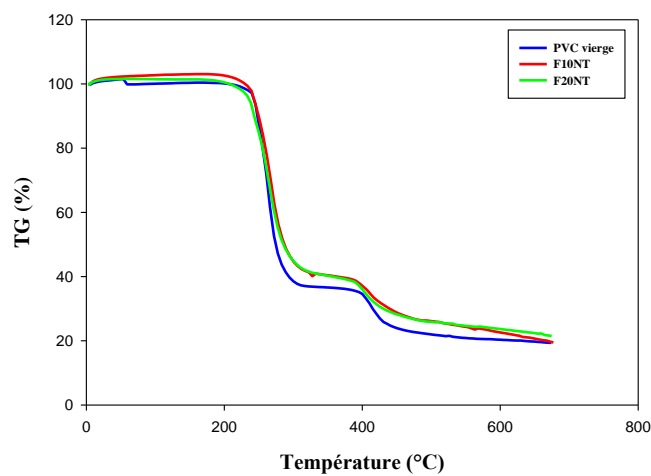


Figure III.17: Thermogrammes ATG des composites PVC/RMCNT à différents taux de charge.

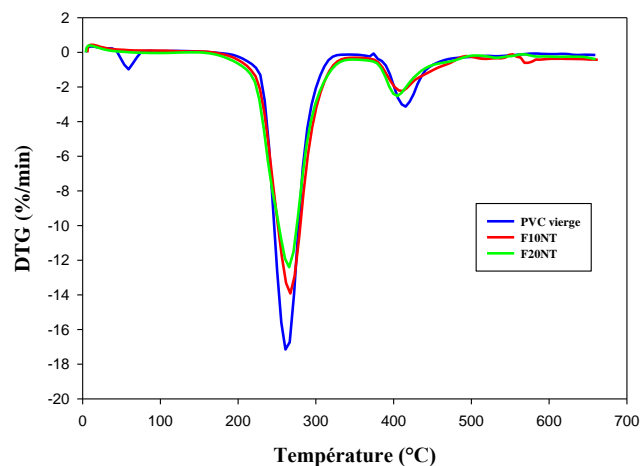


Figure III.18 : Thermogrammes DTG des composites PVC/RMCNT à différents taux de charge.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

b. Effet du traitement chimique du RMC sur le comportement thermique des composites PVC/RMC

L'effet du traitement chimique sur le comportement thermique des composites élaborés est représenté sur les figures (III.19, III.20, III.21 et III.22). D'après les thermogrammes ATG, on peut souligner que la température de début de décomposition des composites PVC/RMC non traités est supérieure à celle des composites PVC/RMC traités. Néanmoins, la stabilité des composites a augmenté pour les composites PVC/RMC non traité par rapport au PVC vierge, ainsi qu'une augmentation de la stabilité des composites à fibres traitées et non traitées par rapport à la matrice. Ce gain de température est d'environ 6-7°C. Selon Sombatsompop et al [38]; la diminution de la stabilité des composites lorsqu'il s'agit de considérer la température de début de dégradation est probablement due dans le cas de la charge non traitée, aux liaisons par pont hydrogène entre le PVC et les groupes hydroxyles de la fibre lignocellulosique.

Dans le cas du composite à fibre traitée, la température de début de dégradation du composite correspondant est faible relativement aux composites à fibre non traitée. Selon Abu Bakar A et al [39] ceci est attribué au fait que la fibre traitée par l'anhydride acétique présente déjà une sensibilité à la dégradation

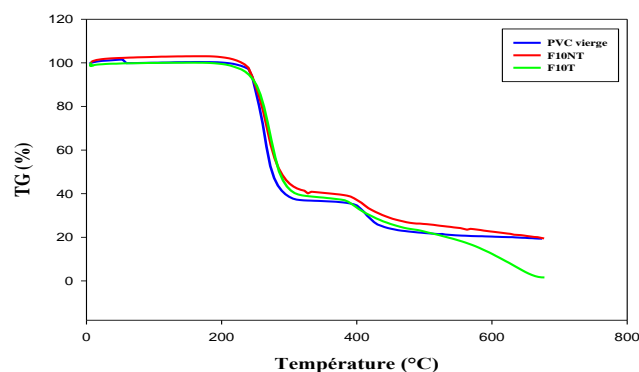


Figure III.19 : Thermogrammes ATG du PVC, PVC/RMCNT et PVC/RMCT de formulation F10.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

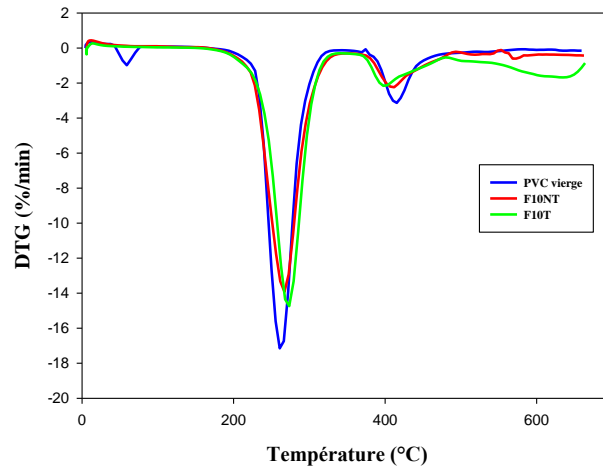


Figure III.20 : Thermogrammes DTG du PVC, PVC/RMCNT et PVC/RMCT de formulation F10.

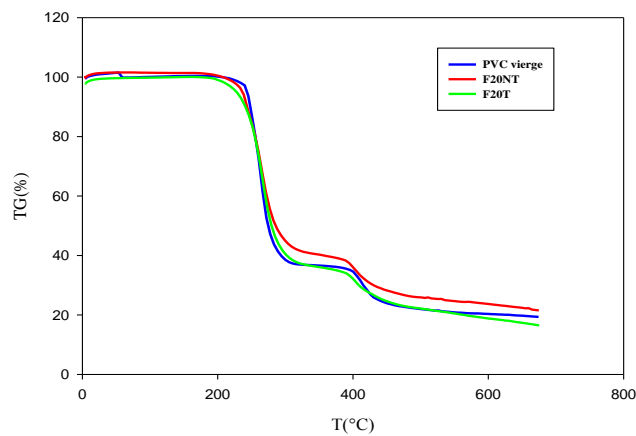


Figure III.21 : Thermogrammes ATG du PVC, PVC/RMCNT et PVC/RMCT de formulation F20.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

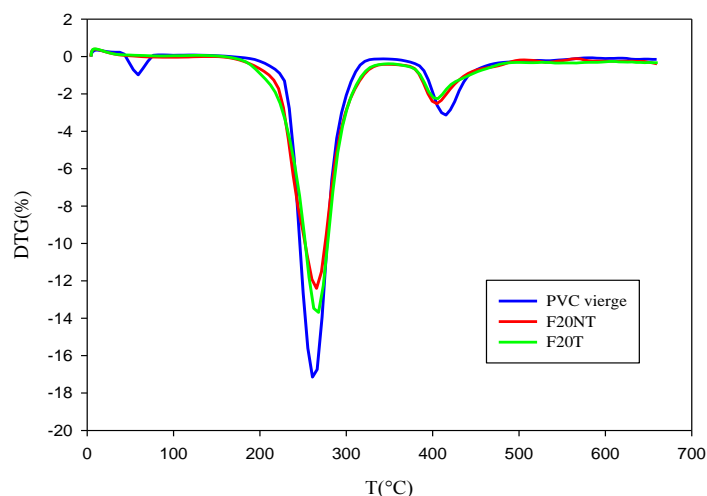


Figure III.22: Thermogrammes DTG du PVC, PVC/RMCNT et PVC/RMCT de Formulation F20.

Tableau III.7 : Comportement thermique des composites

Echantillons	Température de début de décomposition (°C)	Température à vitesse maximale de dégradation (°C)	vitesse maximale de dégradation (%/min)	Taux de résidu (%)
PVC vierge	246,72	260,9	17,14	19,47
F10NT	228,5	272	13,93	21,36
F20NT	227,3	265,7	12,4	22,8
F10T	229,4	273,5	14,73	2,79
F20T	212,3	262,4	13,47	17,37

III.2.2.1.7 Diffraction des rayons X des composites

Les courbes de diffraction des rayons X (DRX) de la matrice et des composites élaborés sont représentées sur la figure III.23. Il n'y a aucun signe de cristallinité dans les composites. Tous les échantillons sont amorphes puisqu'on remarque l'absence d'un pic pointu. On observe un large pic pour tous les échantillons entre 23° et 24° (semblable au pic de la matrice polymère). D'après Shekhar et al [40] cela caractérise un matériau désordonné.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

On observe ainsi que la cristallinité des composites est inférieure à celle de la matrice PVC. Par ailleurs, l'incorporation de la fibre RMC a diminué la cristallinité. Lei et al [104]. ont observé les mêmes résultats avec des composites à base de polyéthylène haute densité recyclé (RHDPE) renforcé avec des fibres naturelles. Le pic de diffraction de RHDPE a décalé un peu lorsque la fibre a été ajoutée, ce qui suggère que les dimensions de la cellule de polyéthylène n'ont pas changé. Toutefois, l'intensité des pics a changé ce qui suggère des différences dans la cristallinité.

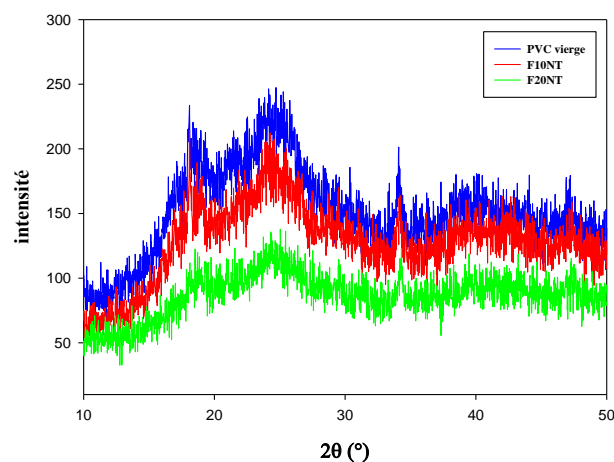


Figure III.23 : Spectres de diffraction des rayons X du PVC vierge et des composites chargés de RMC non traités de formulations F10 et F20

En ce qui concerne l'effet de traitement chimique, les spectres représentés sur les figures (III.24, III.25) montrent que la cristallinité des composites augmente de 6,77% à 9,954% et de 4,75% à 18,8% par l'incorporation de RMCT comparé au composite à RMCNT pour les formulations F10 et F20 respectivement. Ce résultat est attribué à la bonne dispersion de la fibre qui en résulte la réduction du désordre.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

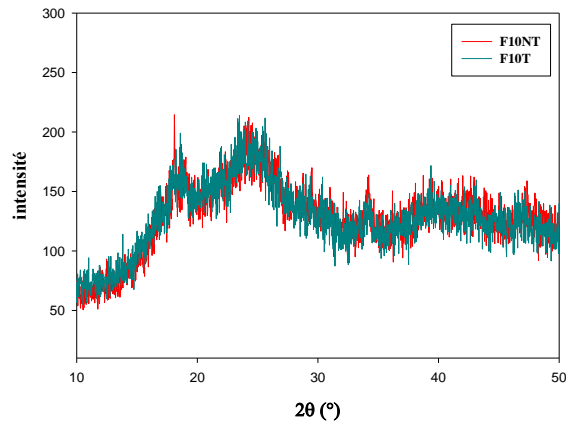


Figure III.24 : Spectres de la DRX du PVC et des composites PVC/RMCNT et PVC/RMCT de formulation F10.

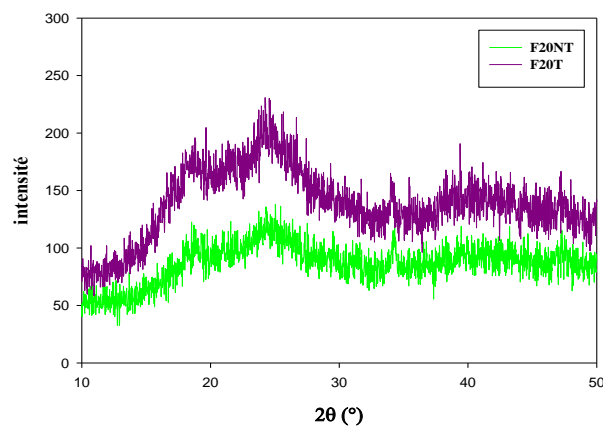


Figure III.25 : Spectres de la DRX des composites de PVC/RMCNT et PVC/RMCT formulation F20

III.3 Conclusion

Les propriétés physiques, mécaniques, morphologiques, thermiques et rhéologiques des composites bois- polymères dépendent de la structure des fibres ou charges végétales constituant le matériau ainsi que de leurs propriétés physico-mécaniques, de l'interface fibre ou charge/matrice.

Dans cette étude, l'objectif assigné est d'élaborer et étudier des matériaux composites, produits par des procédés de transformation (calandrage et compression). Ces composites sont constitués d'une matrice de polychlorure de vinyle (PVC) et de la fibre du résidu de la

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

mouture de céréale (RMC) de granulométrie entre 315-500 μm et des taux de 10, 20 et 30 % en masse.

Afin d'améliorer les propriétés d'interface entre le PVC et le RMC, nous avons utilisé l'acétylation comme traitement chimique du RMC. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin de recueillir le maximum d'information sur le RMC traité et non traité et les différents composites élaborés.

Les résultats de la spectroscopie IRTF du RMC traité et non traité, révèlent que la réaction d'acétylation a été confirmée par la diminution de la bande d'absorption des groupements $-\text{OH}$ située à 3414cm^{-1} , l'apparition des bandes d'absorption à 1743cm^{-1} et 1238cm^{-1} correspondant à la liaison $\text{C}=\text{O}$ du groupement acétyle et de la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de l'ester formé respectivement et l'augmentation de l'intensité du pic à 1041cm^{-1} correspondant aux liaisons $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ se trouvant dans la cellulose et l'hémicellulose.

La diffraction des rayons X des fibres a révélé une augmentation du taux de cristallinité après acétylation de 19.03% à 36.15%, qui est due à l'augmentation de la taille des cristaux.

L'analyse thermogravimétrique ATG/DTG de la fibre montre une meilleure stabilité thermique après traitement.

Le taux d'absorption d'eau des composites augmente avec le temps d'immersion et la teneur en fibre de RMC. Cependant, la modification chimique de fibre RMC par l'acétylation réduit respectivement ce taux d'absorption.

Nous avons également étudié le comportement mécanique par le test de traction (contrainte/déformation). Les résultats indiquent une diminution des propriétés mécaniques au fur et à mesure que le taux de charge augmente, Ceci est attribué à la mauvaise dispersion de la fibre dans la matrice, formant ainsi des agrégats qui conduisent à la fragilisation du système composite. Néanmoins on a enregistré une amélioration pour les composites à fibres traités par rapport aux composites non traités, qui peut être due à la meilleur dispersion de la fibre et au renforcement de l'adhésion interfaciale entre le PVC et la fibre.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

L'évolution du module d'Young en fonction du taux de charge traitée et non traitée des composites indique une augmentation du module par rapport au PVC vierge. En général le module augmente avec la teneur du renfort mais celui des composites modifiés chimiquement est moindre que celui des non modifiés sauf pour les formulations F10.

L'étude de la stabilité thermique des composites a révélé que mis à part la diminution de la température de début de dégradation, la stabilité des composites est améliorée pour les composites à charge traitée et non traitée par rapport au PVC vierge, ce qui est due à la cristallinité de la fibre empêchant toute diffusion de l'oxygène à l'intérieur des composites et du CO₂ vers l'extérieur.

En conclusion le traitement chimique contribue à l'amélioration des propriétés interfaciale PVC-RMC, cela se traduit par l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

Références bibliographiques

- [1] S.M. Luz, J. Del Tio, G.J.M. Rocha, A.R. Gonçalves, A.P.J. Del'arco « Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties » *Composites Part A*, 39, 1362-1369, 2008.
- [2] M. Jebrane, F. Pichavant, G. sèbe « A comparative study on the acetylation of wood by reaction with vinyl acetate and acetic anhydride » *carbohydrate polymers*, 83, 339-345, 2011.
- [3] V. Tserki, N.E. Zafeiropoulosb, F. Simonb, C. A. Panayiotou « study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres » *Composites: Part A*, 36, 1110-1118, 2005.
- [4] S.L. Fávaro, T.A. Ganzerli, A.G.V. De Carvalho Neto, O.R.R.F. Da Silva, E. Radovanovic « Chemical, morphological and mechanical analysis of sisal fiber-reinforced recycled high-density polyethylene composites » *express Polymer Letters*, 4(8), 465-473, 2010.
- [5] K.L. Pickering, G.W. Beckerman, S.N. Alam, N.J. Foreman « optimizing industrial hemp fibre for composites » *composites Part A*,38, 461-468, 2007.
- [6] N.E. Zafeiropoulos, D.R. Willians, C.A. Baillie, F.L. Mathews « engineering and characterization of the interface in flaxe fibre/polypropylene composite materials Part I. development and investigation of surface treatments » *composites Part A*, 33, 1083-1093, 2002.
- [7] F. Tomczak, T. H. D. Sydenstricker, K. G. Satyanarayana « studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: morphology and properties of Brazilian coconut fibers » *composites part A*, 38, 1710-1721, 2007.
- [8] H. Xie, P. Jarvi, M. Karesoja, A. King, I. Kilpelainen, D.S. Argyropoulos « Highly compatible wood thermoplastic composites from lignocellulosic material modified in ionic liquids: preparation and thermal properties » *Journal of Applied Polymer Science*, 11, 2468-2476, 2009.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

- [9] V. Tserki, P. Matzinos, S. Kokkou, C. Panayiotou « Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I, surface chemical modification and characterization of waste flour » composites Part A, 36, 965-974, 2005.
- [10] A. Arbelaiz, B. Fernandez, J.A. Ramos, I. Mondragon « thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: effect of treatments » *Thermochimica Acta*, 440, 111-121, 2006.
- [11] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, J. Volk « Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties » *Composites science and Technology*, 70, 840-846, 2010.
- [12] I. Baroulaki, O. Karakasi, G. Pappa, P.A. Tarantili, D. Economides, K. Magoulas « Preparation and study of plastic compounds containing polyolefins and post used newspaper fibers » *Composites: Part A* 37, 1613–1625, 2006.
- [13] Y. Li, Y.W. Mai, L. Ye « Sisal fibre and its composites: a review of recent developments » *Composites Science and Technology*, 60, 2037-2055 2000.
- [14] D. Pasquini, E. M. Teixeira, A. A. S. Curvelo, M. N. Belgacem, A. Dufresne « surface esterification of Low-density polyethylene/ cellulose fibres composites » *composites Science and Technology*, 68,193-201, 2008.
- [15] H.S. Yang, H.J. Kim, H.J. Park , B.J Lee, T.S Hwang « Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler–polyolefin bio-composites » *Composite Structures*, 72, 429-437, 2006.
- [16] H. M. Akil, M. F. Omar, A.A.M. Mazuki, S. Safiee, Z.A.M. Ishak, A. Abu Bakar « kenaf fiber reinforced composites » *Areview Materials and Design*, 32, 4107-4121, 2011.
- [17] V. Vilay, M. Mariatti, R. Mat Taib, M. Todo « Effect of fiber surface treatment and fiber loading on the properties of bagasse fiber–reinforced unsaturated polyester composites » *Composites Science and Technology*, 68, 631-638, 2008.
- [18] M. Abdelmouleh, S. Boufi, 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.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

- [19] S. Panthapulakkal, M. Sain « Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: fibre characterization and analysis of composite properties » composites: Part A38, 1445-1454, 2007.
- [20] M.J. John, B. Francis, K.T. Varughese, S. Thomas « Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites » Composites Part A, 39, 352-363, 2008.
- [21] M.R. Rahman, M.M. Huque, M.N. Islam, M. Hasan « Improvement of physico-mechanical properties of jute fiber reinforced polypropylene composites by post-treatment » Composites Part A, 39, 1739-1747, 2008.
- [22] S. M. B. Nachtigall, G. S. Cerveira, S. M. L. Rosa « New polymeric coupling agent for polypropylene/wood- flour composites » Polymer Testing, 26, 619-628, 2007.
- [23] A. k. Bledzki, A. Letman, A. Viksne, L. Rence « comparison of compounding process and wood type of wood fibre –PP composites » Composites A, 36, 789-797, 2005.
- [24] H. Djidjelli, A. Boukerrou, R. Founas, A. Rabouhi, M. Kaci, J. Farenc, Juan-Jorge Martinez-Vega, D. Benachour « Preparation and characterisation of poly(vinyl-chloride)/ virgin and treated sisal fibre composites » Journal of applied Polymer science, 103, 3630-3636, 2007.
- [25] H. Djidjelli, J.J. Martinez-Vega, J. Farenc, D. Benachour « Effect of Wood Flour Content on the Thermal, Mechanical and Dielectric Properties of Poly(vinyl chloride) » Macromolecular Materials and Engineering, 287, 611-618, 2002.
- [26] M.N. Islam, M.R. Rahman, M.M. Haque « Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites » Composites Part A, 41, 192-198, 2010.
- [27] H. Demir, U. Atikler, D. Balkose, F. Tihminlioglu « The effect of fiber surface treatment on the tensile and water sorption properties of polypropylene-luffa fiber » Composites Part A, 37, 447-456, 2006.
- [28] 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.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

[29] M. Morreale, R. Scaffara, M. Mario, F. P. La Mantia « Effect of adding wood flour to the physical-properties of a biodegradable polymer » *Composites Part, A* 39, 503–513, 2008.

[30] Y. Habibi, W. K. El-Zawawy, M.M. Ibrahim, A. Dufresne « Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues » *Composites Science and Technology*, 68, 1877-1885, 2008.

[31] T. H. Nam, S. Ogihara, N. H. Tuny, S. Kobayashi « Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly(butylene succinate) biodegradable composites » *Composites Part B*, 42, 1648-1656, 2011.

[32] S. M. L. Rosa, E. F. Santosb, C. A. Ferreiraa, S. M. B. Nachtigall « Studies on the Properties of Rice-Husk-Filled-PP Composites - Effect of Maleated PP » *Materials Research*, 12(3), 333-338, 2009.

[33] K. Oksmana, M. Skrifvars, J.F. Selin « Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites » *Composites Science and Technology*, 63, 1317-1324, 2003.

[34] Z. Dominkovics, L. Danyal, B. Pukanszky « Surface modification of wood flour and its effect of the properties of PP/ wood composites » *Composites Part A*, 38, 1893-1901, 2007.

[35] X.Y. Bai, Q.W Wang, S.J. Sui, C.S. Zhang « the effects of wood-flour on combustion and thermal degradation behaviors of PVC in wood-flour/poly(vinyl chloride) composites » *Journal of Analytical and applied pyrolysis*, 91,34-39, 2011.

[36] A. Pappa, K. Mikedi, A. Agapiou, S. Karma, G. C. Pallis, M. Statheropoulos, M. Burke « TG-MS analysis of nitrile butadiene rubber blends (NBR/PVC) » *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, 92, 1006-110, 2011.

[37] M.N. R. Nair, G. V. Thomas, M.R.G. Nair « Thermogravimetric analysis of PVC/ELNR blends » *Polymer degradation and stability*, 92, 189-196, 2007.

[38] N. Sombatsompop, K. Chaochanchaikul, C. Phromchirasuk, S. Thongsang « Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes, and thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites » *Polymer International*, 52(12), 1847–1855, 2003.

CHAPITRE III : Effet de la modification chimique de surface des résidus de la mouture des céréales (RMC), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC

[39] A. Abu Bakar, A. Hassan, A.F.M. Yusof « Mechanical and thermal properties of oil palm fruit bunch-filled un plasticized poly(vinylchloride) composites » *Polymer et polymer composites*,13(6), 607-617, 2005.

[40] S. Shekhar, V. Prasad, S.V. Subramanyam « Transport properties of conducting amorphous carbon–poly(vinyl chloride) composite » *Carbon*, 44(2), 334–340, 2006.

[41] Y. Lei, Q. Wu, F. Yao, Y. Xu « Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites » *Composites Part A*, 38, 1664–1674, 2007.

Chapitre IV : Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

IV.1 Introduction

Les fibres naturelles sont utilisées pour renforcer les matériaux depuis plus de 3 000 ans. Plus récemment, ils ont été utilisés en combinaison avec des plastiques [1] en raison des avantages qu'elles fournissent (économique et écologique) cependant, Les propriétés de ces matériaux dépendent essentiellement des caractéristiques de l'interface polymère-charge [2]. Néanmoins la farine de grignon d'olive présente un caractère fortement hydrophile qui engendre une faible interaction interfacielle avec la matrice PVC hydrophobe conduisant ainsi à une diminution des propriétés mécaniques. Pour améliorer la compatibilité entre les fibres naturelles et la matrice on applique des modifications chimiques des fibres ou l'ajout de compatibilisants.

Dans ce chapitre nous allons étudier l'effet de modification chimique de farine de grignon d'olive par benzylation et l'ajout de l'agent compatibilisants PVC-g-MA sur les propriétés thermo-mécaniques des composites. Dans ce contexte, différentes formulations à base de polychlorure de vinyle/farine de grignon d'olive ont été préparées avec différents taux de charge (10, 20 et 30%) par extrusion. La modification chimique de la fibre a été examinée par l'analyse IRTF, les composites ont été caractérisée par les tests mécaniques, thermogravimétrique (ATG/DTG), Analyse dynamique mécanique (DMA), la morphologie des composites ont été étudié par SEM, l'absorption d'eau.

IV.2 Matériaux utilisés et techniques expérimentales

IV.2.1 Matériaux

IV.2.1.1 Polychlorure de vinyle (PVC)

Les caractéristique de PVC utilisé pour la préparation des composites sont présentées dans le chapitre précédent.

IV.2.1.2 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 :

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

- 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.

La composition chimique de la farine de grignons d'olive est représentée sur le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Composition chimique de la farine de grignons d'olive.

Compositions	MM	TH	Cellulose	Lignine	Hémicellulose
Valeurs (%)	3,6	7,9	40,6	23,4	18,1

Avec :

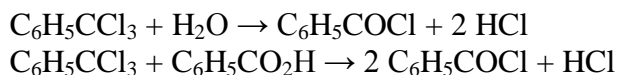
MM : taux de matière minérale.

TH : taux d'humidité.

IV.2.1.3 Réactifs

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

Le chlorure de benzoyle, aussi appelé chlorure de benzène-carbonyl, est le chlorure de l'acide benzoïque et a pour formule semi-développée C_6H_5COCl . 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 IV.I.

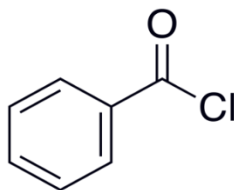


Schéma IV.I : Structure chimique de chlorure de benzoyle.

Les principales caractéristiques sont illustrées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : caractéristiques de chlorure de benzoyle.

Caractéristiques	Valeurs
Formule chimique	C ₇ H ₅ ClO
Masse moléculaire	140,56 g/mol
Masse volumique	1,21g.cm ⁻³
Température d'ébullition	198°C

Le PVC-g-MA utilisé est synthétisé au Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés de l'Université A Mira de Bejaia [3].

IV.2.1.4 Modification chimique de la farine de grignon d'olive par benzylation

Cette modification a été effectuée selon le protocole expérimental suivant : 35g de farine de grignon d'olive ont été trempées dans un solution de NaOH à 18% pendant 30 min, suivi d'un filtration et lavage avec l'eau, les fibres traités 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 15 min, 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 distillé et séchées dans une étuve à 60°C pendant 24h [4].

IV.2.1.5 Préparation des composites

La préparation des composites 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 ainsi que l'agent compatibilisant PVC-g-MA dans une mini-extrudeuse Co-rotative, bis-vis (micro 15 cc twin screw compounder) selon le tableau IV.3. 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. La température, la pression d'injection et la température de moule ont été fixées à 180°C, 7 bar et 40°C respectivement.

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

Tableau IV.3 : Composition massique des différentes formulations.

	PVC compound (%)	FGONT (%)	FGOT (%)	PVC-g-MA (%)
F0	100	0	0	0
F10NT	90	10	0	0
F20NT	80	20	0	0
F30NT	70	30	0	0
FB	80	0	20	0
FP	75	20	0	5

IV.3 Techniques de caractérisation

IV .3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Analyse IRTF est utilisé dans le but de confirmer la réaction de benzylation du FGO traitée par le chlorure de benzoyle. Les spectres IR du FGO traitée et non traitée 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} .

IV.3.2 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 cette étude, les résultats présentés sont la moyenne de cinq essais pour chaque échantillon.

IV.3.3 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 ploté 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 .

IV.3.4 Analyses mécaniques dynamiques (DMA)

Analyse mécanique dynamique nous permet de caractériser les propriétés viscoélastique des matériaux en fonction de la température et du temps. Les essais de DMA ont été réalisés par un appareil de type DMA 50 (METRAVIB, ACOEM). Les tests ont été effectués en traction à une fréquence de 1HZ avec un balayage en température de 20°C à 120°C, à une déformation de 0,5 % et une vitesse de chauffe de 2°C/min.

IV.3.5 Caractérisation morphologique

L'analyse morphologique des composites a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque (MEB) (Jeol JSM 6460LV). Les échantillons à analyser ont été préparés par fracturation après les avoir plongés dans l'azote liquide.

IV.3.6 Test d'absorption d'eau

Le test d'absorption d'eau est réalisé selon la norme ASTM-7031-04, le procédé consiste à immergés les éprouvettes dans un b cher d'eau distill e à une température ambiante avec une agitation, la pesé des échantillons se fait chaque 24 h, jusqu'à la stabilisation de leur masse.

La variation de masse est donn e 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.

IV.4 Résultats et discussion

IV.4.1 Caractérisation de la farine de grignon d'olive trait e et non trait e par Analyse spectrale IRTF

Le tableau IV.4 illustre quelques fonctions chimiques attribu es aux principales bandes d'absorption.

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

Tableau IV.4 : Principales bandes d'absorptions des fibres lignocellulosiques [5].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Types d'élongations
3000-3600	Vibrations d'élongation des liaisons O-H des fonctions alcool.
1440-1460	Vibration de déformation des liaisons C-H des cycles aromatiques
950-1200	Vibrations des liaisons C-O des groupements alcool.
665 et 705	Vibrations de déformation hors du plan des fonctions OH des groupements alcool.
2900-3000	Vibrations d'élongation des liaisons C-H.
2850	Vibrations d'élongation symétriques des groupements CH ₂ .
1160	Vibrations d'élongation asymétriques de la liaison C-O-C de la cellulose
500-700	Vibration de la molécule d'eau résiduelle dans la cellulose

L'analyse IRTF de la farine de grignon d'olive non traitée et traitée par benzylation est illustrée dans la figure IV.1, on peut constater un large pic allant 3024-3691 cm⁻¹ qui est due à l'hydrogène lié aux vibrations OH de la structure de la fibre de cellulose selon Singher et al [6]. Après le traitement on remarque la diminution de l'intensité de cette bande qui est due à la substitution des groupements hydroxyles par des groupements ester.

2920 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-H. Tandis que la bande d'absorption obtenue à 1600 cm⁻¹ est attribués à des cycles aromatiques

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

La modification chimique de la farine de grignon d'olive par benzylation révèle une bande d'absorption intense autour 1687 cm^{-1} et 1290 cm^{-1} , qui indique la formation des groupements ester [7] selon la réaction suivante :

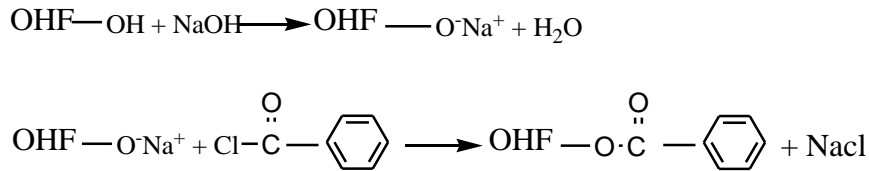


Schéma IV. 2: réaction entre le groupe hydroxyle (OH) de la fibre et le chlorure de benzoyle [4].

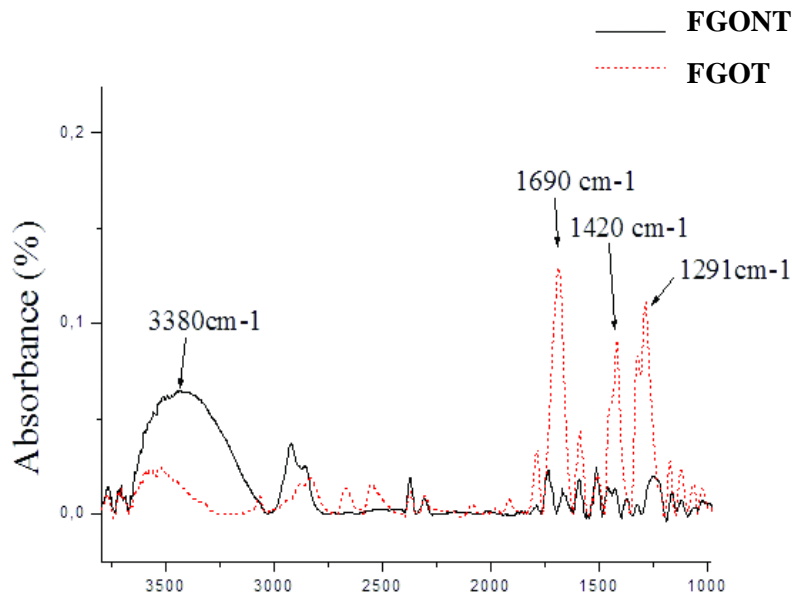


Figure IV.1 Spectres IRTF de la farine de grignon d'olive non traitée et traitée.

IV.4.2 Test de traction

Les propriétés mécaniques des composites résultent directement de celles de ses constituants charge/ matrice elles dépendent de plusieurs facteurs tels que la fraction volumique de charges, la taille et la géométrie des inclusions et notamment l'adhésion inter faciale. Dans

cette partie, on a étudié l'effet de taux de charge et de traitement chimique par benzylation et l'ajout de l'agent comptabilisant sur la contrainte, l'allongement à la rupture ainsi que le module de Young.

IV.4.2.1 Contrainte à la rupture

La figure IV.2 illustre l'évolution de la contrainte à la rupture. On remarque que l'augmentation de taux de charge dans la matrice PVC conduit à une diminution de la contrainte à la rupture pour les composites à fibre non traitée comparé à la matrice PVC vierge ; cette diminution est attribuée à la mauvaise dispersion de la fibre dans la matrice en formant des agrégats qui induisent des hétérogénéités et un transfert de contrainte non uniforme au sein de la matrice, ce qui conduit à la fragilisation de système charge / matrice. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Boukerrou Amar et al [12]

H. Djdjelli et al [13] ont étudié l'effet de la fibre de sisal sur la matrice, ils ont attribué la baisse de la contrainte à la rupture à la diminution de la force de liaison entre la fibre et la matrice ce qui empêche la propagation d'effort. Nazul et al [14] ont étudié l'influence de la fibre de noix de coco sur la matrice PP, ils ont enregistré une diminution de la contrainte à la rupture des composites avec l'augmentation de taux de charge, cette dernière augmente l'air inter faciale et affaiblit les interactions entre la charge et la matrice.

La résistance à la traction des composites avec FGO traité par benzylation et PVC -g - MA était sensiblement plus élevés que celle des composites à fibre non traitée.

On observe une amélioration de la contrainte à la rupture pour les composites à fibre traitée par rapport aux composites à fibre non traitée, cette augmentation peut être due à la meilleur dispersion de la charge et à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PVC et FGO. Selon Singha et al [6] l'amélioration de la contrainte à la rupture des composites à fibre traitée par benzylation peuvent être dus à l'augmentation de caractère hydrophobe sur la surface de la fibre. De même l'addition de l'agent compatibilisant améliore la contrainte à la rupture et cette amélioration est principalement attribué à une meilleure dispersion de la fibre et à son renforcement Ithemchen et al [11].

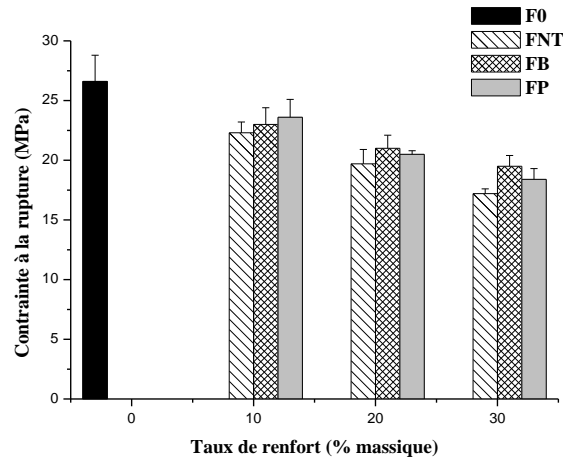


Figure IV. 2 : Évolution de la contrainte à la rupture des composites PVC/FGO en fonction du taux de la charge traitée et non traitée.

IV.4.2.2 Allongement à la rupture

D'après la figure IV.3 qui représente La variation de l'allongement a la rupture en fonction de la teneur de FGO traitée et non traitée, on remarque que l'allongement à la rupture diminue en fonction de taux de charge pour 10, 20,30% traité et non traité respectivement et par rapport au PVC vierge, cela est dû à l'incorporation de la farine rigide dans la matrice PVC, ce qui réduit la mobilité des chaines polymères et peut provoquer des fissures entre la fibre et la matrice qui conduit à une rupture précoce du composite [12].

Par contre l'allongement a la rupture des composites traités avec PVC-g-MA est un peu plus élevé à celui des composites non traité. Ces résultats montrent que le PVC-g-MA améliore la compatibilité entre les fibres de cellulose hydrophiles et la matrice PVC hydrophobe. Ceci est attribué à l'interaction entre les groupes anhydride maléique greffés sur le PVC et la fonction OH des fibres de cellulose, d'autre part il y'a une bonne compatibilité entre la matrice PVC et le segment PVC-g-MA [13]. L'addition de la fibre traité par benzylation améliore l'allongement à la rupture par rapport au composite non traité, donc l'ajout de la fibre traité permet un gain en déformation par rapport aux PVC vierge, cette amélioration peut être due à une bonne dispersion de la fibre dans la matrice qui confère une certain ductilité au matériau [14].

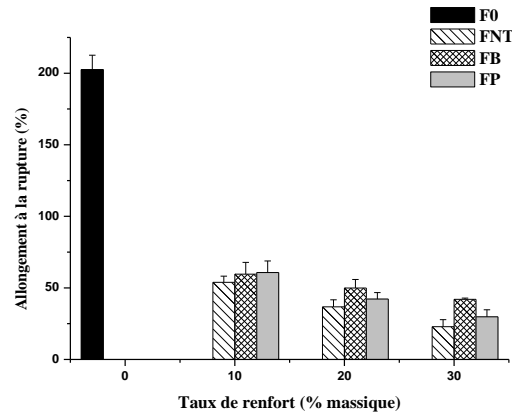


Figure IV.3: Évolution de l'allongement à la rupture des composites PVC/FGO en fonction du taux de charge traitée et non traitée.

IV.4.2.3 Module de Young

La figure IV.4 illustre l'évolution du module d'Young en fonction du taux de charge traitée et non traité par rapport aux PVC vierge et aux taux de charge. On remarque l'augmentation de module d'Young pour les composites PVC/FGO non traité par rapport au PVC vierge et par rapport au taux de charge, on enregistre une module 120.7Mpa pour PVC vierge et de 476.8 MPa pour les composite à 30% de la fibre. Ce résultat est dû à une augmentation de la rigidité à cause de la nature rigide de la fibre. Il est en accord avec celui obtenu par Rosa et al [15], ils ont attribué l'augmentation de la rigidité de composite à la réduction de mobilité des chaînes du polymère en présence de la fibre. Après le traitement chimique de la fibre par benzylation, le module de Young des composites traités diminue par rapport aux composites non traités et cela peut être dû à la plastification et à la ductilité du matériau qui est conséquence d'une benzylation qui rend la fibre plus élastique [16]. Ainsi que l'ajout de l'agent compatibilisant conduit à une diminution du module de Young par rapport au composite non traité. Dans cette propriété il ne y'a pas un changement puisque la rigidité n'est pas très sensible à la modification de l'adhésion interfaciale. La diminution de la rigidité peut être expliquée seulement par le changement du mécanisme de déformation [3].

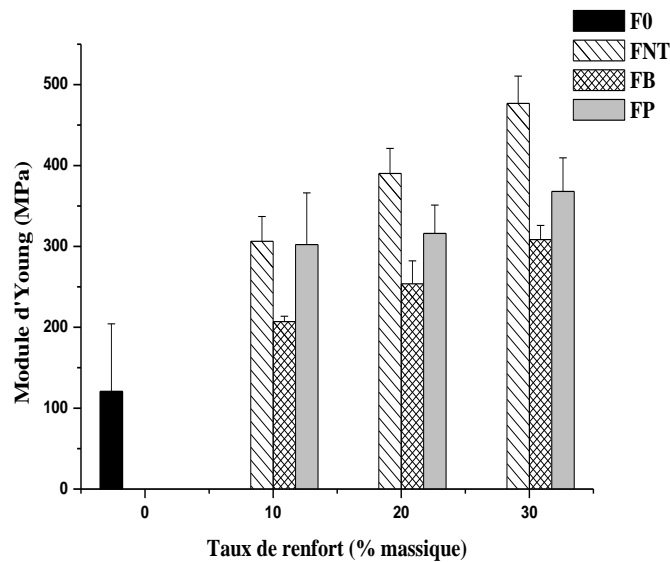


Figure IV. 4 : Évolution du module d'Young des composites PVC/FGO en fonction du taux de charge traitée et non traitée.

IV.4.3 Caractérisation thermique

IV.4.3.1 Effet du taux de la farine grignon d'olive non traitée sur le comportement thermique des composites

Les figures IV.5, IV.6 représentent le comportement Thermique du PVC et des composites PVC/FGO non traité avec une variation du taux de charge de 10 à 30%.

Pour le comportement thermique du PVC, d'après le thermogramme ATG, la température de début de décomposition est environ 260.65°C. La décomposition du PVC se fait en deux étapes, la première étape commence à 260.65°C et termine autour 354.66°C avec une température maximal de dégradation au voisinage de 298°C correspondant à une vitesse de l'ordre 29.8% / min et de perte de masse de 69.15% qui est attribuée à la dehydrochloration du PVC et à la volatilisation des molécules de chlorure d'hydrogène (HCl). L'élimination des molécules HCl mènent à la formation des doubles liaisons le long des chaines macromoléculaire du PVC d'où l'obtention d'un nouveau polymère polyacétylène [17]. Ce dernier est stable thermiquement dans l'intervalle des températures allons de 354.66°C à 407.33°C. La deuxième étape de dégradation se situe entre 407.33°C à 523.66°C durant laquelle se décompose le polyacétylène pour former un résidu constitué du noir carbone qui est stable au-delà de 523.66°C.

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

Pour les composites à fibre non traités, l'allure générale des thermogrammes est similaire à celle du PVC pour tous les échantillons. Toutefois, la température de début de dégradation du PVC vierge est supérieure à celle du composite contenant FGO non modifié donc L'incorporation de la fibre FGO dans la matrice PVC conduit à une diminution de la température du début de décomposition et cette diminution est d'autant plus grand que la teneur en charge augmente, elle est estimée à 257,51°C, 254,38°C, 249,76°C pour les composite à 10,20 et 30% en fibre respectivement. Cette réduction peut être attribuée à la décomposition de hémicellulose, qui est moins stable que la cellulose et lignine, il se dégrade généralement à des températures comprises entre 200 et 260°C [3]. La décomposition des composites se fait en deux étapes. La première étape de décomposition des différents composites est due à la dépolymérisation thermique des hémicelluloses et des clivages des liaisons glucosidiques de cellulose [12], la deuxième étape de dégradation se situe entre 400°C à 500°C durant laquelle se décompose le polyacétylène pour former un résidu constitué du noir du carbone stable au-delà de 500°C [19] tandis que, la dégradation de la lignine se fait dans une large plage de température de 200 à 500°C [18] . Le thermogramme DTG montre clairement que la température de dégradation maximale des composites est supérieure à celle du PVC vierge, elle est de l'ordre 298°C pour le PVC vierge et 319.66°C, 321.66 et 329°C pour les composites à 10,20,30% respectivement, par contre la vitesse de dégradation diminue au four et à mesure que le taux de charge augmente. On enregistre des vitesses de dégradation de l'ordre de 27,19 ; 25,48 ; 22,41% /min pour les formulations F10NT, F20NT, F30NT respectivement.

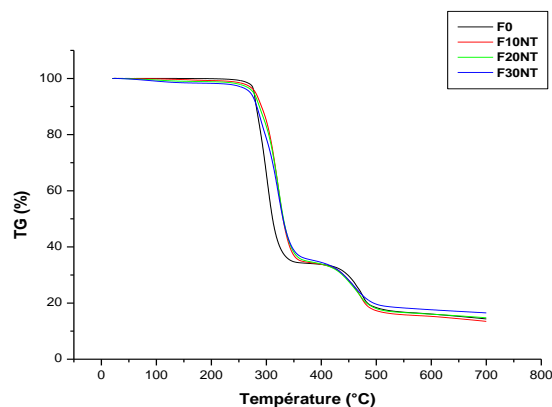


Figure IV.5 : Thermogramme ATG du PVC et des composites PVC/FGO à différents taux de charge.

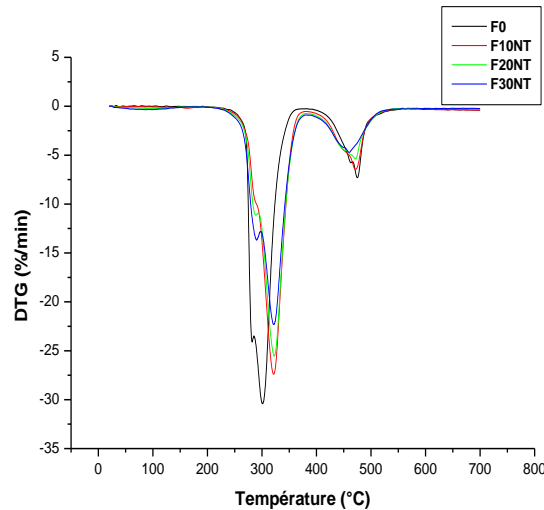


Figure IV.6 : Thermogramme ATG/DTG du PVC et des composites PVC/FGO à différents taux de charge.

IV.4.3.2 Effet du traitement chimique de la farine de grignon d'olive sur le comportement thermique des composites PVC/FGO

Le thermogramme ATG, DTG des composites traités à 20% de taux de charge est illustrés dans les figures IV.7, IV.8 respectivement.

On peut constater que la température de début de décomposition diminue après le traitement chimique par benzylation et l'ajout de PVC-g-MA, elles sont de l'ordre 249.33°C pour F20P et de 224.33°C pour F20B comparées à celle F20NT (254.38°C) cette diminution peut être attribuée à la perturbation de la structure cristalline des biofibres cellulosiques après la réaction d'estérification [7]. D'autre part la diminution de la température de début de décomposition pour les composites traités par PVC-g-MA est due au interaction entre les groupes fonctionnels de l'acide maléique et les groupes hydrophiles de la fibre qui favorise plus les processus de dégradation des deux composants, c'est-à-dire que la dégradation d'un composant peut accélérer la décomposition de l'autre composant [3].

Le tableau IV.5 résume quelque paramètre thermique de PVC et des composites traités

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

Tableau IV.5 : Comportements thermiques du PVC et de ses composites.

	T _{max} (°C)	V _{max} (%/min)	La perte de masse (%)	Résidu (%)
PVC	298	29.8	69.15	14.51
F20NT	321.66	25.48	61.45	14.88
FB	316.84	23.10	57.96	16.74
FP	323.66	23.7	58.86	14.66

On peut constater la diminution de la vitesse maximale de dégradation des composites traités par rapport à celle de PVC et des composites non traité, ainsi que un décalage du pic de vitesse maximale vers les plus hautes températures pour les composites traité par PVC-g-MA qui confirme la stabilité thermique des composites traités .

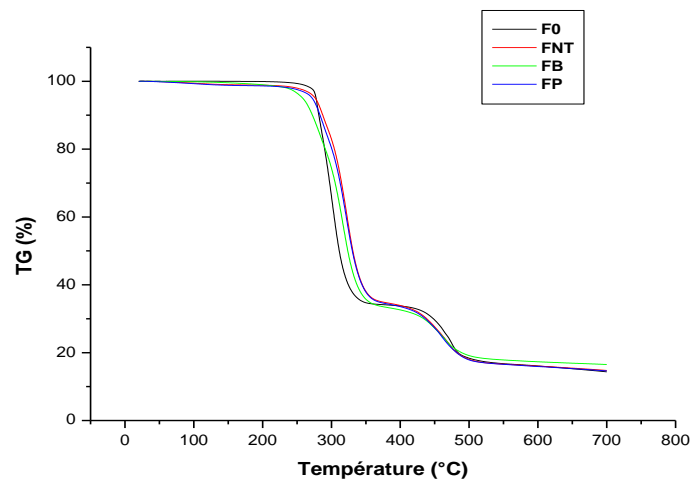


Figure IV.7 : Thermogramme ATG du PVC et des composites PVC/FGO traités et non traités à un taux de charge de 20%.

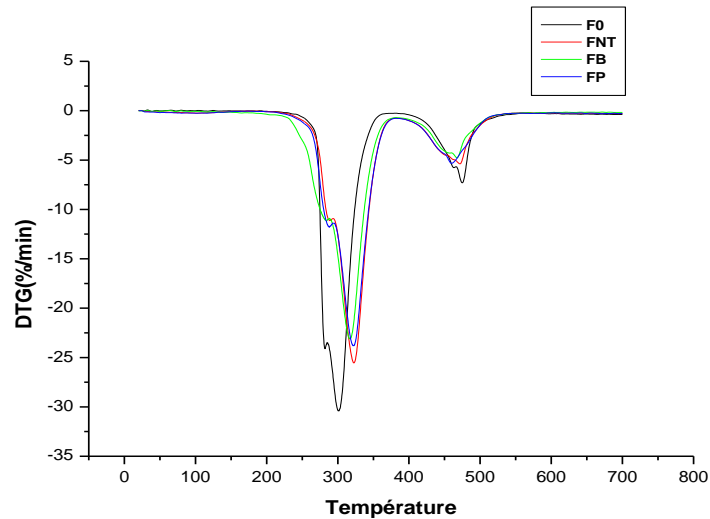


Figure IV. 8 : Thermogramme DTG du PVC et des composites PVC/FGO traités et non traités à un taux de charge de 20%.

IV.4.4 Analyse dynamique mécanique (DMA)

IV.4.4.1 Le module de conservation

L'analyse dynamique mécanique, est une méthode de mesure de la viscoélasticité. Cette méthode permet l'étude et la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux à l'état dynamique.

La figure IV.9 montre l'évolution du module de conservation de la matrice PVC et des composites non traités à différents taux de charge (10, 20 et 30%) en fonction de la température.

La courbe de module de conservation en fonction de la température de la matrice montre une diminution significative en fonction de la température suit ou ramollissement progressif du matériau et à l'augmentation de la mobilité segmentaire, même cas pour les composites, le module de conservation diminue avec l'augmentation de la température et cela est due à la perte de la rigidité des fibres [19]. L'incorporation de FGO dans la matrice PVC engendre une augmentation de module de conservation et cela est due à l'augmentation de la rigidité du composite et un meilleur transfert de la contrainte à travers l'interface de la matrice vers la charge [20]. L'effet de traitement chimique sur module de conservation des composites à 20% en charge est représenté dans la figure IV.10.

Le traitement chimique de la FGO avec benzoylation et l'ajout de PVC-g-MA conduit à une diminution de module de conservation E' par rapport au composite non traité et cela est dû à

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

la diminution de la rigidité de la fibre, ainsi que, le traitement par benzylation rend le surface de la fibre hydrophobe et moins réactive en raison de l'attachement des fibres aux groupes plus encombrants [21].

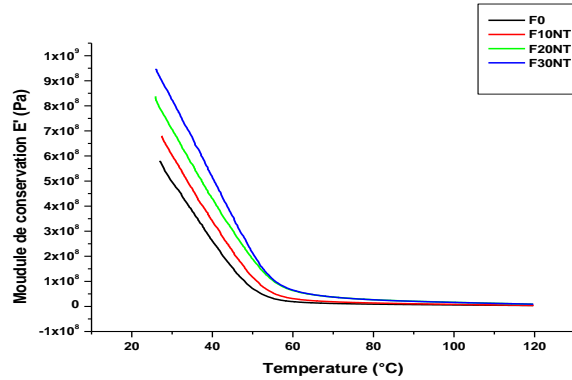


Figure IV.9 : Evolution du module de conservation (E') en fonction de la température pour les composites PVC/FGO non traité à différents taux de charge.

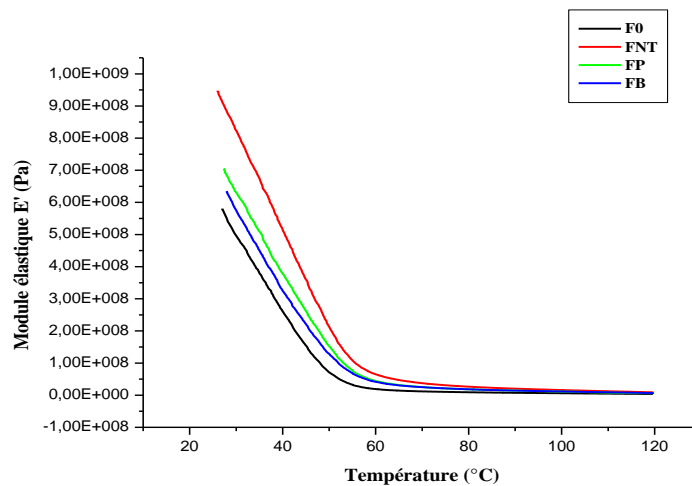


Figure IV.10 : Evolution du module de conservation (E') en fonction de la température pour les composites PVC/FGO traités à 20 % taux de charge.

IV.4.4.2 Le module de perte

D'après la figure IV.11 qui représente Le thermogramme du facteur de perte de la matrice PVC et des composites en fonction de la température, on remarque la présence d'un pic situé dans une gamme de température de transition vitreuse (T_g) correspond à la relaxation principale des chaînes polymères ou le composite change son état, d'un état rigide à un état élastique ceci est due à l'initiation des mouvements moléculaires dans la structure du polymère [19]. L'augmentation de la teneur de FGO entraine une diminution progressive de $Tang \delta$ et un décalage de T_g vers des températures plus élevés causée par la rigidité du renfort. Ce comportement est dû à la restriction de la mobilité des chaînes moléculaires du polymère [22].

L'effet de traitement chimique sur le facteur de perte des composites à 20% en charge est représenté dans la figure IV.12. On a constaté que Après le traitement de FGO par benzylation, et l'ajout de PVC-g-MA, le facteur de perte diminue par rapport à la matrice et aux composites non traités ceci est due à la diminution de la mobilité des segments de chaîne macromoléculaire, indiquant une meilleure adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice [22, 23].

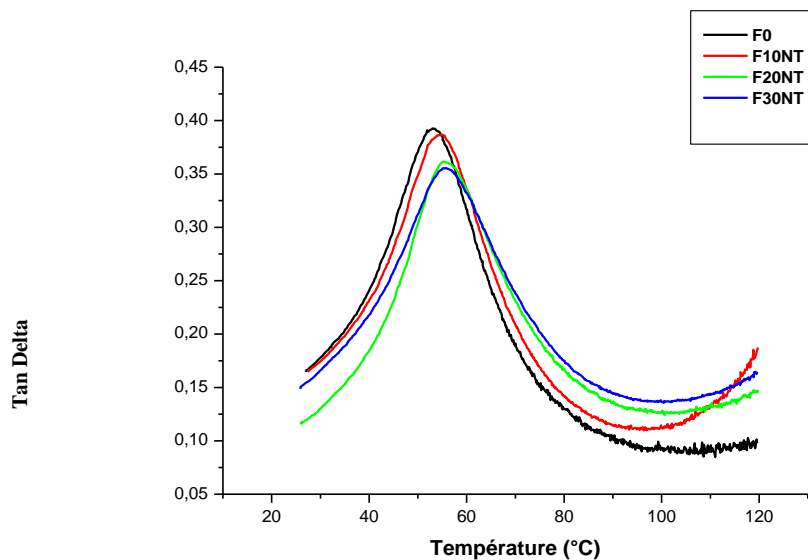


Figure IV.11 : Evolution du $Tang \delta$ en fonction de la température pour les composites PVC/FGO non traité à différents taux de charge.

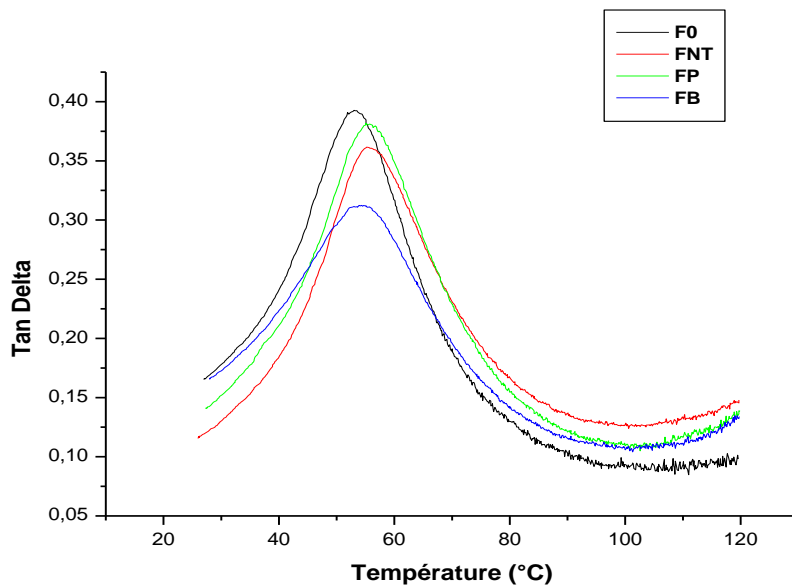


Figure IV.12 : Evolution du Tang δ en fonction de la température pour les composites PVC/FGO traité à 20 % taux de charge.

IV.4.5 Caractérisation morphologique (MEB)

Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) des surfaces fracturées de PVC et des composites PVC/FGO à un taux de charge de 20% sont présentés sur la figure IV.13.

Pour la matrice thermoplastique le PVC vierge figure IV.13.a, la surface de rupture est plutôt lisse traduisant une rupture fragile de polymère puisque cette rupture a été réalisée à la température de l'azote liquide. Les micrographies MEB pour les composites non traités Figures (IV.13.b, IV.13.c, IV.13.d) montrent que l'ajout de la farine de grignon d'olive à la matrice PVC entraîne une morphologie de ségrégation de phase avec la présence d'agrégats et de cavités, ceci est principalement dû à des faibles interactions interfaciales entre la charge cellulosique et la matrice PVC. A partir de la figure IV.14.e, on peut constater que La présence de l'agent de couplage PVC-g-MA a changé la morphologie du composite; on observe une surface homogène avec moins de vides et de cavités. Cela indique que le PVC-g-MA a eu un effet positif sur l'adhésion interfaciale qui conduit à une bonne mouillabilité [24].

Le traitement de la farine de grignon d'olive par benzylation améliore l'adhésion interfaciale entre la matrice et la fibre figure IV.14.f ; la benzylation rend les fibres plus réactives du fait de leur fixation au groupement benzoyle et forme ainsi des liaisons chimiques avec les sites actifs de la matrice. L'utilisation d'hydroxyde de sodium pendant le

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

traitement entraîne une réduction de l'épaisseur de la fibre due à l'élimination des fractions solubles dans les alcalis telles que la couche cireuse, la lignine, etc. Ce traitement produit des petits vides et provoque ainsi une surface plus rugueuse pour la fibre qui facilite la pénétration de la résine dans la fibre [25].

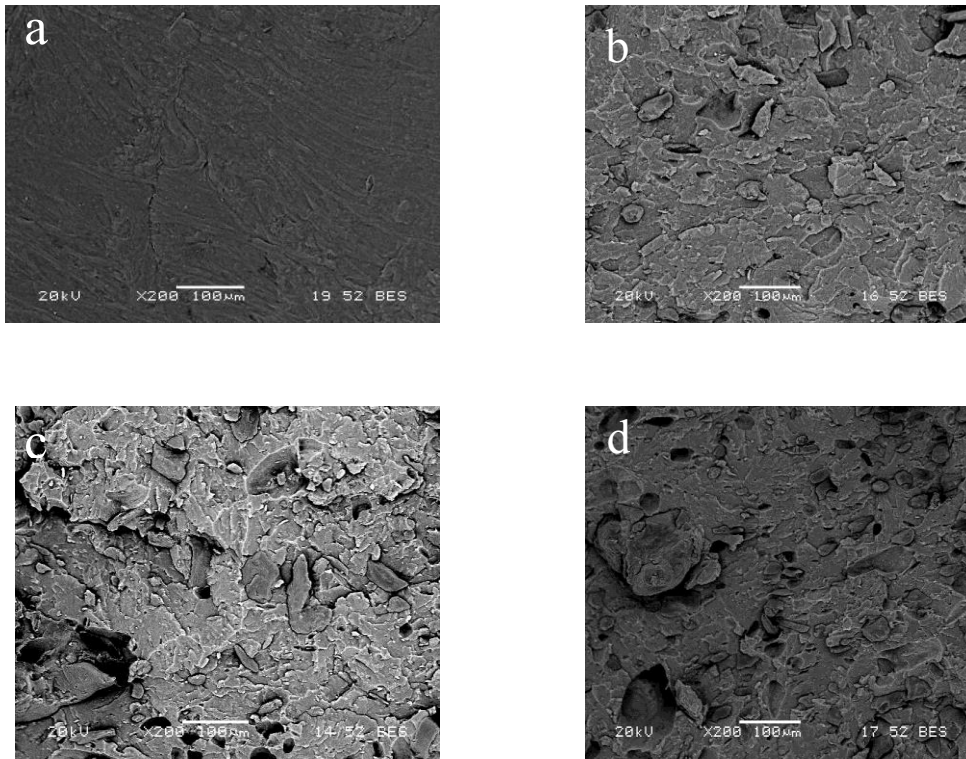


Figure IV. 13 : Microscopie en MEB des composites PVC/farine de grignon d'olive non traitée : (a) PVC vierge, (b) PVC/FGO 10 %, (c) PVC/FGO 20 %, (d) PVC/FGO 30 %.

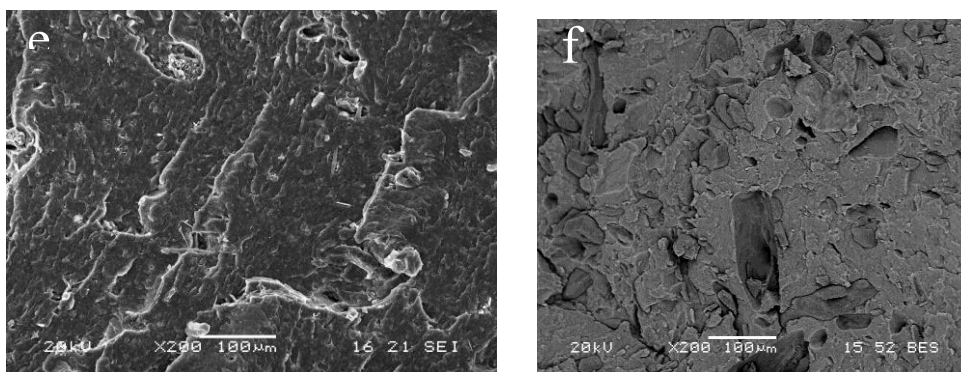


Figure IV.14 : Microscopie en MEB des composites PVC /farine de grignon d'olive traitée à un taux de 20%:(e) F20B, (f) F20P.

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

IV.4.6 Absorption d'eau

IV.4.6.1 Effet du taux de charge

L'évolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC/FGO non traités et comparée au PVC vierge en fonction du temps d'immersion est représenté dans les figure IV.15. D'après les résultats, on remarque que le PVC vierge présente un taux d'absorption d'eau ne dépasse pas 0.43 % en raison de la nature hydrophobe de polymère [26]. La teneur en eau dans les composites augmente avec l'augmentation de temps d'immersion. Au début la teneur en a fortement augmenté ce qui indique que la diffusion de l'eau est rapide dans les composites, ce phénomène a été attribué à la pénétration de l'eau dans l'interface à travers les vides provoqués par le gonflement du la fibre [27]. Le taux d'absorption ralentit après 4 jours d'immersion, avant d'atteindre un état de saturation. L'augmentation de la teneur de la FGO engendre un croisement du taux d'absorption d'eau de 1,66% pour F10NT à 4.99% pour F30NT ce qui est due à la richesse des fibres cellulosique en groupement hydroxyle. Panthapulakkal et al [28] Ont étudié L'absorption d'eau des matériaux composites renforcés par des résidus agricoles pour évaluer la viabilité de ces fibres comme renfort dans le PEHD. D'après leurs résultats, tous les composites ont montré une absorption d'eau élevée et cela est attribué à la teneur élevée en lignocellulosique présentes dans les matériaux composites. En raison du caractère hydrophile des agro-résidus, ces composites peuvent absorber une grande quantité d'eau, car cette dernière a tendance à retenue dans le fibrillaire entre l'espace de la structure cellulosique de ces charges.

IV.4.6.2 Effet du traitement chimique

La figure IV.16 (a-c) montre l'effet de traitement chimique et l'ajout de PVC-g-MA sur le taux d'absorption d'eau des composites de formulations F10, F20 et F30 respectivement

Les composites traités présentent un taux d'absorption d'eau moindre comparé aux composites à fibres non traités, Ceci peut être attribué à la diminution du nombre des groupements hydroxyles présents dans la fibre FGO.

A.bakar et al [4] ont remarqué que les composites traités par benzoilation absorbent moins d'eau que les composites non traités cela est due à la capacité du traitement par benzoilation de rendre la fibre moins hydrophile. Sreekamar et al [25] ont étudié l'effet de traitement alcalin, traitement par permanganate, benzoilation et silanisations de la surface de la fibre sur les caractéristiques mécaniques et d'absorption d'eau des composites sisal/polyester, et

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

l'étude a révélé que le taux d'absorption d'eau minimal est obtenu pour les composites polyesters/ fibres de sisal traité par benzylation

Hammiche et al [29] ont observé que les composite PVC/fibre d'alfa traités par PVC-g-MA ont un faible taux d'absorption d'eau par rapport au composites a fibre non traité cela est due à la réaction des groupes hydroxyles de la fibre alfa avec les groupes anhydrides d'acide du PVC- g-MA pour former des liaisons esters. L'agent compatibilisant améliore la compatibilité entre la fibre et la matrice thermoplastique.

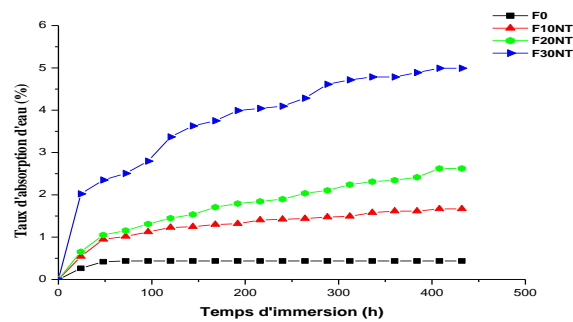
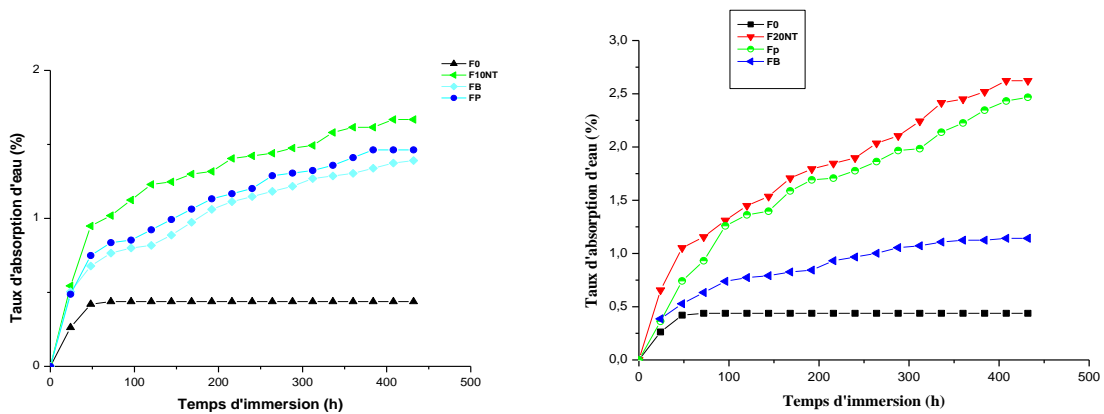


Figure IV. 15 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC/FGO à différents taux de charge en fonction du temps d'immersion.



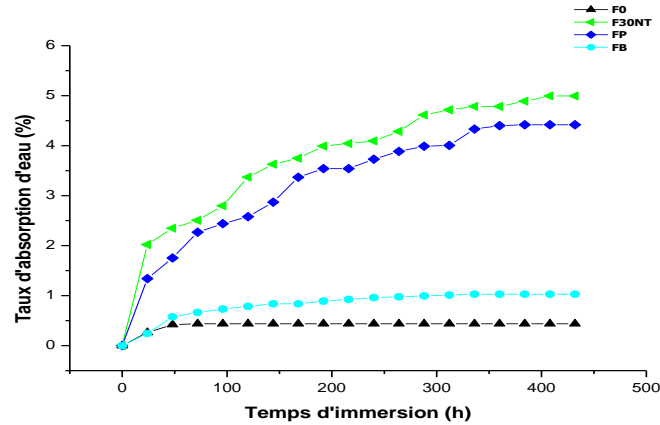


Figure IV.16 : Effet des traitements chimiques sur le taux d'absorption d'eau des différentes formulations: (a) F10, (b) F20 et (c) F30.

IV.5 Conclusion

Dans cette étude, l'objectif assigné est d'élaborer et d'étudier les matériaux composites PVC/FGO. Afin d'améliorer les propriétés d'interfaces entre le PVC et la FGO, nous avons utilisé la benzylation comme traitement chimique du FGO et l'ajout de PVC-g-MA comme agent de couplage. Les résultats de la spectroscopie IRTF du FGO traitée et non traitée, révèlent que la réaction de benzylation a été confirmée. Les résultats de comportement mécanique par le test de traction (contrainte/déformation) indiquent une diminution des propriétés mécaniques au fur et à mesure que le taux de charge augmente, Néanmoins on a enregistré une amélioration pour les composites à fibres traités par rapport aux composites non traités, qui peut être due à la meilleure dispersion de la fibre et à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PVC et FGO. L'évolution du module d'Young en fonction du taux de charge traitée et non traitée des composites indique une augmentation du module par rapport au PVC vierge. L'étude de la stabilité thermique des composites a révélé que mis à part la diminution de la température de début de dégradation, la stabilité des composites est améliorée pour les composites à charge traitée et non traitée par rapport au PVC vierge. Le taux d'absorption d'eau des composites augmente avec le temps d'immersion et la teneur en fibre de FGO. Cependant, la modification chimique de fibre FGO par benzylation et l'ajout de l'agent compatibilisant réduit respectivement ce taux d'absorption.

Références bibliographiques

- [1] S. Taj, M. A. Munawar, S. Ullah Khan « Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites » Proceedings Of The Pakistan Academy of Sciences, 44(2), 129-144, 2007.
- [2] D. M.Panaitescu, M. Iorga, Z. Vulga, D. Donescu, M. Dan, S. Serban, D. Flrea « L'effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et des matières plastiques » Revue Roumanie de Chimie, 52 (4), 409-414 ,2007.
- [3] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, M. Beztout, S. Krim « Synthesis of a New Compatibilisant Agent PVC-g-MA and Its Use in the PVC/Alfa Composites » Journal of Applied Polymer Science, 124, 4352–4361 ,2012.
- [4] A. Abu Bakar, N. Baharulrazi « Mechanical Properties of Benzoylated Oil Palm Empty Fruit Bunch Short Fiber Reinforced Poly(vinyl chloride) Composites » Polymer-Plastics Technology and Engineering, 47, 1072–1079,2008.
- [5] S. Berlioz « Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites » Thèse doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France ,2008.
- [6] A.S. Singha , K. A. Rana , R.K. Jarial « Mechanical, dielectric and thermal properties of Grewia optiva fibers reinforced unsaturated polyester matrix based composites » Materials and design, 51 ,924-934 ,2013.
- [7] A. Singher, A. K Roner « Effect of surface modification of Grewia optiva fibres on their physicochemical and thermal properties » Bulletin of Materials Science, 35(7), 1099-1110, 2012.
- [8] A. Boukerrou, S. krim, H. djidjelli, C. ihamouchen, J.J. Martinez « study and characterization of composites materials based on polypropylene loaded with olive husk flour » journal of applied polymer science, 122, 1382-1394 ,2011.
- [9] H. Djedjelli, A. Boukerrou, R. Founas, A. Rabouhi, M. Kaci, J. Farenc, j.j. martines – vega, D. Benachour « preparation and characterization poly (vinyl-chloride) /virgin and treated sisal fiber composite » journal of applied polymer science, 103, 3630-3636, 2007.

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

- [10] M. N. Islam, M. R. Rahman, M. Huque « physic-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composite » *Composites part A*, 41, 192-198, 2010.
- [11] C. Ihemouchen, H. Djidjelli, A. Boukerrou, F. Fenouillot, C. Barres « Effect of Compatibilizing Agents on the Mechanical Properties of High-Density Polyethylene/Olive Husk Flour Composites » *Journal of Applied Polymer Science*, 128, 2224–2229, 2013.
- [12] S.M. Luz, J. Del Tio, G.J. M. Rocha, A.R. Gonçalves, A.P. Del'arco « Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties » *Composites Part A*, 39, 1362-1369, 2008.
- [13] W. Qiu, T. Endo, T. Hirotsu « structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylenes: effects of polypropylene molecular weight » *European polymer journal*, 42, 1059-1068, 2006.
- [14] S. Nedjma, H. Djidjelli, A. Boukerrou, Y. Grohens, N. Chibani, D. Benachour, I. Pillin « Effect of Chemical Treatment on Newspaper Fibers Reinforced Polymer (polyvinylchloride) Composites » *journal of vinyl and additive technology*, 22(3), 173–181, 2014.
- [15] S.M.L. Rosa, E.F. Santosb, C.A. Ferreiraa, S.M.B. Nachtigall « Studies on the Properties of Rice-Husk-Filled-PP Composites - Effect of Maleated PP » *Materials Research*, 12(3), 333-338, 2009.
- [16] Z. Dominkovics, L. Danyal, B. Pukanszky « Surface modification of wood flour and its effect of the properties of PP/ wood composites » *Composites Part A*, 38, 1893-1901, 2007.
- [17] I. Naghmouchi, P. Mutjé, S. Boufi « Polyvinyl Chloride Composites Filled with Olive Stone Flour: Mechanical, Thermal, and Water Absorption Properties » *Journal of Applied Polymer Science*, 131(22), doi:10.1002/app.41083, 2014.
- [18] N. Prasad, V. K. Agarwal, S. Sinha « Banana fiber reinforced low-density polyethylene composites: effect of chemical treatment and compatibilizer addition » *Iranian Polymer Journal*, 25, 229–241, 2016.

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

- [19] M.K. Gupta, R.K. srivastava « effect of sisal fibre loading on dynamic mechanical analysis and water absorption behavior of jute fibre epoxy » *composites materials today: proceedings* ,2 , 2909-2917, 2015.
- [20] A. Barman, N. K. Shrivastava, B. B. Khatua, B. C. Ray « Effect of Filler Content on the Properties of Polypropylene/ Saccharum spontaneum Green Composite» *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54 , 1231–1240, 2015.
- [21] K.N. Indira, P. Jyotishkumar, S. Thomas « Viscoelastic Behaviour of Untreated and Chemically Treated Banana Fiber/PF Composites » *Fibers and Polymers*,15(1), 91-100, 2014.
- [22] M.K. Joshy, M. Lovely, J. Rani « Effect of alkali treatment on properties of unidirectional isora fibre reinforced epoxy Composites » *Plastics Rubber and Composites*, 36(6), 259-266, 2007.
- [23] B.A. Acha, M.M. Reboredo, N.E. Marcovich « Creep and dynamic mechanical behavior of PP–jute composites: Effect of the interfacial adhesion » *Composites Part A*, 38, 1507–1516, 2007.
- [24] S.M.B. Nachtigall, G.S. Cerveira, S.M.L. Rosa « New polymeric coupling agent for polypropylene/wood- flour composites » *Polymer Testing*, 26, 619-628, 2007.
- [25] 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.
- [26] H. Kiani, A. Ashori, S.A. Mozaffari, « Water resistance and thermal stability of hybrid lignocellulosic filler–PVC composites » *Polymer Bulletin*, 66, 797-802, 2011.
- [27] H.M. Akil, M.F. Omar, A.A.M. Mazuki, S. Safiee, Z.A.M. Ishak, A. Abu Bakar « kenaf fiber reinforced composites » *Areview Materials and design*, 32, 4107-4121, 2011.
- [28] S. Panthapulakkal, M. Sain « Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: fibre characterization and analysis of composite properties » *composites Part A*,38, 1445-1454, 2007.

Chapitre IV: Effet du traitement chimique du grignon d'olive sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive

[29] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, Y.M. Corre, Y. Grohens, I. Pillin « Hydrothermal ageing of alfa fiber reinforced polyvinylchloride Composites » Construction and Building Materials, 47,293–300, 2013.

Chapitre V : Effet du recyclage mécanique sur les composites PVC/grignon d'olive

V.1 Introduction

Au cours des dernières décennies, l'augmentation de la population mondiale ainsi que la nécessité pour les gens d'adopter des meilleures conditions de vie ont conduit à une augmentation spectaculaire de la consommation des polymères, principalement des plastiques par conséquent une production de déchets en grandes quantités. Pour réduire les problèmes environnementaux causés par l'accumulation de ces déchets ont à un intérêt pour le recyclage [1].

Plusieurs travaux de recherches ont porté sur l'effet de recyclage sur les composites à base de polypropylène, polyéthylène et fibres végétales [2], mais très peu d'entre eux ont concerné des composites à base PVC. Petchwattam et al [3] ont réalisé une étude sur le recyclage des composites à base de polychlorure de vinyle et la farine de bois, leur travail est composé de deux parties, la première partie se concentre sur le recyclage du mélange de déchets industriels des composites PVC/Farine de bois et des granulés de PVC renforcé avec la farine de bois. La deuxième partie consiste à recycler les composites PVC/Farine de bois (sept cycles d'extrusion), d'après leurs résultats ils ont constaté que le recyclage a diminué le poids moléculaire de la matrice PVC, ils ont expliqué cette diminution par la scission de chaînes moléculaires par la contrainte de cisaillement pendant le processus de recyclage. Par contre les résultats des tests mécaniques ont démontré que les composites PVC/Farine de bois peuvent être recyclés à nouveau tant que composites sans affecter de manière critique ses performances mécaniques. Hammiche et al [4] ont étudié l'effet du recyclage mécanique sur les propriétés des composites PVC/alfa. Ils ont préparé trois formulations, le PVC vierge, composite chargé avec 20% de fibre d'alfa en absence et en présence de 5% de PVC-g-MA. Les composites élaborés ont subi quatre cycles d'extrusion. D'après leurs résultats ils ont constaté que les propriétés mécaniques des composites augmentent avec le nombre de cycle de recyclage. En effet, la résistance à la traction et le module d'Young dans les formulations étudiées ont considérablement augmenté. Ceux-ci sont clairement révélés par une analyse microscopique électronique à balayage (MEB). Après recyclage, la morphologie des matériaux composites indique que les particules de fibre d'alfa sont uniformément dispersées et noyées dans la matrice polymère. Ils ont observé également que la vitesse de dégradation maximale est déplacée vers une région légèrement plus élevée dans le cas des composites par rapport au PVC vierge, en raison de la stabilité thermique plus élevée des composites.

Cette partie de la thèse est consacrée à l'étude de l'effet du recyclage mécanique sur les propriétés des composites PVC/Farine de grignon d'olive. Quatre formulations ont été préparées, le PVC vierge, le composite chargé avec 20% de fibre de grignon d'olive non traitée et traité par benzylation et aussi le composite chargé avec 20% de fibre de grignon d'olive en présence de 5% de PVC-g-MA.

Une série de quatre cycles d'extrusion a été réalisée sur les quatre formulations à l'aide d'un mélangeur interne muni de deux vis contre-rotatives.

V.2 Matériaux utilisés et techniques expérimentales

V. 2.1 Matériaux

Les produits utilisés dans la partie recyclage sont les mêmes que ceux de chapitre IV.

V.2.2 Préparation des composites

Pour étudier l'effet de recyclage sur les matériaux composites, on a préparé des composites en deux étapes. La première étape consiste à mélanger les différents constituants dans un mélangeur interne. La deuxième est de les broyer puis les mouler par compression à 180°C avec une pression de 30 bars pour obtenir des films d'épaisseur moyenne de 150 µm. Les mêmes échantillons élaborés, sont recyclés quatre fois dans le mélangeur interne. Ces derniers sont caractérisés après chaque cycle de transformation.

Les mélanges sont réalisés à l'aide d'un mélangeur de type Brabender, Plasticorder W50 EHT. L'agent compatibilisant PVC-g-MA et la Farine d'olive traité et non traité sont préalablement étuvés à 60°C pendant 24h. Les différents constituants sont mélangés manuellement puis introduits dans le Brabender pendant 5 min, à la température de 180°C et une vitesse de rotation de 50 tr/min.

Composition massique des différentes formulations sont données dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : Composition massique des différentes formulations.

	PVC compound (%)	FGONT (%)	FGOT (%)	PVC-g-MA (%)
PVC	100	0	0	0
PVC/FGONT	80	20	0	0
PVC/FGOT	80	0	20	0
PVC/PVC-g-MA/FGO	75	20	0	5

V.2.3 Techniques de caractérisation

V.2.3.1 Test de traction

Les essais de traction des composites PVC, PVC/FGO, PVC/PVC-g-MA/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. les résultats présentés sont la moyenne de cinq essais pour chaque échantillon.

V.2.3.2 Mesures rhéologiques

Le comportement rhéologique des composites obtenus a été étudié en régime dynamique à l'aide d'un rhéomètre dynamique de cisaillement en rotation (Rheometer AntonPaar MCR 301). Les mors sont de géométrie plan/plan de diamètre 25 mm en mode oscillatoire à 175°C, ce qui permet d'évaluer les propriétés viscoélastiques tels que les modules de conservation et de perte, et la viscosité complexe. La déformation imposée est de 2%. Elle est déterminée de façon à rester dans le domaine linéaire lors du balayage en amplitude. Les échantillons ont été préparés par compression dans un moule à 180°C sous forme de disque d'environ 1,5 mm d'épaisseur. Le module élastique et la viscosité complexe ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 100 à 0,01 Hz.

V.2.3.3 Caractérisation morphologique

L'analyse morphologique des composites a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque (Jeol JSM 6460LV). Les échantillons à analyser ont été préparés par fracturation après les avoir plongés dans l'azote liquide.

V.2.3.4 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

L'analyse a été réalisée par un appareil de type *Shimadzu* RID 10 A. l'échantillon à analyser est solubilisé dans le tétrahydrofurane (THF), Les échantillons sont mis en solution sous agitation pendant 12h, et avant l'injection, les solutions sont filtrées sur filtre dynaguard de porosité 0.20 µm.

V.3 Résultats et discussions

V.3.1 Test de traction

La propriété mécanique est une propriété caractéristique d'un matériau qui décrit son comportement lorsqu'il est soumis à une ou plusieurs contraintes mécaniques, Les mesures les

plus communes sont : la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et le module d'Young.

Les figures V.1 et V.2 illustrent l'évolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture en fonction du nombre de cycle de transformation de la matrice polychlorure de vinyle et des composites PVC/FGO traité et non traité et PVC/FGO/PVC-g-MA.

Au premier cycle de transformation, on enregistre une importante augmentation du module d'Young avec l'ajout de la charge. Cependant, cette augmentation est plus remarquable en présence de PVC-g-MA. Par contre nous avons constaté une diminution de la contrainte à la rupture des composites par rapport au PVC vierge.

L'augmentation de la contrainte du PVC est moins marquée avec le recyclage, il y a une légère diminution de la contrainte au premier cycle puis une augmentation de cette propriété au quatrième cycle cela est due probablement à la réticulation de PVC induite par la mise en œuvre.

Les mécanismes de dégradation de PVC pendant le recyclage comprennent la thermo-oxydation, la réticulation, la fonctionnalisation des chaînes et la déshydrochloration (Figure V. 3) [5]. L'élimination du chlorure d'hydrogène, à des températures relativement basses ou sous l'influence de la lumière, est l'aspect fondamental de la décomposition du PVC. Dans la première étape, cette réaction commence par la formation d'une double liaison suivie d'une réaction de décompression très rapide, qui conduit à une séquence polyène dans le squelette, Des niveaux de dégradation élevés et un manque d'oxygène induisent tous deux des réactions par lesquelles les doubles liaisons facilitent la réticulation de la chaîne PVC[6]. Les réactions secondaires, en particulier en présence d'oxygène, peuvent introduire de nombreuses autres structures et fonctionnalités de chaîne. Les radicaux sont générés par le clivage de la liaison C-Cl ou par l'abstraction d'hydrogène, l'oxygène de l'environnement réagissant pour produire des espèces oxygénées qui forment finalement des groupes terminaux d'acide carboxylique. L'oxygène peut également réagir avec les sections polyènes de la chaîne.[5]Cependant, on enregistre l'augmentation de la contrainte à la rupture des composites PVC/FGONT, PVC/FGOT, PVC/FGO/PVC-g-MA passant de 5,4MPa, 9,1 MPa , 9,4MPa respectivement au premier cycle jusqu'aux 9MPa ,13,6MPa et 12,1MPa et cela est dû à une meilleur dispersion de la fibre dans la matrice due à la réduction de la viscosité à l'état fondu [7] .

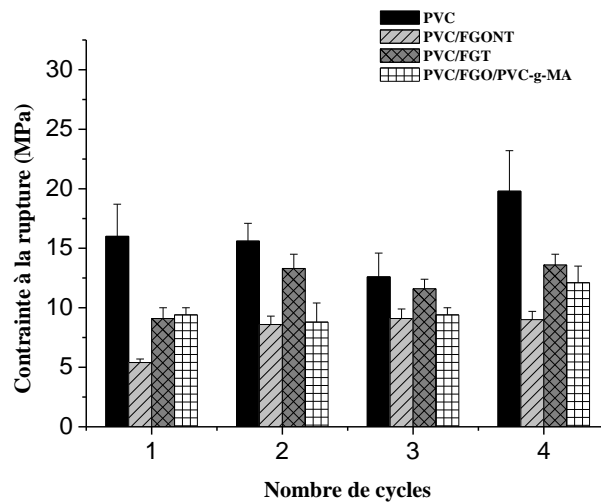


Figure V.1 : Evolution de la contrainte à la rupture et du module d'Young des formulations PVC, PVC/FGO, PVC/FGO traité et PVC/FGO/PVC-g-MA en fonction des cycles de transformation.

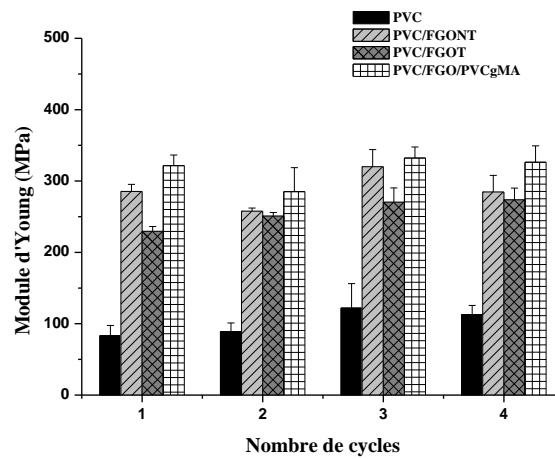


Figure V.2 : Evolution du module d'Young des formulations PVC, PVC/FGO, PVC/FGO traité et PVC/FGO/PVC-g-MA en fonction des cycles de transformation.

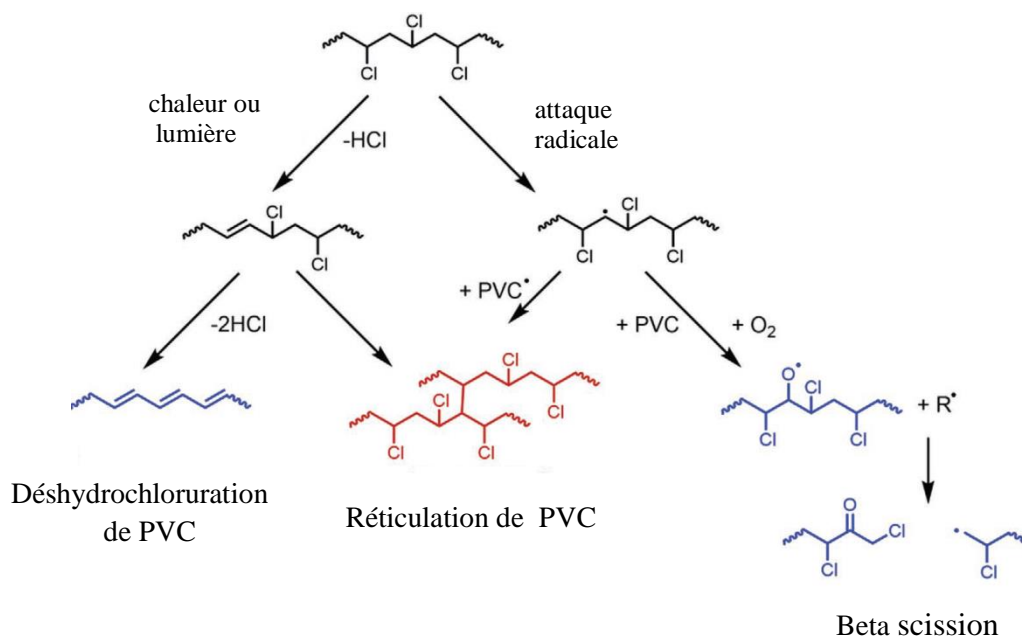


Figure V.3 : Mécanismes de dégradation de PVC pendant l'extrusion [8].

Contrairement au PVC, le module de Young des composites présentent une forte augmentation induite non seulement par la diminution de la dimension des fibres causée par le broyage mais également par leurs bonne dispersion et donc une amélioration de l'adhésion interfaciale entre la matrice et le renfort surtout en présence de PVC-g-MA et au troisième cycle de transformation.

Pillin et al [9] ont mené une étude sur les effets de cycles d'extrusion sur les propriétés mécaniques du poly acide lactique (PLA). Ils ont constaté que le nombre de cycles d'extrusion n'a aucune influence sur le module de traction, ils ont supposé que cette valeur reste constante car la diminution potentielle du poids moléculaires du PLA est compensée par une augmentation de sa cristallinité. En revanche, l'effet du recyclage sur la contrainte à la rupture de PLA est très important entraînant une grande diminution de cette caractéristique, il passe de 66 MPa à 25 MPa après 7 cycles. Cette forte diminution est attribuée à une moindre cohésion dans le matériau, probablement due à une diminution des poids moléculaires et donc la réduction de l'enchevêtrement entre les chaînes. Ils ont observé également la diminution de la déformation à la rupture de 6 % à 0,8 %. Ce phénomène peut être une conséquence à la fois de la diminution de la longueur de chaîne et de l'augmentation du degré de cristallinité qui favorisent toutes deux la propagation des fissures au-dessus du domaine élastique. De même Kaci et al [10] ont effectué une étude sur les effets de cycles d'extrusion répétés sur la

structure et les propriétés des composites PP/Farine de bois, en absence et en présence du terpolymère de l'acrylate de butyle glycidil méthacrylate d'éthylène (EBAGMA) utilisé comme agent compatibilisant. Ils ont comparé la variation du module en fonction du nombre de cycles des composites PP/FB, PP/FB/EBAGMA et de PP. Ils ont constaté que le module de traction pour le PP pur est d'environ 1 270 MPa et cette valeur augmente d'environ 15 % dans les matériaux composites PP/FB compatibilisés. Ils ont attribué cette augmentation à l'effet du greffage du terpolymère EBAGMA sur les chaînes PP. Ils ont observé également que le module de traction pour les matériaux composites n'est pas affecté par les cycles d'extrusion répétés. En effet, une très faible variation du module est constatée lors du recyclage. En revanche, l'effet du retraitement sur le module de traction du PP est drastique provoquant une forte diminution de cette caractéristique d'environ 40 % entre le deuxième et le troisième cycle. Cela est probablement dû à la diminution dans le poids moléculaire, en raison du phénomène de scission de chaîne, induit par le recyclage. Ils ont observé aussi que la contrainte à la rupture du PP vierge est d'environ 34 MPa. En revanche, l'augmentation de nombre cycles de transformation induit une baisse significative de la contrainte à la rupture du PP vierge pour atteindre 9 MPa après le troisième cycle. L'ajout de 20 % en poids de farine de bois au polymère entraîne une diminution de la valeur initiale de la contrainte à la rupture à environ 20 MPa en raison de la mauvaise adhésion interfaciale entre la matrice et la charge. Lorsque le compatibilisant EBAGMA est ajouté aux composites PP/FB, la contrainte à la rupture est légèrement augmentée de 20 à 24 MPa. Cette amélioration est généralement attribuée à une meilleure adhésion interfaciale et à l'effet de renfort de la charge. Tant pour les échantillons composites non compatibles que ceux compatibles avec EBAGMA, ils ont observé une très légère diminution de la contrainte à la rupture (environ 5%). Indiquant que le processus de recyclage qui peut induire la diminution du poids moléculaire dans la matrice polymère ne semble pas affecter de manière significative les propriétés mécaniques des composites.

L'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du nombre de cycle de transformation de la matrice PVC et des composites PVC/FGO traité et non traité et PVC/FGO/PVC-g-MA est présentée en Figure V.4. On observe que allongement à la rupture de la matrice PVC est moins affecté par le recyclage, il est aux environs de 208% au premier cycle de transformation et de 198% au quatrième cycle de transformation. L'ajout de la fibre de grignon d'olive à la matrice PVC réduit significativement l'allongement à la rupture et cela est dû à la rigidité induite par la fibre végétale. Généralement, l'ajout de la charge

lignocellulosique provoque une diminution importante de la ductilité du composite [11]. Le recyclage provoque une diminution de cet allongement jusqu'à au troisième cycle de transformation causée probablement par la bonne dispersion de la fibre dans la matrice polymère ainsi qu'une meilleure adhésion entre les deux constituants, provoquant une diminution de l'allongement surtout en présence de PVC-g-MA. Selon Bourmaud et al [12], l'augmentation de la déformation à la rupture du composite est attribuée au déchaussement des particules du renfort de la matrice en raison de leur mauvaise adhésion. Hamad et al [13] ont constaté que l'allongement à la rupture du mélange du Poly (Lactic Acid)/Polystyrene diminue d'un facteur de 0,61 après deux cycles de transformation et d'un facteur de 0,73 après quatre cycles de transformation. Ce phénomène peut être une conséquence à la fois de la diminution de la longueur de chaîne moléculaire et de l'augmentation du degré de cristallinité qui à la fois favorisent la propagation des fissures au-dessus du domaine élastique.

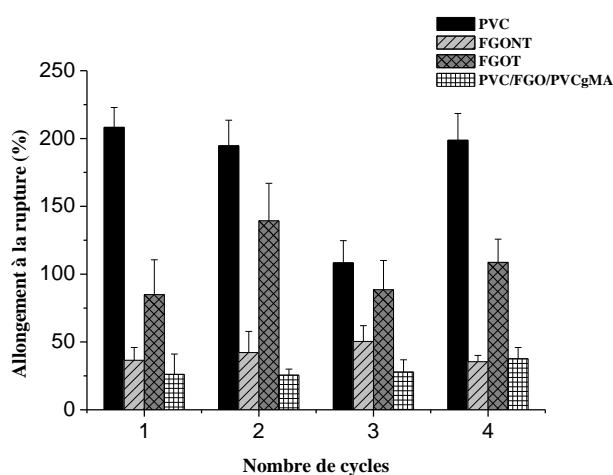


Figure V.4 : Evolution de l'allongement à la rupture des formulations PVC, PVC/FGO, PVC/FGO traité et PVC/FGO/PVC-g-MA en fonction des cycles de transformation.

V. 3. 2 Etude rhéologique des composites recyclés

Les mesures rhéologiques sont réalisées dans le but d'évaluer l'effet du nombre de cycle de transformation sur les propriétés viscoélastiques et sur l'état de dispersion de la charge.

La figure V.5 présente l'évolution du module élastique en fonction de la déformation des formulations PVC, PVC/FGO, PVC/FGO traité et PVC/FGO/PVC-g-MA après recyclage, réalisé à une fréquence de 1 Hz et à 180°C. Le domaine viscoélastique linéaire s'étend

seulement à une déformation de 0,5 %. Les propriétés viscoélastiques linéaires sont donc déterminées pour l'ensemble des formulations à cette déformation de 0,5%. On constate que l'ajout de charge provoque une diminution du domaine de viscoélasticité linéaire des composites. La structure réseau provient des enchevêtrements présents dans la phase amorphe ainsi qu'à l'ordre caractérisant la phase semi-cristalline du PVC. Cette structure réseau maintient une large déformation, mais dans le composite une nouvelle microstructure se forme. Celle-ci ne résiste pas à de large déformation en comparaison à la matrice vierge.

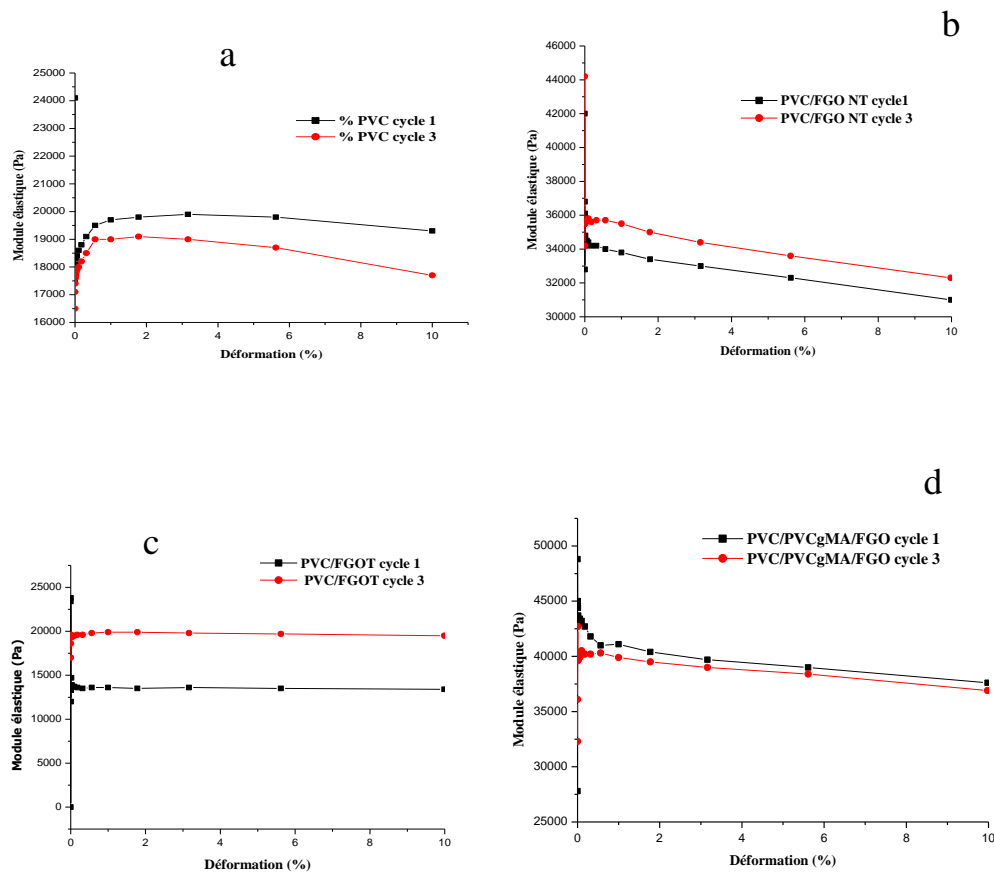


Figure V.5 : Modules élastique en fonction de la déformation du PVC, PVC/FGO, PVC/FGO traité et PVC/FGO/PVC-g-MA au 1^{er} et 3^{ème} cycles de transformation.

Les figures V.6 et V.7 présentent l'évolution des modules élastique et visqueux et la viscosité complexe en fonction de la fréquence de la matrice PVC au 1er et 3ème cycle de transformation. Le polychlorure de vinyle montrent un comportement principalement visqueux élastique, on peut conclure que le poly chlorure de vinyle se comporte comme une masse fondue homogène seulement au-dessus d'une température critique alors qu'en dessous de cette température, il présente des caractéristiques rhéologiques inconnues des autres polymères fondu mais typique pour les systèmes polymères réticulés [14]. Après le recyclage

on enregistre une diminution des modules élastique et visqueux et de la viscosité complexe du PVC. La viscosité des polymères dépend à la fois de la masse molaire moyenne en poids M_w et de la distribution de la masse molaire du matériau, La diminution de la viscosité complexe est donc liée à la diminution de la masse moléculaire moyenne en poids M_w due aux réactions de scission de chaînes. Selon Gonzalez et al [15], celles-ci se produisent dans le cas du vieillissement thermomécanique du polychlorure de vinyle sur les chaînes ayant les masses moléculaires les plus élevées et préférentiellement au centre des macromolécules.

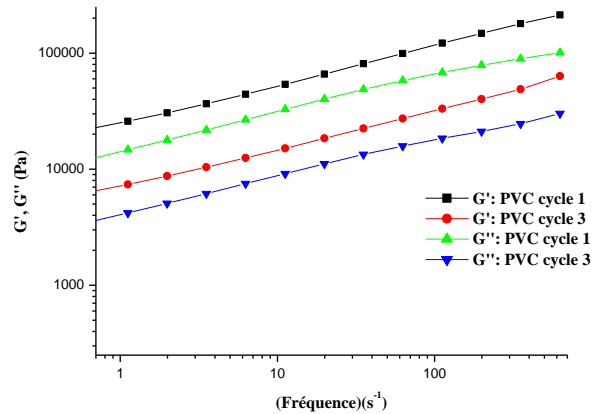


Figure V.6 : Module élastique, module visqueux en fonction de la fréquence de la matrice PVC au 1^{er} et 3^{ème} cycle de transformation.

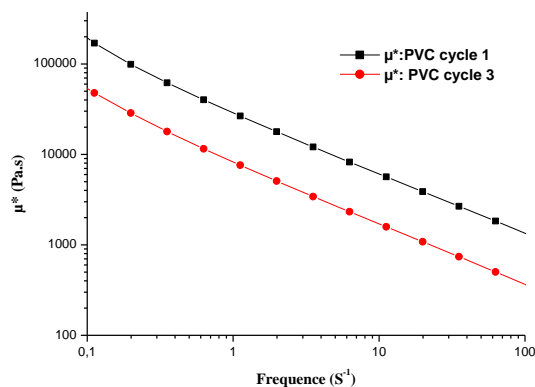


Figure V.7 : viscosité complexe en fonction de la fréquence de la matrice PVC au 1^{er} et 3^{ème} cycle de transformation.

La figure V.8 représente l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des composites entre les 1^{ers} et 3^{èmes} cycles de transformation. D'après les résultats, on constate une augmentation de la viscosité complexe des composites PVC/FGO non traité et PVC/FGO

en présence de l'agent compatibilisant PVC-g-MA après recyclage. Ceci est interprété comme le résultat d'une forte interaction entre la fibre et la matrice indiquant une amélioration de l'état de dispersion [16]. Cependant, Pour les composites a fibre traité par benzylation, on enregistre une diminution de la viscosité, et cela peut être attribué à la scission de chaîne qui entraîne une réduction du poids moléculaire [17].

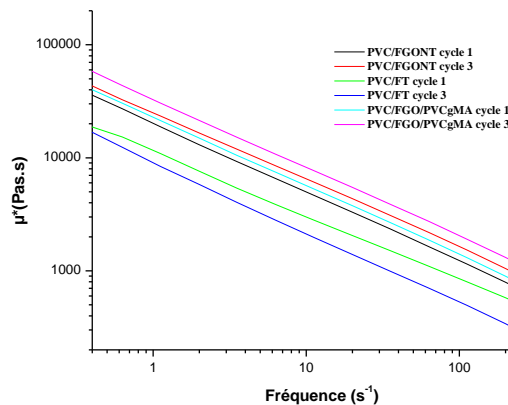


Figure V.8 : viscosité complexe en fonction de la fréquence des composites : PVC/FGONT, PVC/FGO traité, PVC/FGO avec l'ajout de PVC-g-MA au 1^{er} et 3^{ème} cycle de transformation.

V.3.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La figure V.9 présente les clichés obtenus par MEB des composites PVC/FGONT, PVC/FGOT, PVC/PVC-g-MA/FGO au premier cycle et au quatrième cycle de transformation. Les résultats du premier cycle (Figure V.9(a)) révèlent que la fibre est complètement arrachée de la matrice, ce qui montre que l'adhésion est très faible entre la matrice et la fibre de grignon d'olive non traitée, la benzylation et l'agent de couplage améliorent l'adhésion entre la matrice PVC et FGO, on observe la diminution du nombre et la taille des cavités pour les composites traités par benzylation (Figure V.9(c)).

Au quatrième cycle de transformation, on remarque la réduction de diamètre des fibres par rapport au premier cycle), confirmant la fibrillation. Ce qui explique aussi l'augmentation du module des composites recyclés causée par la diminution du facteur de forme après le recyclage.

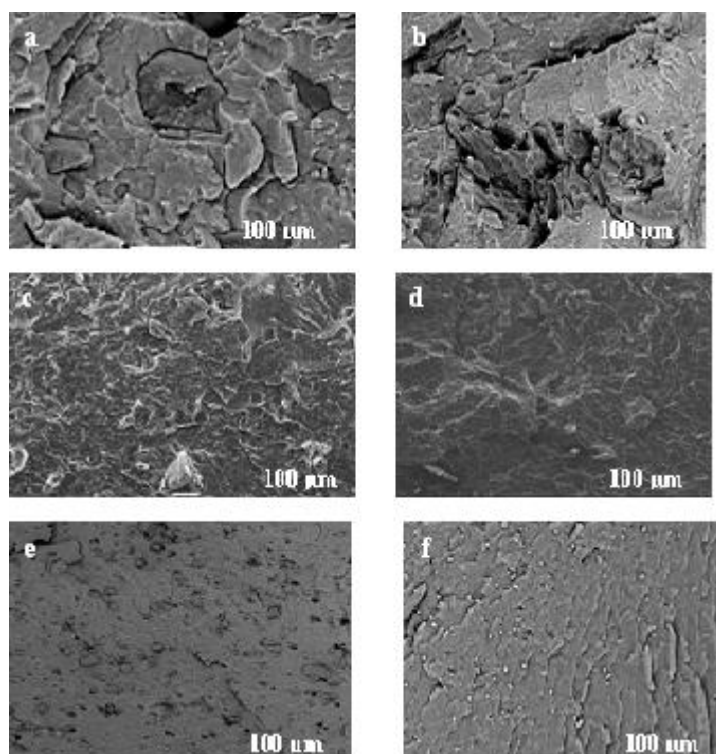


Figure V.9 : Images de microscopie électronique à balayage des composites : (a) PVC/FGONT cycle 1,(b) PVC/FGONT cycle 4 et (c) PVC/FGOT cycle 1,(d) PVC /FGOT cycle 4 et (e) PVC/FGO/PVC-g-MA cycle 1, , (f)PVC/FGO/PVC-g-MA cycle 4 et (f) PVC/alfa/PVC-g-MA cycle 4. (a), (b), (c),(e) et (f)100x.

V.3.4 Mesure des masses moléculaires (Mw)

Les poids moléculaires moyens M_w et les distributions de poids moléculaires (indice depolydispersité) I_p de PVC et des composites avec et sans PVC-g-MA au premier et troisième cycle sont montrés dans les figures V.10, V.11 respectivement. Il s'avère que les masses moléculaires en poids croissent après un recyclage mécanique. Une élévation de l'indice de polydispersité est également observée. En effet, après trois cycles, nous pouvons observer une augmentation de M_w . La dégradation de la matrice polymère est accélérée surtout en présence de la fibre de grignon d'olive menant à la désydrochloration, formation des insaturations et puis réticulation des chaînes de nos matériaux. Par conséquent, la longueur des chaînes moléculaires du polymère augmente et la matrice montre de meilleures propriétés mécaniques, qui augmentent à son tour les propriétés mécaniques du composite [18] menant à la désydrochloration, formation des insaturations et puis réticulation des chaînes.

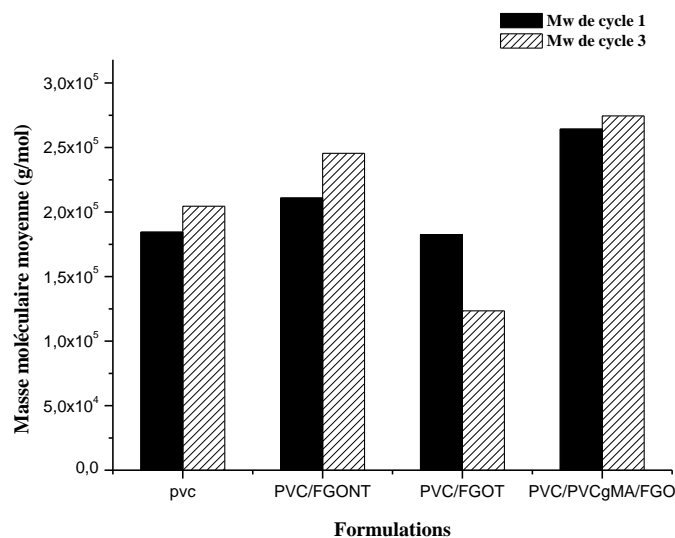


Figure V.10 : Variation des masses moléculaires moyennes en poids (M_w) du PVC, PVC/FGO, PVC/FGO traité et PVC/FGO/PVC-g-MA au 1^{er} et 3^{ème} cycle de transformation.

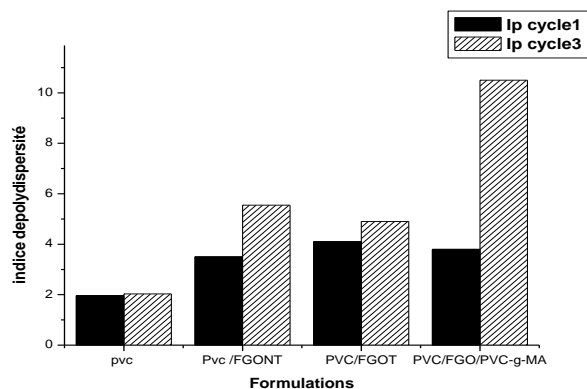


Figure V.11 : Variation indice de polydispersité (Ip) du PVC, PVC/FGO, PVC/FGO traité et PVC/FGO/PVC-g-MA au 1^{er} et 3^{ème} cycle de transformation.

V.4 Conclusion

En conclusion, le but de ce travail est d'étudier les propriétés mécaniques, rhéologiques des composites PVC/FGO traités et non traités et avec PVC-g-MA en fonction du nombre de recyclage mécaniques qu'ils ont subis.

Les résultats ont montré que généralement les propriétés mécaniques des composites croissent avec le nombre de recyclage. En effet, la résistance à la traction et le module d'Young dans les formulations étudiées ont considérablement augmenté. Le recyclage a provoqué des scissions de chaînes qui se manifestent par une diminution des propriétés viscoélastiques pour les composites à fibre traitée par benzoilation.

Références bibliographiques

- [1] K. Hamad, M. Kaseem, F. Deri «Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works » *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2801-2812, 2013.
- [2] A. Ashori and S. Sheshmani «Hybrid composites made from recycled materials : Moisture absorption and thickness swelling behavior » *Bioresource Technology*, 101, 4717–4720, 2010.
- [3] N. Petchwattana, S. Covavisaruch, J. Sanetuntikul «Recycling of wood–plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and wood flour » *Construction and Building Materials*, 28, 557–560, 2012.
- [4] D. Hammiche, A. Bourmaud, A. Boukerrou, H. Djidjelli, Y. Grohens « Number of processing cycle effect on the properties of the composites based on alfa fiber » *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 29(9), 1176–1193, 2014.
- [5] M. Sadat-Shojai, G. R. Bakhshandeh «Recycling of PVC wastes » *Polymer Degradation and Stability*, 96, 404-415, 2011.
- [6] F. Awaja, D. Pavel « Recycling of PET » *European Polymer Journal*, 41(7), 1453-1477, 2005.
- [7] G. Guerrica-Echevarria, J.I. Eguiazabal, J. Nazabal «Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene » *Polymer Degradation and Stability*, 53(1), 1–8, 1996.
- [8] Z.O. G. Schyns, M. P. Shaver «Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review » *Macromolecular Rapid Communication*, 42, 1-27, 2021.
- [9] I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens « Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical of poly(lactic acid) » *Polymer Degradation and Stability*, 93, 32-328, 2008.
- [10] M. Kaci, A. Hamma, I. Pillin, and Y. Grohens « Effect of reprocessing cycles on the morphology and properties of poly (propylene)/wood flour composites compatibilized with EBAGMA terpolymer » *Macromolecular Materials and Engineering*, 294(8), 532–540, 2009.

- [11] M. N. Islam, M. R. Rahman, M. M. Haque, and M. M. Huque « Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites » *Composites Part A*,41, 192–198, 2010.
- [12] A. Bourmaud, C. Baley « Investigation on the recycling of hemp and sisal fiber reinforced polypropylene composites » *Polymer degradation and stability*, 92, 1034–1045, 2007.
- [13] K. Hamad, M. Kaseem, F. Deri « Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend » *Journal of Materials Science*, 46(9), 3013–3019, 2010.
- [14] H. Müunstedt « Relationship between rheological properties and structure of poly(vinyl chloride) » *Journal of Macromolecular Science Part B, Physics*, 14(2), 195-212,1977.
- [15] V.A.G. Gonzalez, G.N.V. elazquez, J.L.A. Sanchez « Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusions» *Polymer Degradation and Stability*, 60(1), 133-42,1998.
- [16] J.K. Mishra, K.J. Hwang, C.S. Ha « Preparation, mechanical and rheological properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer» *Polymer*,46,1995-2002,2005.
- [17] L.Delva, K. Ragaert, J. Degrieck, L. Cardon « The Effect of Multiple Extrusions on the Properties of Montmorillonite Filled Polypropylene » *Polymers*, 6(12), 2912–2927, 2014.
- [18] M. Foulc, A. Bergeret, L. Ferry, P. Ienny, and A. Crespy, « Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites » *Polymer Degradation and Stability*, 89,461–470, 2005.

Conclusion générale

Les propriétés physiques, mécaniques, morphologiques, thermiques et rhéologiques des composites dépendent de l'adhésion à l'interface fibre ou charge/matrice.

Dans cette étude, l'objectif assigné est d'élaborer et d'étudier des matériaux composites, produits par des procédés de transformation calandrage et compression. Ces composites sont constitués d'une matrice de polychlorure de vinyle (PVC) et de la fibre du résidu de la mouture de céréale (RMC) et farine de grignon d'olive (FGO). Afin d'améliorer les propriétés d'interface entre le PVC et la fibre, nous avons utilisé l'acétylation, benzylation comme traitement chimique de la surface de la fibre d'une part et d'autre part et l'ajout de l'agent compatibilisant PVC-g-MA d'autre part. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin de recueillir le maximum d'information sur les effets des fibres traitées et non traitées ainsi que de l'interface fibres/matrice, sur les propriétés physicomécaniques des différents composites élaborés.

La première partie traite l'effet de la modification chimique des résidus de la mouture des céréales (RMC) par l'anhydride acétique (AA), sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/RMC. Les composites PVC/RMC exhibent une nette séparation de phases avec une mauvaise dispersion de la fibre RMC dans la matrice PVC et formation d'agrégats. Cependant, le traitement chimique de la fibre par acétylation entraîne une meilleure dispersion de la charge RMC dans la matrice PVC, Les propriétés mécaniques ont diminuée au fur et à mesure que le taux de charge augmente, ceci est attribué à la mauvaise dispersion de la fibre dans la matrice, formant ainsi des agrégats qui conduisent à la fragilisation du système composite. Néanmoins on a enregistré une amélioration pour les composites à fibres traités par rapport aux composites non traités.

La deuxième partie traite l'effet de la modification chimique de la farine de grignon d'olive (FGO) par benzylation et l'ajout de PVC-g-MA comme agent de couplage sur les composites PVC/FGO. La morphologie, les propriétés mécaniques, thermiques des différents systèmes composites ont été étudiées. Les résultats de comportement mécanique par le test de traction (contrainte/déformation) indiquent une diminution des propriétés mécaniques au fur et à mesure que le taux de charge augmente, Néanmoins on a enregistré une amélioration pour les composites à fibres traités par rapport aux composites non traités. L'étude de la stabilité thermique des composites a révélé que mis à part la diminution de la température de début de dégradation, la stabilité des composites est améliorée pour les composites à charge traitée et

non traitée par rapport au PVC vierge. L'analyse de la morphologie par MEB des composites PVC/FGO montrent une meilleure dispersion de la charge (FGO) dans la matrice PVC, avec une meilleure adhésion interfaciale en comparaison aux composites non traité PVC/FGO.

Dans la dernier partie du travail, nous avons étudié l'effet de recyclage mécanique sur les matériaux composites PVC /FGO à 20% de taux de charge

Les résultats ont montré que généralement les propriétés mécaniques des composites croissent avec le nombre de recyclage. En effet, la résistance à la traction et le module d'Young dans les formulations étudiées ont considérablement augmenté ceci est dû aux probables réactions de réticulation qui se sont produites, comme révélé par l'augmentation de la masse molaire.

Tous les résultats montre que le traitement chimique contribue à l'amélioration des propriétés interfaciales matrice / fibre, cela s'est traduit par l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques.



On the Mechanical Properties of Composites Based on Wheat Husk and Polyvinyl Chloride

Hassina Aouat,* Dalila Hammiche, and Amar Boukerrou

This work is aimed to valorize the agricultural waste based on the wheat husk (WH) by its incorporation as the reinforcing filler in the polyvinyl chloride (PVC) matrix. To improve interfacial adhesion, the fiber is chemically treated with acetic anhydride (AA). Various composite samples made of PVC and WH fibers at different loading rates, i.e., 10, 20, and 30 wt% are prepared. The transmission Fourier transform infrared spectroscopy IRTF results revealed that the reaction of acetylation has occurred. The results indicate a reduction in the mechanical properties according to the load factor as well as an improvement for the treated composites compared to the untreated composites. There is a reduction in the modulus according to the load factor for PVC/WHAA composites compared to the PVC/WH for both the 20 and 30 wt% formulations.

1. Introduction

Lignocellulosic fibers have several advantages. One can cite, for example, their biodegradability and their neutrality in respect to CO₂ emission.^[1] However, there are several problems associated with incorporating such fibers into thermoplastic matrices, most notably fiber-matrix incompatibility where no polar polymers are concerned. There are various methods for promoting interfacial adhesion in systems where lignocellulosic materials are used.^[2–5] Esterification by means of acetylation is a chemical modification. Acetylation describes a reaction introducing an acetyl functional group (CH₃COO–) into an organic compound. Chemical modification with acetic anhydride (CH₃-C(=O)-O-C(=O)-CH₃) substitutes the fiber hydroxyl groups of the cell wall with acetyl groups, modifying the properties of these fibers so that they become hydrophobic.^[6–8]

The goal of our study was to modify the surface of wheat husk used as reinforcement in PVC composites by acetylation. The reactions were confirmed by FT-IR. PVC composites were prepared from the modified fiber and they were characterized by various methods.

H. Aouat, D. Hammiche, A. Boukerrou
Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés
Département de Génie des Procédés
Université de Bejaia
Route de Targa-Ouzemmour
Bejaia, Algérie
E-mail: hammichedalila0774@gmail.com

DOI: 10.1002/masy.202000294

2. Experimental Section

2.1. Materials

All the PVC/WH formulations used in this work were based on PVC type SE-1200 provided by CABEL “Cablerie Electrique” located in Algiers (Algeria). The additives used in the preparation of the various formulations were dioctyl phthalate as a plasticizer, a thermal stabilizer system based on Ca/Zn, and stearic acid as a lubricant. The fiber used as reinforcing filler was wheat husk and its average particle size is between 315 and 500 μm.

2.2. Fiber Surface Treatment

According to the procedure reported previously by Luz et al.,^[9] fiber was placed with glacial acetic acid, at 35°C for 45 min under continuous magnetic agitation, then glacial acetic acid and 0.1 mL of concentrated H₂SO₄ were added; the reaction continues during 1 h at 35°C. After cooling of the mixture at ambient temperature, 41 mL of acetic anhydride and 0.6 mL of H₂SO₄ were added and is maintained at ambient temperature during 15 min, then the temperature was increased to reach 50–55°C, and the reaction continues during 3 h. Finally, the mixture was filtered, washed by distilled water, dried at ambient temperature then in the oven at 50°C for 24 h to obtain cellulose acetate.

2.3. Preparation of the Composites

PVC powder and the various additives were placed in a high-speed twin steel-wall mixer and processed at a speed of 3000 rpm at 70°C, below the glass transition temperature of PVC. The different PVC formulations obtained were used to prepare films by the calendaring process (Table 1). The temperature of the two rolls was maintained at 140°C. All the samples were performed in a preheated press at 170°C under a pressure of 250 KN.

3. Methods

3.1. Fourier Transforms Infrared Spectroscopy (FTIR)

FTIR spectra of the untreated and treated WH fiber were recorded using an FTIR HIMADZU FTIR-8400S in the range of 4000–400 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹. The samples were analyzed using the KBr pellet method.

Table 1. Formulation codes of PVC/WH composites used.

Composition	Formulation						
	F0 (wt%)	F10NT (wt%)	F20NT (wt%)	F30NT (wt%)	F10T (wt%)	F20T (wt%)	F30T (wt%)
PVC	100	90	80	70	90	80	70
Wheat husk non treated	0	10	20	30	0	0	0
Wheat husk treated	0	0	0	0	10	20	30

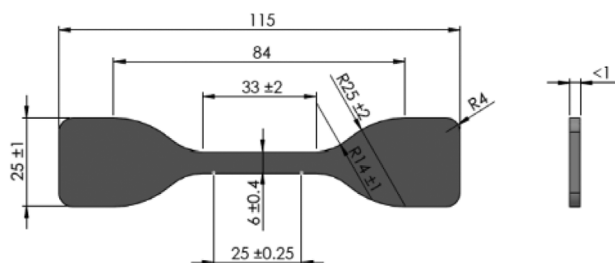


Figure 1. Geometry and dimensions of tensile samples (thickness of 1 mm).

3.2. Tensile Test

The tensile test for the composites was conducted according to standard “ISO 527, June 1993” at ambient temperature, using a tensile testing machine of the type “Zwick/Roell.” The speed of deformation is maintained constant at 10 mm min⁻¹. The geometry and dimensions of tensile samples are given in **Figure 1**. A sample geometry was designed such that the sample width was 6 mm, a gauge length of 25 mm, and the thickness of all was above 1 mm and possessed an overall length of 115 mm.

3.3. Scanning Electron Microscopy (SEM)

The morphology of composites was examined using FEI CONTA 200 electron microscope. The compression molded sheet was cryogenically fractured in liquid nitrogen. The micrographs were taken at a magnification of 200.

4. Results and Discussion

4.1. FTIR Analysis of the Fiber Before and After Treatment with Acetic Anhydride

The spectra for both fibers, unmodified and modified are shown in **Figure 2**. The spectrum for unmodified fiber has a broad peak at 3414 cm⁻¹ typical for hydroxyl groups of cellulose (O-H); it is also observed a small peak at 1743 cm⁻¹ corresponding to the carbonyl groups (C=O) due to the presence of acetyl ester and carbonyl aldehyde groups on hemicelluloses and lignin, respectively.^[10,11] While the spectrum for modified fiber clearly shows an intense peak at 1743 cm⁻¹ typical for C=O of ester groups that overlaps the one observed in spectrum for unmodified fiber. Similarly, it is observed that the peak at 1238 cm⁻¹ is now more intense than in spectrum for unmodified fiber, it was

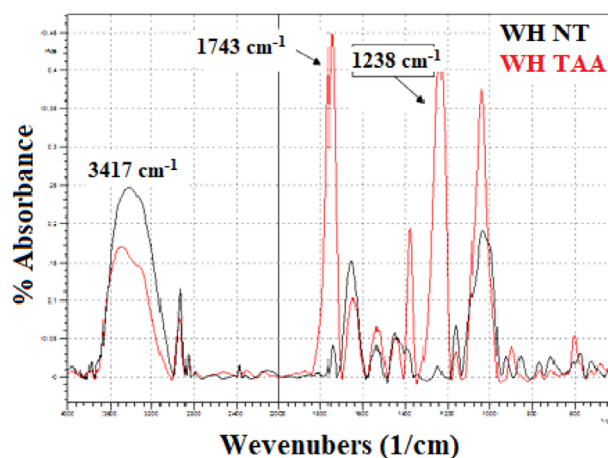


Figure 2. Infrared spectra for non-treated (WHNT) and treated WH fiber (WHTAA).

attributed to the formation of C-O-C ester groups on the fiber. The two mentioned signals indicate the presence of alkyl chains and ester groups on the fiber.

4.2. Mechanical Properties of the Composites

The tensile strength of the PVC/WH decreases in comparison with PVC (**Figure 3a**), due to the weak interfacial adhesion between matrix and filler.

The weak bonding between the hydrophilic lignocellulosic filler and the hydrophobic matrix polymer obstructs the stress propagation and causes the decrease of the tensile strength.^[12,13]

Chemical modification with acetic anhydride (CH₃-C(=O)-O-C(=O)-CH₃) substitutes the fiber hydroxyl groups of the cell wall with acetyl groups, this reduces the hydrophilic property of cellulose. Consequently, better interfacial adhesion between the fiber and the matrix occurs, imparting improvement in the mechanical properties of the composites. The Young’s modulus of the composites for untreated WH at different fiber loading is shown in **Figure 3b**. Incorporation of fiber has significantly increased the modulus with increasing fiber loading, as modulus is a linear function of fiber concentration. This increase in the Young modulus indicates that the rigidity of the composites increased.^[14] Chemical treatment of the WH led to the decrease of Young’s modulus which probably because of the plasticizing effect.^[15]

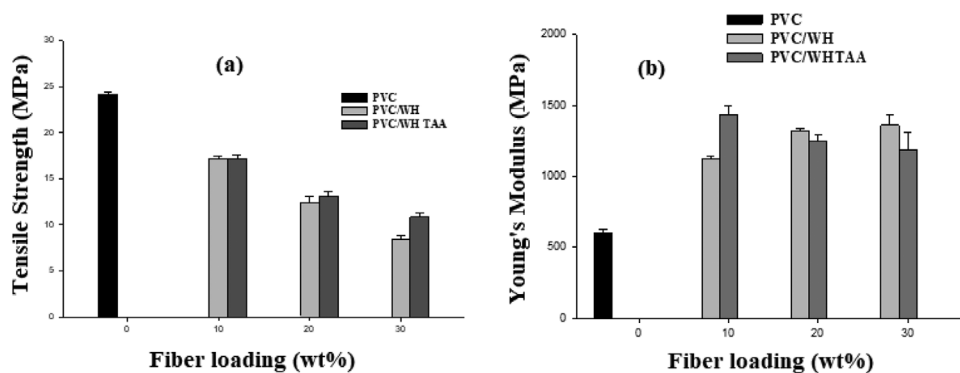


Figure 3. Mechanical properties of PVC and PVC/WH treated and untreated composites.

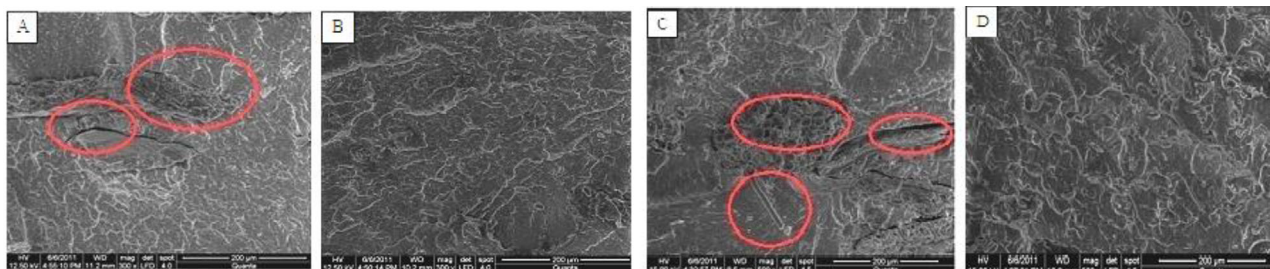


Figure 4. SEM micrographs of the fracture surface of composites containing 20 wt% [a] untreated WH and b) treated WH; and 30 wt% [c] untreated WH and d) treated WH].

4.3. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Figure 4 shows the distinct morphology of the fracture surfaces for unmodified and modified composites. Besides the relatively smooth surface observed on the WH fiber, there are finite gaps near the interfacial region between the PVC matrix and WH, indicating the poor adhesion for the unmodified composite. Moreover, the unmodified composites also show some fiber pull-out and some clean flake surfaces. However, WH fibers in the composites modified by acetylation treatment are difficult to differentiate, indicating that the WH fibers are well distributed into the PVC matrix and the interface between them are improved well.

5. Conclusions

The surface of wheat husk was successfully modified by acetylation. It was made evident by infrared analysis. The incorporation of wheat husk fibers produces a decrease of the tensile strength. The modified WH showed better improvement as compared to unmodified WH. However, the Young's Modulus of PVC composites increase with the increase in filler concentration. The treatment decreases the modulus, this show that the composites become less stiff by addition of treated fibers and its plasticity increased.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

acetylation, composites, polyvinylchloride, wheat husk

- [1] A. L. F. S. Almeida, V. Calado, D. W. Barreto, J. R. M. Almeida, *Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *103*, 179.
- [2] C. Ihmouchen, H. Djidjelli, A. Boukerrou, S. Krim, *Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 1310.
- [3] H. Djidjelli, A. Boukerrou, A. Rabouhi, R. Founas, M. Kaci, O. Zefouni, N. Djillali, L. Belmouhoub, *Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 1459.
- [4] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, M. Beztout, S. Krim, *Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124*, 4352.
- [5] A. Boukerrou, S. Krim, H. Djidjelli, C. Ihmouchen, J. J. Martinez, *Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 1382.
- [6] X. Li, L. G. Tabil, S. Panigrahi, *Polym. Environ.* **2007**, *15*, 25.
- [7] D. Ovics, L. Danyadi, B. Pukanszky, *Compos. Part A.* **2007**, *38*, 1893.
- [8] A. R. Bertoti, S. Luporini, M. Cecilia, A. Esperidião, *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77*, 20.
- [9] S. M. Luz, J. D. Tio, G. J. M. Rocha, A. R. Gonçalves, A. P. Del'Arco, *Compos Part A* **2008**, *39*, 1362.
- [10] M. L. Hassan, R. M. Rowell, N. A. Fadl, S. F. Yacoub, *Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 575.
- [11] J. J. Matuana, L. M. Balatinecz, R. N. S. Sodhi, C. B. Parkwood, *Sci. Tech.* **2001**, *35*, 191.
- [12] S. M. B. Nachtigall, G. S. Cerveira, S. M. Rosa, *Polym. Test.* **2007**, *26*, 619.
- [13] M. N. Islam, M. R. Rahman, M. M. Haque, M. M. Huque, *Compos. Part A.* **2010**, *41*, 192.
- [14] L. Dányádi, J. Móczó, B. Pukánszky, *Compos. Part A.* **2010**, *41*, 199.
- [15] Z. Dominkovics, L. Dányádi, B. Pukánszky, *Compos. Part A.* **2007**, *38*, 1893.

Résumé

Dans ce travail, nous projetons à valoriser les déchets agricoles qui est le résidu de la mouture de céréale (RMC) et la farine de grignon d'olive (FGO) dans l'élaboration des matériaux composites. Afin d'améliorer les propriétés d'interface entre la matrice polymère et les fibres, nous avons utilisé l'acétylation et benzylation comme des traitements chimiques de la fibre et l'ajout de l'agent compatibilisant PVC-g-MA. Puis nous avons élaboré deux types de composites, PVC/fibre RMC et PVC/fibre FGO. Les composites préparés ont été caractérisés par plusieurs techniques d'analyse.

D'après les résultats obtenus, on a enregistré une amélioration des propriétés mécanique et thermique des composites à fibres traités par rapport aux composites à fibres non traités. Afin, d'étudier la durabilité des composites PVC /FGO, Une série de quatre cycles d'extrusion a été réalisée. Les résultats du recyclage des composites ont montré que la résistance à la traction et le module d'Young dans les formulations étudiées ont considérablement augmenté.

Abstract

This work is aimed to valorize the agricultural waste based on the wheat husk (WH) and olive husk flour (OHF) in the development of composite materials. In order to improve the properties of interface between the polymer matrix and fibers, we used acetylation and benzylation as chemical treatments and we used PVC-g-MA as compatibilizer in composites. Then, we prepared two modes of composites, polyvinyl chloride/ wheat husk, polyvinyl chloride/olive husk flour. Composites prepared have been subjected to various methods of characterization. From the results obtained, there was an improvement in the mechanical and thermal properties of treated fiber composites compared to untreated fiber composites. In order to study the durability of PVC / FGO composites, a series of four extrusion cycles was carried out. The results indicated also that generally after four cycles, the recycled composites had considerably higher modulus as compared with the original composites

المخلص

في هذا العمل ، نهدف إلى تثمين النفايات الزراعية التي هي بقايا طحن الحبوب (RMC) ودقيق ثفل الزيتون (FGO) في تطوير المواد المركبة. من أجل تحسين خصائص الواجهة بين مصفوفة البوليمر والألياف ، استخدمنا الأسيتيل والبنزويل كعلاجات كيميائية للألياف وإضافة جهاز التوافق PVC-g-MA. ثم قمنا بتطوير نوعين من المركبات ، مركبات PVC وألياف RMC ومركبات PVC وألياف FGO. تم إخضاع المركبات المحضرة لطرق توصيف مختلفة.

من النتائج التي تم الحصول عليها، كان هناك تحسن في الخواص الميكانيكية والحرارية لمركبات الألياف المعالجة مقارنة بمركبات الألياف غير المعالجة. من أجل دراسة متانة مركبات PVC / FGO ، تم تنفيذ سلسلة من أربع دورات بثق. أظهرت نتائج إعادة تدوير المواد المركبة أن مقاومة الشد ومعامل يونغ في التركيبات المدروسة زاد بشكل كبير .