

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Par

Mr NOUAR Yacine

THEME

**Contribution à l'étude d'un agromatériau
à base de farine de Genêt d'Espagne**

Soutenue le 06/12/2018 devant le Jury :

HADDAOUI Nacerddine	Professeur	Univ. F. ABBAS Sétif-1	Président
NEKKAA Sorya	Professeur	Univ. F. ABBAS Sétif-1	Directrice de Thèse
GUESSOUM Melia	Professeur	Univ. F. ABBAS Sétif-1	Examinatrice
DJELLALI Souad	M.C.A	Univ. M. B. EL IBRAHIMI BBA	Examinatrice
HALLATI Abdelhak	M.C.A	Univ. M. B. EL IBRAHIMI BBA	Examineur
AKKARI Hocine	M.C.A	Univ. 20 Aout 1955 Skikda	Examineur

Dédicace

Je dédie ce modeste travail que j'espère utile :

*A mon **très cher père**, qui a fait preuve d'amour et de courage pour assurer à tous une bonne éducation, il a toujours été pour moi l'un de ces extraordinaires pères aux talents multiples, je n'ai rien de plus cher à lui dédié que cette thèse en témoignage de ma gratitude et de reconnaissance....*

*A ma **très chère mère**, qui m'a toujours été d'un grand soutien moral, par ses encouragements, elle a toujours demeuré dévouée à mon bien être, ce témoignage est en guise de reconnaissance de ma part....*

-Que dieu les bénisse-

*A la mémoire de ma chère sœur « **Lobna** », et ma chère princesse « **Amani** ».*

A mes chers frères et sœurs ;

Je voudrais dédier cette thèse à quelqu'un qui m'a beaucoup marqué par sa gentillesse et sa façon de voir la vie ...

Mr. Larbi NOUAR

A celui et celle qui ont été les plus gentils..., d'avoir toujours été présents et de m'avoir soutenus

Saad Charaf Eddine NOUAR et Salma NOUAR-GARFALLAH

A ceux et celles qui ont été le meilleur exemple dans tout mon parcours, tous mes enseignants, et particulièrement

Mr. Mohamed ACHACHE

A la mémoire de mes ex-enseignants

Mr. Aissa CHAREF et Mr. Omar BOUKAROURA

*A tous ceux et toutes celles qui m'ont accompagné et soutenu durant les années de ma formation surtout **Djamel, Zoubir, A/Slem, Azzedine, M^{ed} Yacine, Samir, Salim, Boussaha, Hakim SAHLI, Adel FELOUAT, Brahim, Badis, Walid, Adel, Aimad, Ammar et Fatima.***

Yacine

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères
(**LPCHP**) ; Département de Génie des Procédés ; Faculté de Technologie ;
Université **Ferhat ABBAS - Sétif 1**

Sous la direction du **Pr. S. NEKKAA** ; qui s'est investie pleinement dans ce travail, et
que je viens évidemment d'exprimer mes sincères reconnaissances et
remerciements d'avoir acceptée de rapporter cette thèse, pour ces conseils
judicieuses et sa gentillesse, pour la confiance qu'elle m'a témoignée et les
nombreuses réflexions qui ont permis de mener à bien ce projet de recherche
multidisciplinaire.

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du jury qui ont bien
voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les examinateurs de ma
thèse, je leurs adressé mes vifs remerciements:

Monsieur le président de jury : **Pr. N. HADDAOUI** directeur du Laboratoire de
Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) de m'avoir accueilli dans son
laboratoire, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, et de m'avoir fait
l'honneur de le présider.

Également, Je tiens à remercier chaleureusement Mesdames et Messieurs pour
avoir accepter de faire partie de mon jury :

Madame **M. GUESSOUM** professeur à l'université de Sétif-1, Madame **S. DJELLALI**
Maître de conférence à l'université de Bordj Bou-Argeridj, Monsieur **A/H. HELLATI**
Maître de conférence à l'université de Bordj Bou-Argeridj et Monsieur **H. AKKARI**
Maître de conférence à l'université de Skikda, de m'avoir fait l'honneur de juger ce
travail et d'être des membres de jury de cette thèse.

Ce travail n'a été possible qu'avec le soutien de nombreuses personnes, je les en
remercie :

Un vif remerciement à Madame **M. FERNANDEZ** et Monsieur **D. LOPEZ** de m'avoir
accueilli aux laboratoires de « L'institut des sciences et technologie des polymères
(ICTP-CSIC) – Madrid » en Espagne, ils m'ont fait profiter de leurs riches
connaissances scientifiques.

J'associe à ces remerciements Madame **M. FOIS** de m'avoir accueilli aux laboratoires du « Centre d'Etudes et de Recherches en Thermique, Environnement et Systèmes (CERTES) – Paris » en France.

Je remercie tout particulièrement Monsieur **A/H. BENMEKIDECHE** et **M^{lle} I. SARROUB** laboratins de notre département, ainsi que Monsieur **T. PERIN** laboratin du CERTES, pour leurs aides.

Je tiens à remercier Monsieur **M. EL KOLLI**, Monsieur **H. MEDJILLI**, Monsieur **Y. GUIDOUM**, Monsieur **R. MAYOUCHE** ainsi que **Lyes** pour leurs aides.

Merci également à toutes les personnes de l'unité CHI ALI-PROFIPLAST, pour leur sympathie et leur aide dans ce travail, je remercie notamment Monsieur **S. MASSOUDI**, **Aboud** et **Khaled** laboratins de l'unité, et Monsieur **I. DIAB** pour ses aides et ses conseils.

Je voudrais particulièrement exprimer mes sincères reconnaissances à mes amis :

Djamel ILYES, **Hadjer REGGAB** ainsi que **Sayegh REGGAB**.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude, mes sincères reconnaissances et loyauté à Monsieur le Ministre de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Dr. Tahar HADJAR.

Je remercie ma famille d'avoir toujours été présente et de m'avoir apporté le soutien affectif et moral dont j'avais besoin pour conclure ce travail, Mes parents merci.

Enfin, je ne peux oublier ma femme **Fairouz**, pour son écoute, ses encouragements et son soutien dans les moments heureux et les plus difficiles.

Yacine

LISTE DES ABREVIATIONS

CH₃COOH : Acide acétique ;

ε_r : Allongement à la rupture ;

ASTM : American Society for Testing and Materials ;

ATG : Analyse thermogravimétrique ;

DSC : Analyse calorimétrique différentiel ;

DMA : Analyse mécanique dynamique ;

AM : Anhydride maléique ;

KBr : Bromure de potassium ;

F : Charge de traction supportée par l'éprouvette [N] ;

Tanδ : Coefficient de perte ;

LFC : Composites à base de fibres lignocellulosiques ;

WPC : Composites à base de fibres de bois ;

λ : Conductivité thermique [W/m.K] ;

σ_r : Contrainte à la rupture [MPa] ;

ε : Déformation (allongement) [%] ;

DTG : Dérivée de thermogravimétrie ;

DRX : Diffraction des rayons X ;

ΔH⁰_f : Enthalpie de fusion du PP 100% cristallin [J/g] ;

ΔH_f : Enthalpie de fusion [J/g] ;

ΔH_c : Enthalpie de cristallisation [J/g] ;

e : Epaisseur de l'échantillon [cm] ;

GE-NT : Farine de Genet d'Espagne non traitée ;

GE-NaOH (8h) : Farine de Genet d'Espagne traitée par NaOH pendant 8h ;

GE-NaOH (24h) : Farine de Genet d'Espagne traitée par NaOH pendant 24h ;

GE-NaOH (48h) : Farine de Genet d'Espagne traitée par NaOH pendant 48h ;

GE-VTMS : Farine de Genet d'Espagne traitée par VTMS ;

J : Flux de chaleur [W] ;

w : Fraction massique [%] ;

GE : Genet d'Espagne ;

ΔT/ Δx : Gradient de température [K/m] ;

NaOH : Hydroxyde de sodium ;

IF : Indice de fluidité [g/10 min] ;

IRTF : Infrarouge à Transformé de Fourier ;
ISO : International Organisation for Standardisation ;
L : Longueur de l'échantillon [cm] ;
l : Largeur de l'échantillon [cm] ;
MEB : Microscopie électronique à balayage ;
E : Module d'élasticité [MPa] ;
E' : Module élastique (de conservation) [MPa] ;
E'' : Module visqueux (de perte) [MPa] ;
N₂ : Nitrogène ;
PE : Polyéthylène ;
PEBD : Polyéthylène à basse densité ;
PEHD : Polyéthylène à haute densité ;
PP : Polypropylène ;
PP-g-MA : Polypropylène greffé à l'anhydride maléique ;
PP-g-VTES : Polypropylène greffé au vinyle triéthoxysilane ;
PP-g-VMMS : Polypropylène greffé au 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate ;
PVC : Polychlorure de vinyle ;
PVDF : Polyfluorure de vinylidène ;
a_n : Résilience des éprouvettes lisses [KJ/m²];
a_k : Résilience des éprouvettes avec entaille [KJ/m²];
S : Surface initiale de l'éprouvette [m²] ;
L_{h,k,l} : Taille des cristallites [nm] ;
X_c : Taux de cristallinité [%] ;
T_c : Température de cristallisation [°C] ;
T_{dd} : Température de début de dégradation [°C] ;
T_f : Température de fusion [°C] ;
T_{dmax} : Température qui correspond à la vitesse maximale de dégradation [°C] ;
TG : Thermogravimétrie ;
VMMS : 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate ;
 Δm : Variation relative de masse (Absorption d'eau) [%];
VTMS : Vinyle triméthoxysilane ;

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Image du Genêt d’Espagne.	6
Figure I.2. Image du Coco.	6
Figure I.3. Image de la fleur du Coton.	7
Figure I.4. Image du Lin.	7
Figure I.5. Image du Ramie.	8
Figure I.6. Image du Sisal.	9
Figure I.7. Image du Chanvre.	9
Figure I.8. Image du Kénaf.	10
Figure I.9. Structure d’une fibre végétale.	13
Figure I.10. Structure de la cellulose.	14
Figure I.11. Principaux alcools de la lignine.	15
Figure I.12. Structure d’un type de xyloglucane.	15
Figure I.13. Structure d’une chaîne d’acide polygalacturonique.	16
Figure I.14. Solubilisation des lignines.	30
Figure I.15. Mécanisme de mercerisation.	31
Figure I.16. Mécanisme de réaction du vinyle triméthoxysilane (VTMS) avec la fibre de cellulose.	33
Figure I.17. Mécanisme de réaction d'acétylation.	35
Figure II.1. Plan de travail expérimental, partie A.	50
Figure II.2. Plan de travail expérimental, partie B.	51

Figure II.3. Principe de mesure de la conductivité thermique par Hot Disk.	58
Figure III.1. Spectres IRTF de farine de Genêt d' Espagne non traitée et traitée: (G0) Brute ; (G1) Non traitée, (G2) Traitée par NaOH (8h) ; (G3) Traitée par NaOH (24h) ; (G4) Traitée par NaOH (48h) ; (G5) Traitée par VTMS.	64
Figure III.2. Diffractogrammes DRX des différentes farines du Genet d'Espagne.	66
Figure III.3. Thermogrammes TG des différentes farines du Genet d'Espagne.	68
Figure III.4. Variation de l'indice de fluidité des composites PP/GE en fonction du temps de traitement de la farine GE.	70
Figure III.5. Variations de l'indice de fluidité des composites PP/GE en fonction du taux de farine non traitée, traitée par NaOH, et traitée par VTMS.	71
Figure III.6. Thermogrammes TG-DTG des composites PP/GE à farine non traitée.	72
Figure III.7. Thermogrammes TG-DTG des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (8h).	73
Figure III.8. Thermogrammes TG-DTG des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (24h).	73
Figure III.9. Thermogrammes TG-DTG des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (48h).	74
Figure III.10. Thermogrammes TG-DTG des composites PP/GE à farine traitée par VTMS.	74
Figure III.11. Thermogrammes TG-DTG des composites PP/30% GE.	75
Figure III.12. Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE à farine non traitée: (a) Chauffage ; (b) Refroidissement.	77
Figure III.13. Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (8h): (a) Chauffage ; (b) Refroidissement.	78
Figure III.14. Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (24h): (a) Chauffage ; (b) Refroidissement.	78
Figure III.15. Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE à farine traitée	79

par NaOH (48h): (a) Chauffage ; (b) Refroidissement.

Figure III.16. Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE à farine traitée par VTMS : (a) Chauffage ; (b) Refroidissement. 79

Figure III.17. Thermogrammes DSC des composites PP/20% GE : (a) Chauffage ; (b) Refroidissement. 81

Figure III.18. Variation du module de conservation (E') du PP et des composites PP/GE à farine non traitée en fonction de la température. 83

Figure III.19. Variation du coefficient de perte ($\tan \delta$) du PP et des composites PP/GE à farine non traitée en fonction de la température. 84

Figure III.20. Variation du module de perte (E'') du PP et des composites PP/GE à farine non traitée en fonction de la température. 84

Figure III.21. Variation du module de conservation des composites PP/GE en fonction de la température: (a) 10% GE ; (b) 20% GE ; (c) 30% GE ; (d) 40% GE. 86

Figure III.22. Variation du coefficient de perte ($\tan \delta$) des composites PP/GE en fonction de la température: (a) 10% GE ; (b) 20% GE ; (c) 30% GE ; (d) 40% GE. 87

Figure III.23. Variation de la conductivité thermique du PP et des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE sous une puissance de 19 mW. 89

Figure III.24. Variation de la conductivité thermique du PP et des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE sous une puissance de 23 mW. 89

Figure III.25. Variation de la différence de température totale du PP et des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE sous une puissance de 19 mW. 90

Figure III.26. Variation de la différence de température totale du PP et des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE sous une puissance de 23 mW. 90

Figure III.27. Effet des modifications de la farine GE sur le module de Young des composites PP/GE. 92

Figure III.28. Effet des modifications de surface de la farine GE sur la contrainte maximale des composites PP/GE. 93

Figure III.29. Variations de la résistance au choc a_k des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE. 95

Figure III.30. Variations de la résistance au choc σ_n des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE.	96
Figure III.31. Diffractogrammes DRX des composites PP/GE à farine non traitée.	97
Figure III.32. Diffractogrammes DRX des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (8h).	97
Figure III.33. Diffractogrammes DRX des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (24h).	98
Figure III.34. Diffractogrammes DRX des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (48h).	98
Figure III.35. Diffractogrammes DRX des composites PP/GE à farine traitée par VTMS.	98
Figure III.36. Variation des tailles de cristallites du PP des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE.	99
Figure III.37. MEB des composites PP/20% GE ($\times 100$): (a) GE non traitée; (b) GE traitée par NaOH (48h); (c) GE traitée par VTMS.	101
Figure III.38. MEB des composites PP/20% GE ($\times 200$): (a) GE non traitée; (b) GE traitée par NaOH (48h); (c) GE traitée par VTMS.	101
Figure III.39. MEB des composites PP/20% GE ($\times 500$): (a) GE non traitée; (b) GE traitée par NaOH (48h); (c) GE traitée par VTMS.	101
Figure III.40. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE à farine non traitée en fonction du temps.	103
Figure III.41. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PP/30% GE en fonction du temps.	104
Figure III.42. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PP/40% GE en fonction du temps.	105

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Composition chimique des fibres végétales.	14
Tableau I.2. Production de biocomposites à base de fibres de bois (WPC) et de fibres lignocellulosiques (LFC) dans l'Union européenne en 2010, en 2012 et les estimations de production en 2020 (en Tonnes).	17
Tableau III.1. Les taux de cristallinité et les tailles des cristallites des différentes farines de Genêt d'Espagne.	67
Tableau III.2. Valeurs des paramètres de dégradation thermique des farines de Genêt d'Espagne.	69
Tableau III.3. Paramètres de dégradation des composites PP/30% GE.	76
Tableau III.4. Les propriétés thermiques du PP et des composites PP/GE.	80
Tableau III.5. Les positions des plans cristallographiques et les tailles des cristallites du PP et des composites PP/GE.	100

SOMMAIRE

Dédicace	i
Remerciement	ii
Liste des abréviations	iv
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	x
Introduction générale	1
Bibliographie	3

Chapitre I : Généralités sur les composites à fibres lignocellulosiques

I.1. Introduction	5
I.2. Présentation des différentes fibres lignocellulosiques	5
I.2.1. Genêt d’Espagne	5
I.2.2. Fibres de coco.....	6
I.2.3. Alfa.....	6
I.2.4. Coton.....	7
I.2.5. Lin.....	7
I.2.6. Ramie.....	7
I.2.7. Sisal.....	8
I.2.8. Chanvre.....	9
I.2.9. Kénaf	9
I.3. Propriétés usuelles des fibres végétales	10
I.3.1. Propriétés mécaniques	10
I.3.2. Performance d’isolation thermique	10
I.3.3. Propriétés hydrophiles	11
I.3.4. La densité et le coût	11
I.3.5. La résistance thermique	11

I.3.6. Avantages et inconvénients des fibres cellulosiques	12
I.4. Composition chimique des fibres végétales	13
I.4.1. La cellulose	14
I.4.2. La lignine	15
I.4.3. Les hémicelluloses	15
I.4.4. Les pectines	16
I.4.5. Les cires	16
I.5. Les matériaux composites à fibres lignocellulosiques	16
I.5.1. Intérêt des matériaux composites à fibres lignocellulosiques	18
I.5.2. Paramètres affectant les propriétés des composites à fibres lignocellulosiques	18
I.5.2.1. Influence de la nature et la quantité des constituants	18
I.5.2.2. Influence de la morphologie des fibres	19
I.5.2.3. Effet de l'humidité	20
I.5.2.4. Effets de la dispersion et l'orientation des fibres	21
I.5.2.5. Effet du comportement rhéologique	21
I.5.2.6. Effet des modalités de solidification	22
I.5.2.7. Effet des procédés de mise en œuvre des composites à fibres lignocellulosiques	22
I.5.2.7.1. Extrusion	22
I.5.2.7.2. Le compoundage	23
I.5.2.7.3. Pultrusion	23
I.5.3. Applications des matériaux composites à fibres lignocellulosiques	23
I.5.3.1. En automobile	24
I.5.3.2. En construction	25
I.5.3.3. Autres applications	25
I.6. Adhésion fibre-matrice polymériques	26
I.6.1. Amélioration de la compatibilité	26

I.6.1.1. Méthodes de modification par voie physique	27
I.6.1.2. Les modifications physico-chimiques	27
I.6.1.2.1. Le traitement par décharges électriques	27
I.6.1.2.2. Le traitement corona	28
I.6.1.2.3. Le plasma froid	29
I.6.1.3. Les méthodes chimiques	30
I.6.1.3.1. La mercerisation	30
I.6.1.3.2. Traitement au silane	33
I.6.1.3.3. Acétylation	34
Bibliographie	36

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

II.1. L'objectif	48
II.2. Matériaux	48
II.3. Organigramme	50
II.4. La mise en œuvre des matériaux	52
II.4.1. Préparation de la farine du Genêt d'Espagne	52
II.4.2. La préparation des composites	53
II.4.3. Préparation des éprouvettes	53
II.5. Techniques expérimentales de caractérisation	53
II.5.1. L'essai spectrométrique (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier)	54
II.5.2. Les essais mécaniques	54
II.5.2.1. L'essai de traction	54
II.5.2.2. La résistance au Choc (Izod)	55
II.5.3. Propriétés thermiques	56
II.5.3.1. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	56
II.5.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	56

II.5.4. Analyse thermomécanique dynamique (DMA)	57
II.5.5. Propriétés thermo-physiques	57
II.5.6. Propriétés rhéologiques (L'indice de fluidité)	59
II.5.7. Les essais morphologiques	59
II.5.7.1. Diffraction des rayons X (DRX)	59
II.5.7.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
II.5.8. L'absorption d'eau	61
Bibliographie	62

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Caractérisation de la farine de Genêt d'Espagne	64
III.1.1. Analyse spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier	64
III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	65
III.1.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	68
III.2. Caractérisation des composites Polypropylène/Farine de Genêt d'Espagne	70
III.2.1. Propriétés rhéologiques	70
III.2.2. Propriétés thermiques	71
III.2.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	71
III.2.2.2. Analyse calorimétrique différentiel (DSC)	76
III.2.3. Analyse thermomécanique dynamique (DMA)	82
III.2.4. Propriétés thermo-physiques	88
III.2.4.1. Essai de la conductivité thermique.....	88
III.2.5. Propriétés mécaniques	92
III.2.5.1. Essai de traction.....	92
III.2.5.2. Résistance au choc (Izod)	94
III.2.6. Propriétés morphologiques	96
III.2.6.1. Diffraction des rayons X (DRX)	96

III.2.6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	101
III.2.7. Etude de l'absorption d'eau des composites PP/GE	102
Bibliographie	105
Conclusion générale et perspectives	112
Annexes	I
Valorisation des activités scientifiques	VIII

Introduction

Introduction générale

Pour des raisons économiques et dans un souci de performance, les universitaires et les industriels continuent à développer de nouveaux composites dits écologiques. En effet, les composites à base de fibres lignocellulosiques connaissent une croissance significative et suscitent un intérêt considérable en tant que matériaux alternatifs réalistes [1-4]. Cette combinaison de fibres et de polymères représente une stratégie de production de matériaux qui ont les propriétés des deux types de matière première. D'une manière générale, ceci se justifie par : [5, 6].

- ✓ la valorisation des ressources locales des pays en voie d'industrialisation car ces composites ouvrent de nouveaux débouchés aux produits agricoles;
- ✓ l'aspect écologique de ces matériaux qui se développent et se renouvellent par culture et qui sont, d'autre part, biodégradables;
- ✓ l'évaluation du cycle de vie de ces matériaux et la gestion de leur fin de vie.

Les travaux menés récemment visent à remplacer les fibres de renforts classiques (le verre, le carbone et l'aramide) par des fibres d'origine naturelle (lin, chanvre, sisal, kénaf,...) [7, 8]. Le nombre d'articles traitants les composites à base de fibres naturelles a passé de 40 à 211 articles dans la période allant de 2004 jusqu'à 2013, par contre ceux qui traitent les composites à base de fibres synthétiques ont passés de 27 à 105 articles montrant un fort intérêt aux fibres naturelles [8]. Ces fibres présentent, en effet, des avantages significatifs tels que la disponibilité, le faible coût, la rigidité relativement élevée, la faible densité, la recyclabilité, la biodégradation, la durabilité et la facilité de leur mise en œuvre. Ceci en fait un substitut pour les fibres synthétiques qui sont potentiellement toxiques [1-5, 9-11].

La réalisation de composites à base de fibres lignocellulosiques pose encore de nombreux problèmes: variabilité des propriétés intrinsèques des fibres naturelles, le manque de la bonne adhésion avec les matrices polymères (compatibilité fibre hydrophile/matrice hydrophobe) et la dégradation thermomécanique des fibres au cours des procédés de mise en œuvre. Ces difficultés pourraient empêcher un large usage des fibres dans les composites [4]. La résolution de ces problèmes demande une approche pluridisciplinaire où les fibres et/ou les polymères subissent des traitements et des modifications de leurs surfaces.

Le nombre des études sur les composites thermoplastiques renforcés par des fibres naturelles est en perpétuelle augmentation. A titre d'exemple, bien que le nombre d'articles sur les fibres de bois soient encore plus nombreux que ceux qui traitent les fibres lignocellulosiques, le nombre d'articles scientifiques publiés au cours de la dernière décennie

(2007-2016) a augmenté. Le nombre d'articles sur les fibres de bois passe de 529 à 920 publications et celui sur les lignocellulosiques passe de 94 à 342 publications. Ceci représente dans l'ordre une augmentation de +74 % et +362 % indiquant, ainsi, une forte dynamique et un intérêt pour les fibres lignocellulosiques [6].

D'après une étude de l'institut Allemand « Nova Institute » publiée en juin 2015, les composites polymère-bois et polymère-fibres naturelles représentent 15 % du marché des composites en Europe et sont en constante croissance [12].

À mesure que l'aspect écologique devient plus important, l'applicabilité technique a été prouvée avec succès. Les chercheurs croient que les fibres naturelles sont susceptibles de devenir des composants majeurs dans le domaine de l'automobile. En effet, afin de réduire le poids des véhicules, les fabricants s'éloignent de l'acier pour se tourner vers l'aluminium, les plastiques et les composites. Les experts prévoient que les polymères et les composites représenteront environ 15 % du poids total de la voiture dans un avenir proche [13, 14].

L'objectif de l'étude proposée dans cette thèse est de développer des composites à base de polypropylène (PP) renforcé par des taux variables de farine de Genêt d'Espagne (GE), notamment 10, 20, 30 et 40%. Vue la mauvaise compatibilité entre le polymère à caractère hydrophobe et la farine de GE à caractère hydrophile, on s'est proposé de faire appel aux méthodes de traitements de surface de la farine de GE. Pour cela deux traitements chimiques ont été utilisés, l'un en milieu alcalin par l'hydroxyde de sodium NaOH à une concentration de 0,5 M, à différent temps et l'autre avec un agent de couplage du type silane le vinyle triméthoxysilane à une concentration de 5% massique. Afin de mettre en évidence les variations engendrées par les deux types de traitements, différentes méthodes de caractérisation de la farine de Genêt d'Espagne ont été utilisées notamment, les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) et thermogravimétrie (ATG). Les composites polypropylène/Genêt d'Espagne avec différents taux de farine GE non traitée et traitée ont été aussi soumis à plusieurs techniques de caractérisations à savoir les tests mécaniques (traction et choc), rhéologique (indice de fluidité), thermiques (l'analyse thermogravimétrie (ATG) et l'analyse calorimétrique différentiel (DSC), l'analyse dynamique mécanique (DMA), thermo-physique (conductivité thermique), morphologique (la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB)), ainsi que le test d'absorption d'eau.

La thèse est structurée en trois chapitres :

- Le **premier chapitre** est consacré à l'étude bibliographique sur les matériaux composites à fibres lignocellulosiques. Les différentes fibres végétales, leurs compositions chimiques,

les paramètres affectant leurs propriétés, leurs intérêts et les applications ont été présentés. Les traitements à appliquer ont ensuite été exposés.

- Le **second chapitre** présente les matériaux utilisés et les différentes techniques expérimentales auxquelles il a été fait appel lors de cette étude.
- Le **troisième chapitre** expose puis discute les résultats relatifs à l'étude des propriétés de la farine de Genêt d'Espagne et des composites PP/GE à farine non traitée et traitée.
- Enfin, le manuscrit s'achève par une conclusion générale et la présentation de principales perspectives inspirées de ce travail.

Bibliographie

- [1] A. K. MOHANTY, M. MISRA et L. T. DRZAL, « **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites** ». Taylor & Francis Group, LLC, New York, USA, (2005), 852 p.
- [2] S. D. WANJALE et J. P. JOG, « **Polyolefin-based natural fiber composites** ». In: S. KALIA, B. S. KAITH et I. KAUR, « **Cellulose fibers: Bio- and nano-polymer composites** ». Springer, Berlin, Germany, (2011), pp. 377-398.
- [3] D. PUGLIA, A. TERENCE, S. E. BARBOSA et J. M. KENNY, « **Polypropylene-natural fiber composites. Analysis of fiber structure modification during compounding and its influence on the final properties** ». Composite Interfaces, (2008), Vol. 15, N° 2-3, pp. 111-129.
- [4] F. BERZIN et B. VERGNES, « **Composites polymères et fibres lignocellulosiques : Propriétés, transformation et caractérisation** ». Éditions Lavoisier, Paris, France, (2017), 328 p.
- [5] R. M. ROWELL, « **Economic opportunities in natural fiber-thermoplastic composites** ». In: P. N. PRASAD, J. E. MARK, S. H. KANDIL et Z. H. KAFABI, « **Science and technology of polymers and advanced materials** ». Plenum Press, New York, USA, (1998), p. 869-872.
- [6] A. GALLOS, G. PAES, F. ALLAIS et J. BEAUGRAND, « **Lignocellulosic fibers: a critical review of the extrusion process for enhancement of the properties of natural fiber composites** ». The Royal Society of Chemistry (RSC Adv.), (2017), Vol. 7, pp. 34638-34654.
- [7] C. BAILEY, « **Renforcement des polymères par des fibres végétales** ». Revue des composites et des matériaux avancée, Lavoisier, (2006), Vol. 16, N° 1, pp. 6-138.

- [8] U. NIRMAL, J. HASHIM et M. M. H. MEGAT AHMAD, « **A review on tribological performance of natural fibre polymeric composites** ». Tribology International, (2015), Vol. 83, pp. 77-104.
- [9] K. P. MIECK, « **Natural fiber/polypropylene composites** ». In: J. KARGER-KOCSIS, « **Polypropylene: An A-Z reference** ». Kluwer Publishers, Dordrecht, Germany, (1999), pp. 527-532.
- [10] A. N. NETRAVALI, « **Biodegradable natural fiber composites** ». In: R. S. BLACKBURN, « **Biodegradable and sustainable fibres** ». Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, (2005), pp. 271.
- [11] I. SIVA, J. T. W. JAPPES et B. SURESHA, « **Investigation on mechanical and tribological behavior of naturally woven coconut sheath-reinforced polymer composites** ». Polymer Composites, (2012), Vol. 33, pp. 723-732.
- [12] L. DEBATTY, « **Composites polymères et fibres lignocellulosiques : Intérêt croissant du secteur** ». ValBio Magazine : Produits et matériaux biobasés. Disponible sur : <http://www.valbiomag.labiomasseenwallonie.be/news/composites-polymeres-et-fibres-lignocellulosiques-interet-croissant-du-secteur>. Consulté le: 18/08/2017.
- [13] A. K. MOHANTY, M. MISRA et L. T. DRZAL, « **Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview** ». Composite Interfaces, (2001), Vol. 8, N° 5, pp. 313-343.
- [14] A. K. MOHANTY, L. T. DRZAL et M. MISRA, « **Engineered natural fiber reinforced polypropylene composites: influence of surface modifications and novel powder impregnation processing** ». Journal of Adhesion Science and Technology, (2002), Vol. 16, N° 8, pp. 999-1015.

II
Généralités sur
les matériaux composites
à fibres lignocellulosiques

I. Généralités sur les composites à fibres lignocellulosiques

I.1. Introduction

Les industries utilisent largement les fibres lignocellulosiques pour de nombreuses applications à partir de nombreuses ressources. Au milieu du 20^{ème} siècle, les fibres synthétiques ont augmenté considérablement, et les industries des fibres naturelles ont un effondrement de leurs parts de marché. Pour la promotion des fibres naturelles et des matériaux, l'année 2009 a été considérée comme l'année internationale des fibres naturelles, qui est très favorable aux besoins des agriculteurs, de l'environnement et des demandes du marché [1].

Les fibres lignocellulosiques 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 [2]. Ces fibres sont abondantes dans le monde et sont très variées tel que: chanvre, lin, coton, jute, kénaf ... ; aussi se caractérisent-elles par une grande richesse d'usage. Si elles ont été de tout temps utilisées dans les secteurs traditionnels tels que le textile et l'industrie papetière, elles le sont aujourd'hui dans de nouveaux secteurs comme l'automobile, la construction et les géotextiles [3-5]. Ces fibres sont utilisées comme renforts de matériaux composites, leur faible densité permet de réduire les impacts environnementaux liés au transport et leur biodégradabilité permet d'offrir des solutions peu impactantes sur l'environnement en fin de vie [3, 5, 6].

I.2. Présentation des différentes fibres lignocellulosiques

I.2.1. Genêt d'Espagne

Le Genêt d'Espagne (nom latin: *Spartium Junceum L.*, synonyme *Genista Juncea* Lamarck; en Algérie connu sous le nom de 'Tertak', il appartient à la famille légumineuse papilionacée. C'est un arbrisseau ou petit arbuste à souche ligneuse, aux rameaux flexibles [7]. L'arbrisseau atteint trois mètres de haut. Il prend souvent un port en boule. Les rameaux sont verts, allongés, semblable à des joncs. Les feuilles sont simples, alternes, peu nombreuses, petites et rapidement caduques. Les fleurs apparaissent de mai à juin en grappes au sommet des rameaux [8].

Le genêt d'Espagne est une plante mellifère dont les graines ont des vertus médicinales. Autrefois, il était utilisé comme fourrage et servait à tresser des cordes et corbeilles. De plus, il était utilisé pour fabriquer une pâte à papier artisanale. Les genêts sont capables grâce aux

nodosités sur leurs racines, de fixer l'azote atmosphérique et d'enrichir le sol en produits azotés [7].



Figure I.1. Image du Genêt d'Espagne [9].

I.2.2. Coco

Dans la noix de coco, fruit du cocotier (palmier tropical), on utilise les faisceaux fibreux de mésocarpe. Ces fibres sont soumises à un rouissage, un battage, un cardage, un lavage et un séchage. La fibre de coco est grossière et raide. Une fois les fibres filées et tissées, on fabrique des cardages, paillassons, tapis brosse, tapis de cirque robustes et imputrescibles [10]. Les grandes zones de production se trouvent le long des régions côtières dans les régions tropicales humides d'Asie. Dans ces pays, des millions de personnes vivent des palmiers de noix de coco et de nombreux produits. Cependant, l'Inde et le Sri Lanka sont les principaux pays producteurs de fibres de coco. En moyenne, on peut obtenir de 100 noix de coco entre 7,5 à 8,2 kg de fibres de coco [11].



Figure I.2. Image du Coco [12].

I.2.3. Alfa

Le nom anglais est Esparto grass ou Esparto. La plante est une graminée et un membre de la famille des herbes. C'est une plante permanente qui ne disparaît pas pendant l'hiver et

qui pousse indépendamment formant des nappes. Grâce à la faible consommation d'eau, l'alfa est endémique dans la région méditerranéenne d'ouest, une région plutôt sèche [13].

I.2.4. Coton

Il est fourni par le cotonnier, dont le fruit sec s'ouvre quand il est mûr; il renferme des graines couvertes de poils qui constituent le coton. La fibre de coton est une cellule fortement allongée en forme de tube de 15 à 40 mm. Le coton est formé de 93 à 95% de cellulose [14].



Figure I.3. Image de la fleur du Coton [14].

I.2.5. Lin

Le lin appartient à la famille des linacées, c'est une plante herbacée, textile et oléagineuse, avec des fleurs bleues. C'est une plante annuelle dont la tige atteint de 0,6 à 1,2 m de hauteur pour un diamètre de 1 à 3 mm; cultivée en Chine et en Europe [15].



Figure I.4. Image du Lin [16].

I.2.6. Ramie

Originale d'Asie, appartient à la famille des urticacées (*Boehmeria nivea* L. et *Boehmeria viridis*, Urticaceae). Elle se présente sous forme de tiges de 1,5 à 3 m de haut. La cellule élémentaire peut atteindre 17 cm de longueur, et le diamètre élémentaire de la fibre varie de 10 à 25 μm , elle présente une concentration cellulosique importante et une haute

cristallinité [15]. Les fibres de ramie sont de forme plate et irrégulière, avec une paroi cellulaire épaisse, et se côtoient jusqu'à des extrémités arrondies. Ces fibres ont été utilisées comme fibres textiles depuis des siècles en raison de leurs excellentes caractéristiques. Elles sont très fines et de forme soyeuse, naturellement de couleur blanche, elles ont une bonne résistance aux bactéries et insectes. En raison des excellentes propriétés de la fibre, les fibres de ramie ont un potentiel élevé en tant que renfort des polymères [11].



Figure I.5. Image du Ramie [17].

I.2.7. Sisal

Le sisal ou le chanvre de sisal est originaire du Mexique et de l'Amérique centrale, mais il est maintenant largement cultivé dans les pays tropicaux d'Afrique et de l'Extrême-Orient [11]. Le terme sisal définit aussi la plante que la fibre, selon le contexte. Ce n'est pas vraiment une variété de chanvre, mais elle est parfois appelée ainsi parce que le chanvre était pendant des siècles une source importante de fibre [18]. Le sisal est un agave qui produit une fibre raide utilisée en cordage, la plante atteint une hauteur d'environ 2 m. Près de 4,5 millions de tonnes de fibres de sisal sont produites chaque année dans le monde entier (La Tanzanie et le Brésil sont les deux principaux pays producteurs). La longueur de la fibre de sisal varie entre 0,6 et 1,5 m et son diamètre varie de 100 à 300 μm [11]. Ces fibres sont extraites et isolées par broyage des faisceaux, qui seront filées, tissées, manufacturées en sacs, hamacs, stores, cordages, nattes d'aspect brillant. D'autres espèces d'Agave sont aussi utilisées pour leurs fibres. Les Aztèques savaient déjà utiliser le sisal pour en faire du papier, du fil à coudre, des cordes, des nattes et des chaussures. Ces fibres sont résistantes et faciles à teindre [18].



Figure I.6. Image du Sisal [19].

I.2.8. Chanvre

Le chanvre est une plante herbacée annuelle de la famille des cannabacées cultivée pour ses fibres souples et robustes. La taille de la plante peut varier de 90 cm à 5 m de haut selon le climat et le type de sol. La plante possède une racine pivotante et un système racinaire très développé. Sa tige, droite et cannelée, est garnie de feuilles composées de 5 à 7 lobes lancéolés et dentelés [20].



Figure I.7. Image du Chanvre [21].

I.2.9. Kénaf

Le Kénaf (*Hibiscus Cannabinus L.*), de la famille des malvacées est considérée comme une plante ligneuse, annuelle, herbacée, des arbustes et quelques arbres cultivés des zones tropicales et subtropicales. Elle atteint plus de 3 m en 3 mois, même dans des conditions ambiantes modérées avec des tiges épineuses de 2,5 à 5 cm de diamètre sont souvent ramifiées. Les feuilles de 10 à 15 cm de longueur sont de forme variable. Les fleurs de 8 à 15 cm de diamètre sont blanches, jaunes ou pourpres [3]. Les fibres de kénaf sont clairement connues comme une source cellulosique avec des avantages économiques et écologiques. La culture de ses fibres ces dernières années a été réalisée pour deux raisons principales. L'un est la capacité à absorber l'azote et le phosphore inclus dans le sol. L'autre est la capacité à accumuler du

dioxyde de carbone à un taux nettement élevé (1 tonne de kénaf absorbe 1,5 tonne de CO₂ atmosphérique) [11]. Récemment, le kénaf est utilisé comme matière première pour être une alternative au bois dans les industries de papeterie pour éviter la destruction des forêts, et également utilisé comme tapis non-tissés dans les industries de l'automobile et les textiles [3].



Figure I.8. Image du Kénaf [3].

I.3. Propriétés usuelles des fibres végétales

I.3.1. Propriétés mécaniques

La cellulose cristalline est l'un des polymères ayant le module d'élasticité le plus élevé, soit environ 136 GPa à comparer au 75 GPa de la fibre de verre. Cette rigidité provient de la structure cristalline qui suit un agencement supramoléculaire hélicoïdal très ordonné [22]. Les propriétés mécaniques des fibres végétales sont induites par les caractérisations de ces fibres (composition chimique, structure, type de défibrage, humidité, défauts naturels, conditions de croissance, etc.) Globalement, même s'il existe des variations inter-espèces, le module d'Young des fibres végétales est similaire à celui des fibres de verre et les propriétés spécifiques rapportées à la densité sont meilleures que celles du verre [23].

I.3.2. Performance d'isolation thermique

Concernant la conductivité thermique, aucune étude n'a été réalisée sur les performances d'isolation propre à chaque fibre végétale. La notion de résistance thermique est importante car elle traduit les performances d'isolation d'un matériau. Il a été constaté des niveaux de résistance thermique très intéressants pour les matériaux isolants à base de fibres végétales. D'autre part, plusieurs études ont été rapportées dans la littérature sur la conductivité thermique des composites polymères/fibres végétales. Ils ont conclu que la conductivité thermique des composites polypropylène/fibres de banane et phénol formaldéhyde/fibres de palmier diminue avec le taux de fibres, respectivement [24, 25]. Par ailleurs, tous les traitements chimiques ont amélioré à la fois la conductivité thermique et la

diffusivité du composite. Cela indique que le traitement chimique permet un meilleur contact entre la fibre et la matrice et réduit considérablement la résistance thermique [24]. Dans le même contexte, le calcul de la conductivité thermique - selon un modèle théorique - a montré que les composites à fibres non traitées ont des conductivités thermiques inférieures à ceux à des fibres traitées [25].

I.3.3. Propriétés hydrophiles

Le principal inconvénient des fibres végétales est leur caractère hydrophile, elles sont susceptibles d'absorber de grandes quantités d'eau qui gonfle à leur tour les fibres [26]. Les hémicelluloses, la cellulose et la pectine présentent de nombreux groupements hydroxyles qui favorisent l'absorption d'eau. Le taux d'humidité des fibres végétales est une caractéristique importante à prendre en compte puisqu'il peut modifier les propriétés de la fibre et perturber les procédés de mise en forme [27] et a un effet d'affaiblissement sur les matériaux composites contenant ces fibres. L'absorption d'eau peut affaiblir la stabilité dimensionnelle et détériorer l'adhérence interfaciale entre la fibre et le polymère [28].

I.3.4. La densité et le coût

Bien que les fibres synthétiques telles que les fibres de verre aient une densité élevée avec un coût considérablement élevé, les fibres naturelles présentent une densité assez bonne variant entre 1,2 et 1,5 soit près de 2 fois moins que le verre, et elles coûtent entre 200 et 1000 \$/Tonne. En d'autres termes, le coût des fibres de verre est d'environ 1200-1800 \$/Tonne et la densité est d'environ 2,5 [1]. Ces propriétés en font une matière de choix dans l'industrie.

I.3.5. La résistance thermique

Les fibres végétales sont sensibles au traitement thermique et peuvent être dégradées pendant le traitement [29]. Cette dégradation est induite par augmentation de la température qui va modifier la composition chimique des fibres végétales et qui va affecter leurs performances. La dégradation des composants des fibres, tels que l'hémicellulose et la lignine, peut modifier la structure de la fibre et créer des microvides à travers la région interfaciale en générant des composés volatils, affaiblissant ainsi les propriétés mécaniques du composite [30]. Les facteurs de variation de cette dégradation sont la température et la durée d'exposition. La faible stabilité thermique ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) des fibres végétales est une caractéristique intrinsèque importante à prendre en compte pour leur utilisation [23].

I.3.6. Avantages et inconvénients des fibres cellulosiques

Il existe des raisons écologiques et économiques en faveur de l'utilisation de fibres naturelles comme renfort pour les plastiques [31]. Leur abondance combinée à la facilité de leur processabilité est une caractéristique attrayante, ce qui en fait un substitut souhaitable aux fibres synthétiques telles que le verre, le carbone et l'aramide, potentiellement toxiques. Les avantages significatifs des fibres végétales dans les secteurs de transports et du bâtiment sont dû aux qualités principales de ses produits tels que [32-35]:

- Leur renouvelabilité ;
- Leur durabilité ;
- Leurs bonnes propriétés mécaniques spécifiques (rigidité relativement élevée);
- Leurs bonnes propriétés d'isolation acoustique et d'inertie thermique.

Les fibres végétales présentent d'autres avantages comme [33-38] :

- La biodégradabilité;
- Une faible densité;
- Leur meilleure recyclabilité;
- Faible coût;
- Faibles consommation d'énergie pour leur production;
- Moins abrasifs pour les équipements;
- Stock disponible important;
- Découpage et usinage faciles.

Cependant, malgré ces avantages, les fibres végétales ont également quelques inconvénients en raison de leur caractère hydrophile. Ces limitations les rendent peu compatibles avec les matrices apolaires, telles que les polyoléfines, et induisent la perte de propriétés mécaniques du matériau composite lors de l'absorption de l'humidité [5, 38, 39]:

- Stabilité thermique limitée (Elles se dégradent au-delà de 200-230 °C) ;
- Gonflement de la charges ;
- Leurs caractère hydrophilie et leurs biodégradabilité peuvent être des freins dans certaines applications même si des traitements existent.

I.4. Composition chimique des fibres végétales

Une fibre végétale est une expansion cellulaire filiforme, principalement composée de cellulose, d'hémicellulose, de lignine [40]. Dans une proportion beaucoup plus faible elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques [41].

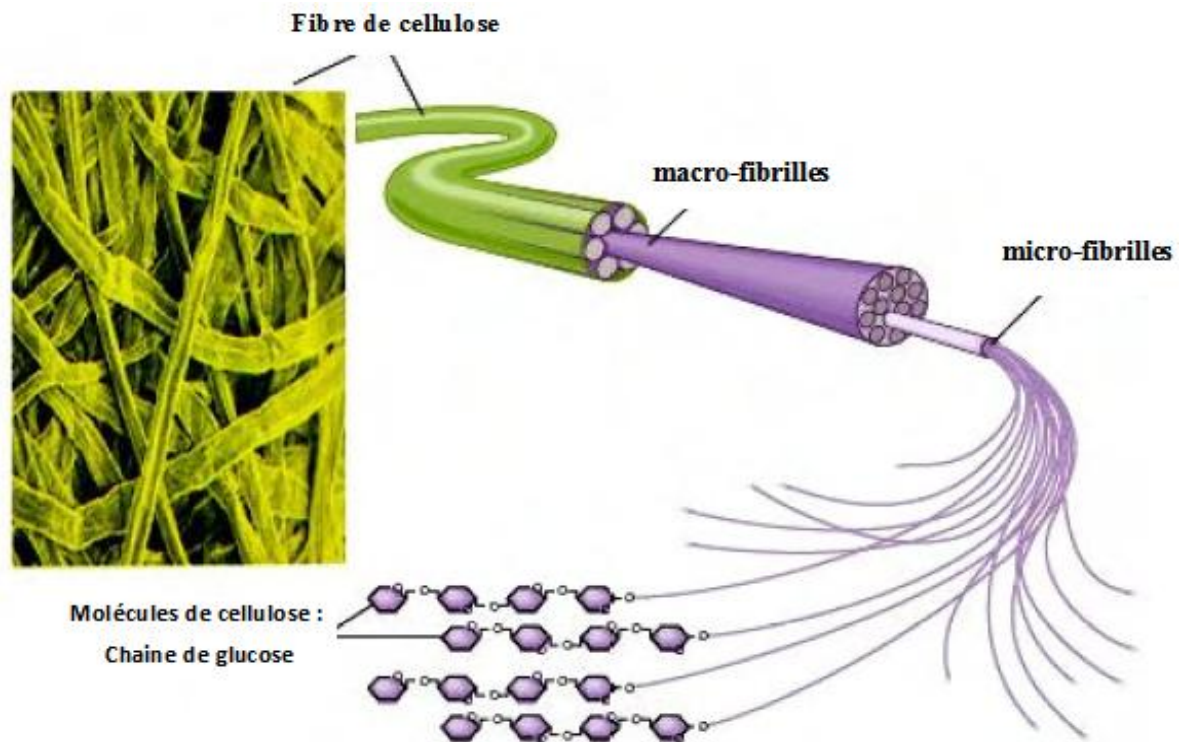


Figure I.9. Structure d'une fibre végétale [42].

La proportion de la cellulose, hémicellulose et de lignine varie beaucoup selon la fibre (jute, bois, sisal, kénaf, etc.). 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 [41].

Tableau I.1. Composition chimique des fibres végétales [43-45].

Fibres	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Cendre (%)
Kénaf	37-49	15-21	18-24	-	2-4
Jute	41-48	21-24	18-22	-	0,8
Chanvre	57-77	3,7-13	14-22,4	0,9	0,8
Ramie	68,6-91	0,6-0,7	5-16,7	1,9	-
Abaca	56-63	7-9	15-17	-	3
Sisal	47-78	7-11	10-24	10	0,6-1
Lin	71	2,2	18,6-20,6	2,3	-
Coton	94	-	-	1,2	1,2
Noix de Coco	36-46	31-45	10	3-4	-
Genêt d'Espagne	44,5	18,5	16,3	13,3	4,0

I.4.1. La cellulose

La cellulose est l'élément essentiel structural de très nombreuses espèces vivantes et spécialement des végétaux [46]. La cellulose est un polymère de la famille des hydrates de carbone. Elle est constituée par un enchaînement de monomères cellubiose formé de deux molécules de β -glucose. La longueur du motif est d'environ 10,3 Å. Elle possède des hydroxyles (-OH) libres sur les positions 2, 3, et 6, une liaison β (1 – 4) et une conformation chaise pour garantir une meilleure stabilité. Les groupements terminaux de la cellulose sont des fonctions alcool et aldéhyde [40].

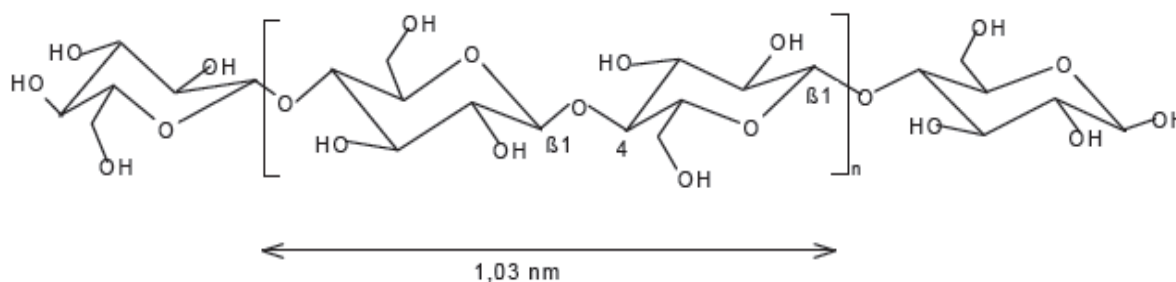


Figure I.10. Structure de la cellulose [40].

La cellulose est une matière première industrielle importante. Les fibres de cellulose sont utilisées sous forme de fibres brutes pour la fabrication de pâte à papier. Elles sont également employées après transformation dans l'industrie chimique pour la fabrication de matières plastique: acétate de cellulose, celluloïd, cellophane, rhodoïd...ainsi que dans la fabrication de fibres textiles artificielles: acétate de cellulose, viscose, lyocell, ... etc. [47].

I.4.2. La lignine

La lignine est la seconde substance organique renouvelable la plus présente sur la terre après la cellulose sa proportion varie entre 15 et 30 %. La lignine est responsable de la rigidité et de dureté des bois et des plantes, peu sensible à la dégradation biologique. Elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires [40].

La lignine est un hétéropolymère tridimensionnel résistant et formé de monomère de type phénylpropane, non hydrolysable. Les trois cycles aromatiques les plus fréquents dans sa structure sont les alcools sinapylique, coniférylique, et coumarylique (**Figure I.11**).

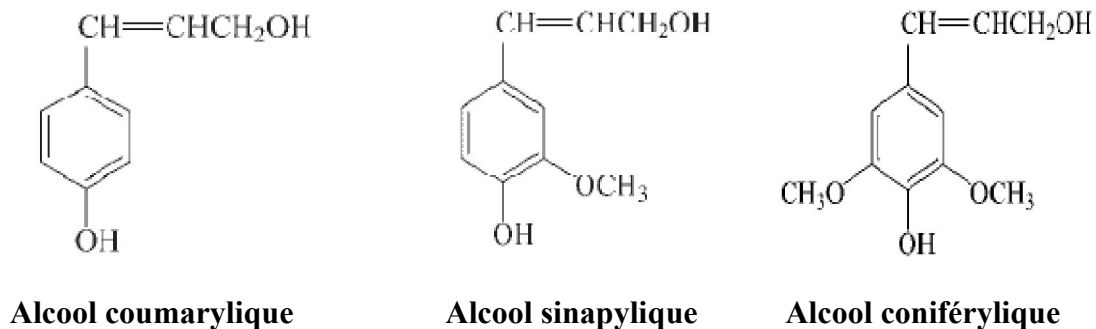


Figure I.11. Principaux alcools de la lignine [40, 48].

I.4.3. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides complexes à faible poids moléculaire soluble en milieu alcalin. Par extension, on appelle également hémicellulose tout polysaccharide présent dans la paroi végétale n'étant ni cellulose, ni substance pectine. Parmi eux, on retrouve les xylanes, les mannanes, les arabinanes, les galactanes, et les glucanes. Ils sont constitués d'une chaîne principale composée d'unités glucose liées en β (1-4) et de courtes chaînes latérales composées de xylose, galactose et fructose [40].

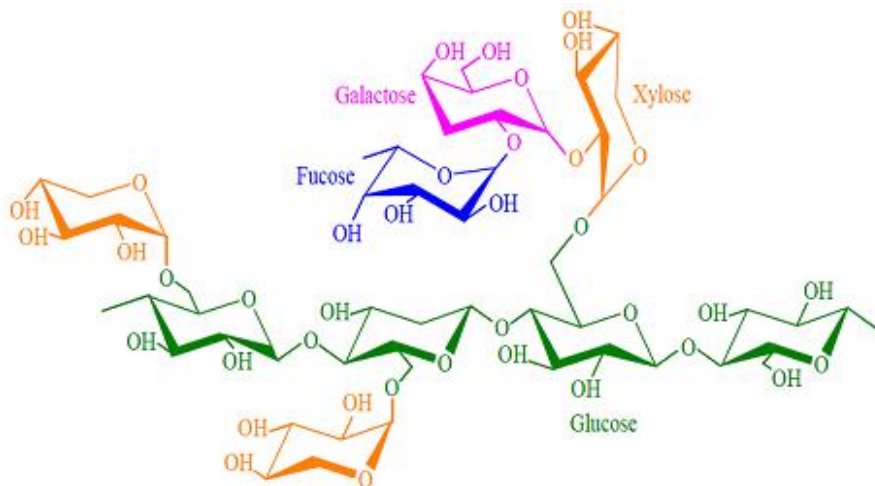


Figure I.12. Structure d'un type de xyloglucane [49].

I.4.4. Les pectines

Les pectines sont des macromolécules glucidiques composées essentiellement de l'acide galacturonique. Cependant, d'autres sucres sont également présents tels que le β -D-galactose, le β -D-glucose, le α -L-arabinose, le β -D-xylose, le α -D-fucose et le β -L-rhamnose (**Figure I.13**) [10, 50].

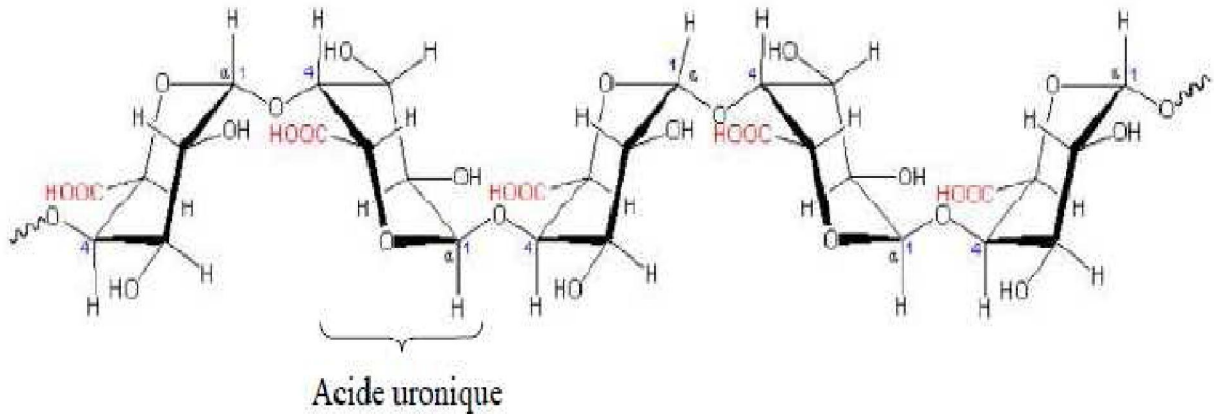


Figure I.13. Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique [10, 49].

I.4.5. Les cires

Les cires sont des lipides qui se trouvent dans une fine couche à l'extérieur des tiges. Leurs structures peuvent être très complexes, elles sont constituées des hydrocarbures, des esters de cire, des cétones, différents types d'alcools et des acides gras [51, 52]. Les cires ont plusieurs rôles, tel que la protection physique contre des conditions environnementales défavorables et des insectes. La structure et la composition de la couche des cires peuvent varier tout au long de la plante et de la tige [53].

I.5. Les matériaux composites à fibres lignocellulosiques

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs [2, 54]. Dans un matériau composite on distingue généralement:

- La matrice, qui lie les fibres renforts, répartit les efforts (résistance à la flexion ou à la compression) et assure la protection chimique, en donnant de plus la forme du produit réalisé. C'est par définition un polymère ou une résine organique [40].
- Le renfort, qui constitue l'armature, ou le squelette, assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Il est par définition de nature filamentaire, généralement de fibres verre, de carbone, d'aramide ou de fibres naturelles (lin, chanvre, jute, sisal, flax, bois, ... etc).

- Les additifs, nécessaires pour assurer une adhérence suffisante entre le renfort fibreux et la matrice, mais n'interviennent pratiquement jamais dans le calcul de structure du composite [40].

L'incorporation de fibres végétales à base de cellulose (comme le coton, le lin, le chanvre, le jute, le ramie, le sisal, le kéraf, le genêt d'Espagne, le coco, l'abaca, le bois... etc.) dans des matériaux thermoplastiques ou thermodurcissables en remplacement des fibres de verre est un concept déjà industrialisé et commercialisé.

Les composites à base des fibres végétales ont suscité un vif intérêt ces dernières décennies. La valeur de cette industrie a augmenté de près de 16 % par an depuis 1998 aux États-Unis, et s'est élevée à plus de 750 millions de Dollars [3]. Il a comptabilisé 3,5 à 3,6 milliards de Dollars de 2006 à 2007. Sur la base d'un taux de croissance annuel de 3,3 %, il a été estimé à traverser plus de 4,3 milliards de Dollars à l'horizon de 2015 [1].

Tableau I.2. Production de biocomposites à base de fibres de bois (WPC) et de fibres lignocellulosiques (LFC) dans l'Union européenne en 2010, en 2012 et les estimations de production en 2020 (en tonnes) [55].

Biocomposites	Production en 2010 (Tonne)	Production en 2012 (Tonne)	Prévisions de production en 2020 (Tonne)
A base de fibres de bois (WPC)			
Construction (Extrusion)	190000	190000	400000
Automobile (Compression, Extrusion, Thermoformage)	40000	60000	80000
Applications techniques (Injection)	10000	15000	100000
Granulation (Extrusion, Injection)	50000	40000	200000
A base de fibres lignocellulosiques (LFC)			
Automobile (Compression)	90000	167 000	350000
Granulation (Injection)	2000	5000	>20000
Total	382000 (14% du marché des composites)	477000 (15% du marché des composites)	>920000 (29% du marché des composites)

De nombreux travaux ont été effectués sur des composites thermoplastiques à fibres végétales, qui ont démontré avec succès leur applicabilité dans divers domaines techniques. En effet, les thermoplastiques, tels que le polyéthylène (PE) [56, 57], le polypropylène (PP)

[58-60], le chlorure de polyvinyle (PVC) [61, 62] et le polystyrène (PS) [63, 64] ont été mélangés avec un grand nombre de fibres végétales pour préparer des composites.

I.5.1. Intérêt des matériaux composites à fibres lignocellulosiques

Depuis l'apparition des premières pièces en résine renforcée par des fibres de verre vers 1940, les composites se sont énormément développés en raison de leur application dans plusieurs secteurs : aéronautique, automobile, électroménager, bâtiment...etc. Toutefois, même si le développement des composites est qualifié de prometteur, cette progression est néanmoins jalonnée de quelques contraintes à surmonter dont par exemple celles liées à l'environnement, l'hygiène et la sécurité. Depuis, la prise de conscience collective dans le domaine écologique, il s'est aperçu que la valorisation des matériaux composites classiques avec leur armature en fibre de verre, d'aramide ou bien de carbone pose de nombreux problèmes à leur fin de vie [33, 65].

Par contre l'utilisation des matières végétales dérivant de sources renouvelable qui a fait partie de beaucoup de travaux de recherches récents, en raison de leur grand potentiel pour remplacer les produits pétrochimiques. En étant considéré «écologiquement vert» les polymères renforcés par les fibres végétales sont devenus alternativement faisables pour remplacer les composites de fibres de verre dans beaucoup d'applications [33, 66].

I.5.2. Paramètres affectant les propriétés des composites à fibres lignocellulosiques

Les performances des matériaux composites à fibres végétales sont très sensibles à différents paramètres notamment: la nature et la quantité des constituants, leur morphologie, le taux de fibres, ainsi que l'orientation préférentielle possible des fibres (rapport longueur sur diamètre) et leur état de dispersion dans la matrice, les interactions fibre-matrice et les interactions fibres-fibres, le comportement rhéologique, en plus de l'humidité et de la température [5, 67, 68].

I.5.2.1. Influence de la nature et la quantité des constituants

L'augmentation du pourcentage de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performances dans certains cas. D'après la littérature, il est assez peu fréquent de trouver des composites fabriqués qui contiennent un pourcentage de fibres supérieur à 50-60%, sans rencontrer de nombreuses difficultés lors du moulage. Plusieurs études ont montré qu'à partir d'un taux de 50% en fibres, le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures. L'augmentation de la proportion de fibres

lignocellulosiques a aussi pour conséquence directe, la multiplication des problèmes liés à l'usage d'un matériau biologique hygrosopique et putrescible [69].

Nekkaa [22] a étudié l'effet de traitement de la fibre genêt d'Espagne (GE) par le N,[3-(-Triméthoxysilyl) propyl]éthylènediamine (Z-6020) et par l'acide stéarique sur le comportement des composites PP/GE à différents taux de fibres. Les résultats ont montré que le traitement par le Z-6020 ou par l'acide stéarique améliore les propriétés mécaniques des composites PP/GE. Cette amélioration est liée directement à la création des liaisons entre les agents de couplage et la matrice. Les études des propriétés rhéologiques montrent que les composites à base des fibres traitées par le Z-6020 à des concentrations élevées présentent des valeurs d'indice de fluidité supérieures à celles des composites à fibres traitées par l'acide stéarique, ce qui confirme que la modification chimique de la surface des fibres par le Z-6020 est plus efficace et améliore mieux la dispersion des fibres dans le polypropylène.

Panaïtescu et col. [70] ont étudié l'effet du taux de la charge sur les propriétés mécaniques du composite PP/fibres de sisal, et ont montré que la résistance à la traction et le module d'élasticité en traction augmentent avec le taux des fibres de sisal. Le module d'élasticité devient double dans le domaine de concentration 0, 5, 10, 15, 20, et 25 %.

I.5.2.2. Influence de la morphologie des fibres

La taille de l'élément renforçant a une influence sur le procédé de fabrication mais aussi sur les propriétés mécaniques du composite. Le facteur de forme (L/D) est le paramètre le plus important. Des études consacrées à la comparaison entre des farines, des particules et des fibres ont montré que pour des facteurs de forme faibles (<10), les renforts se comportent comme des charges, alors que dans le cas contraire, les renforts confèrent des caractéristiques mécaniques améliorées. Des études récentes ont montré une meilleure résistance à la propagation de fissures pour de plus grandes particules et qu'il y a une diminution de la résistance à l'amorçage de fissures [69]. La morphologie des fibres inclut aussi d'autres paramètres que la longueur des fibres, comme leur diamètre, l'épaisseur des cellules et le diamètre des lumens. Ces paramètres varient tous à divers niveaux, en fonction de la nature des fibres. Les fibres de bois sont caractérisées par un rapport L/D élevé, mais sont souvent réduites en farine pour en faire des composites bois/polymère. La réduction de la taille des fibres en farine favorise l'écoulement du mélange bois/polymère et augmente du même coup le retrait au moulage. D'autre part, les traitements de surface des fibres réduisent considérablement le rapport (L/D), mais augmentent considérablement l'adhésion et les propriétés mécaniques [71, 72].

Ashori et Nourbakhsh [73] se sont intéressés à l'étude des effets de la nature du bois et la taille des particules sur les propriétés physiques et mécaniques des composites bois-plastique. Le polypropylène et le polypropylène greffé par l'anhydride maléique ont été utilisés comme matrice polymérique et agent de couplage respectivement. Les résultats ont montré que la contrainte à la rupture et le module augmente avec l'ajout des fibres, mais les composites à fibres longues ont les meilleurs propriétés à cause de leur pouvoir de transmettre les contraintes de la matrice. Ce résultat explique l'importance de la longueur des fibres comme paramètre influençant sur les propriétés des composites polymère/fibres végétales. Les résultats de ce travail ont montré aussi que les matières cellulosiques sous forme de farine ou fibre peuvent être utilisées comme éléments de renforcement dans la matrice polymérique.

I.5.2.3. Effet de l'humidité

Les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres naturelles peuvent être réduites en grand partie dans des conditions humide. C'est une préoccupation profonde car il y a des potentielles d'applications extérieures, où l'absorption d'humidité peut avoir une influence significative sur ces matériaux, les liaisons entre les fibres naturelles (qui contiennent l'hydroxyle) et les matrices relativement hydrophobes de polymère seraient affaiblies avec la prise d'eau élevée. L'interface affaiblie va causer la réduction des propriétés mécaniques des composites. Par conséquent, l'effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques est essentiel pour les applications des composites renforcés par des fibres naturelles. A cet égard, la résistance à l'eau de ces matériaux peut être améliorée par la modification des fibres [71].

Gassan et Bledzki [74] ont étudié l'effet du taux d'humidité sur les propriétés des composites époxyde/fibres de jute traitées par le silane. Les résultats ont montré que l'application de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane comme agent de couplage augmente l'adhésion fibre-matrice car les liaisons silanols et les liaisons d'hydrogène sont formées.

Nekkaa et col. [75] ont étudié l'absorption d'eau dans les composites PP/GE à fibres traitées par le silane Z-6020 et l'acide stéarique. Les résultats ont montré que le taux d'absorption d'eau dépend du temps et du taux de fibres de Genêt d'Espagne dans le matériau composite. Ainsi, les composites PP/GE à un taux de fibres élevées ont le taux d'absorption d'eau le plus élevé. Le taux d'absorption d'eau des matériaux composites PP/GE dépend aussi de la température. L'augmentation de la température, accélère la mobilité des segments ce qui facilite la diffusion de l'eau dans le matériau. D'autre part, les résultats ont montré que le traitement des fibres contribue à une décroissance du taux d'absorption d'eau des composites.

Ceci est dû à une diminution des groupements hydroxyles qui réagissent avec l'agent de couplage. Le taux d'absorption d'eau dans les composites PP/GE suit la loi de Fick (Cas I), ou la valeur de « n » pour presque tous les échantillons est égale à 0,5.

Scida et col. [76] ont étudié l'influence du vieillissement dans l'eau sur les propriétés mécaniques d'éco-composites à base de résine époxyde et de fibres de lin. Deux matériaux ont été étudiés : le premier est un stratifié à fibres quasi-unidirectionnelles et le second est à renfort de type sergé. Les résultats ont montré que le vieillissement change le comportement mécanique des deux matériaux, en provoquant une diminution du module élastique et une augmentation de la déformation lorsque l'eau se diffuse dans le matériau. Ces variations de comportement sont également liées à la nature du renfort puisque les variations constatées sur le composite à renfort sergé sont plus élevées par rapport au composite unidirectionnel.

I.5.2.4. Effets de la dispersion et de l'orientation des fibres

Il est évident que la dispersion du renfort qui conduit à un mélange plus ou moins intime des composants est un paramètre qui influence les propriétés physico-mécaniques du matériau composite. Cependant, les dimensions ne sont pas les seuls paramètres qui diffèrent, en effet, ceux-ci induisent l'orientation de ces fibres dans le polymère. La dispersion du renfort conduit à un mélange plus ou moins homogène des composants, ce paramètre influence les propriétés. En effet, les fibres ont tendance à se regrouper et à s'agglomérer ce qui crée des hétérogénéités. L'orientation des fibres génère une anisotropie, qui détermine des « axes forts » pour le polymère, selon lesquelles les fibres seront sollicitées longitudinalement (direction la plus résistante de la fibre) [69].

Raj et col. [77] ont étudié l'influence du traitement de la surface du renfort fibreux par l'acide stéarique et l'huile minérale (agent mouillant) et d'agent de couplage (éthylène maléique) sur les propriétés des composites polypropylène/fibres cellulosiques. La résistance à la traction et le module des composites ont augmenté avec le taux de fibres, lorsque l'acide stéarique et l'huile minérale sont utilisés à une concentration de 1% (en masse) durant la transformation. L'acide stéarique a montré une meilleure amélioration de la dispersion des fibres dans les composites comparé à l'huile minérale.

I.5.2.5. Effet du comportement rhéologique

Le comportement rhéologique est également important pour sélectionner le procédé optimal pour la préparation des matériaux composites. Plusieurs travaux de recherche ont étudié les effets des paramètres opératoires, tels que le temps de malaxage et les profils de température, sur les caractéristiques des composites obtenues. D'autres études sur le

comportement rhéologique des composites à fibres naturelles ont également été rapportées. En général, les composites à fibres naturelles présentent un comportement pseudoplastique, manifestant des propriétés non newtoniennes supérieures par rapport aux matrices pures. L'augmentation globale de la viscosité et du comportement non newtonien peut être expliquée en fonction de l'entrave des écoulements générée par les fibres elles-mêmes. De toute évidence, la typologie d'écoulement influence la mastication de la fibre pendant le malaxage [5].

I.5.2.6. Effet des modalités de solidification

La modalité de solidification après le malaxage des composites est un autre facteur qui peut influencer les propriétés finales. En particulier, l'étude de la cinétique de cristallisation des composites en fonction des conditions opératoires fournit des informations utiles pour l'analyse et la conception des procédés opératoire. Il existe plusieurs études dans la littérature sur cet effet. En général, l'effet accélérant des renforts naturels sur la cinétique de cristallisation est évident en raison de l'effet de nucléation hétérogène des fibres naturelles [5]. Les propriétés thermiques des composites PP/fibres de cellulose ont été étudiées par **Amash** et col. [78] où deux types de fibres de cellulose et un compatibilisant le polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-AM) ont été utilisés. Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) ont montré une augmentation de la température de cristallisation et du taux de cristallinité des composites. Ceci est attribué aux effets de nucléation des fibres, ce qui entraîne la formation de zones trans-cristallines.

I.5.2.7. Effet des procédés de mise en œuvre des composites à fibres lignocellulosiques

Les procédés utilisés pour fabriquer des matériaux composites à charges végétales sont multiples. Mais les principaux procédés utilisés jusqu'à présent sont, l'extrusion, compoundage et la pultrusion pour fabriquer divers produits.

I.5.2.7.1. Extrusion

Dans le cas d'une production par extrusion, les produits, initialement sous forme de poudre, flocons, paillettes, granulés, fibres, ... sont préchauffés avant d'être introduits en amont d'une vis extrudeuse qui permet de disperser la charge dans la matrice et d'effectuer ainsi un mélange intime entre les constituants. Cette méthode nécessite une compatibilité thermique entre les produits. En outre, les contraintes de cisaillement doivent être choisies pour disperser parfaitement la charge dans la matrice et éviter les points de concentration de charge résultant de l'agglomération de celle-ci. Enfin, se pose également le problème de compatibilité d'interface entre les constituants. Pour pallier ce problème, des agents de

couplage peuvent être introduits dans le mélange afin de modifier la surface des charges et améliorer l'adhésion à l'interface matrice – charge [30].

I.5.2.7.2. Le compoundage

Le compoundage est un procédé se comparant à l'extrusion double-vis. Toutefois, le but du compoundage est de produire les granules de polymère qui serviront à alimenter la presse à injection et les extrudeuses. Cette opération consiste à mélanger les plastiques vierges, les additifs, les fibres de renfort et les lubrifiants à de très grandes vitesses, de manière à produire un mélange homogène. L'extrudât est généralement sous forme de granulés de diamètre moyen entre 2 et 5 mm. Certains industriels utilisent le compoundage pour fabriquer directement des produits de consommation finaux de conception simple. Dans le cas de composite bois polymères, des agents antiadhésifs peuvent être ajoutés aux fibres pour réduire leur agglomération et faciliter leur mélange dans la matrice polymérique [71].

I.5.2.7.3 . Pultrusion

La pultrusion est le procédé unique qui convertit une autre matière première directement dans les produits finis, en permanence et automatiquement, en utilisant la plupart des thermodurcissables ou des thermoplastiques. Les renforts (mats ou tissus en bandes) passent dans un bain de résine imprégnés. Ils traversent ensuite une filière chauffée pour mettre la forme désirée; dans laquelle s'effectue le durcissement de la résine [79].

I.5.3. Applications des matériaux composites à fibres lignocellulosiques

Grace à leurs propriétés mécaniques et légèretés, l'utilisation des fibres végétales dans les matériaux composites est de plus en plus courante. Les résultats actuels de la recherche montrent que, dans certaines applications, les fibres naturelles démontrent une performance compétitive pour les fibres de verre et sont utilisées commercialement dans des biocomposites en combinaison avec du polypropylène pour diverses applications, notamment dans le secteur de l'automobile, des structures de construction et le bâtiment [32, 34, 80, 81], l'emballage [32], matériaux aérospatiales, transport, sport et loisirs [32, 35]. Au fur et à mesure que les problèmes environnementaux deviennent plus stricts, les chercheurs pensent que les fibres naturelles sont susceptibles à devenir les composantes majeures des voitures à travers le monde. Pour réduire le poids du véhicule, les fabricants s'éloignent de l'acier vers l'aluminium, les plastiques et les composites. Les experts prévoient que dans un proche avenir, les polymères et les composites à base des polymères comprendront environ 15% du poids total de la voiture [80, 82].

Pour les applications automobiles, l'utilisation de biocomposites dans la fabrication de pièces intérieures en automobiles avec des fibres naturelles-polypropylène et des pièces extérieures à partir des composites à base de résine de polyester et de fibres naturelles a été rapportée. Il est estimé qu'environ 75 % de la consommation d'énergie d'un véhicule est directement liée aux facteurs associés au poids du véhicule, ce qui entraîne un besoin critique de produire des véhicules légers sûrs et rentables. D'autre part, les fibres naturelles possèdent une excellente efficacité d'absorption du son et présentent d'excellentes caractéristiques de gestion de l'énergie. Dans les pièces automobiles, par rapport aux composites à fibre de verre, les composites fabriqués à base de fibres naturelles réduisent la masse du composant et réduisent l'énergie nécessaire à la production de 80 %. Une étude récente a démontré comment le poids des matériaux peut être abaissé en passant de l'acier au plastique renforcé par des fibres [32, 68].

I.5.3.1. En automobile

L'histoire a connu de nombreuses tentatives pour incorporer des fibres naturelles dans les composants automobiles :

- Daimler-Benz explore l'idée de remplacer les fibres de verre par des fibres naturelles dans les composants automobiles depuis 1991.
- Mercedes a utilisé des panneaux de portes en jute dans ses véhicules de classe E en 1996.
- En septembre 2000, DaimlerChrysler a commencé à utiliser des fibres naturelles (sisal) pour la production de ses véhicules en Afrique du Sud [32].

Un véhicule peut contenir plusieurs kilos de chanvre, de lin, voire de sisal ou d'abaca, et qui réunit des besoins de produits intérieurs plus légers (les composites thermoplastiques/fibres végétales, plus légers de 20 à 30 % que les fibres de verre, permettent de réduire le poids des véhicules, et peut ainsi améliorer l'efficacité énergétique), de haute performance et de faible coût,... [83].

- **Volkswagen** : panneaux de portières, dossiers de siège, panneau de finition du couvercle du coffre, garnitures de coffre dans les modèles : Golf, Passat, Bora [32, 33].
- **Mercedes-Benz**, associé à Bayer, utilisait des composites renforcés par des fibres de lin et de sisal pour les garnitures intérieures des portières de la Mercedes classe S [84].
- Les constructeurs français présentent également de belles avancées, comme la tablette arrière de la **Mégane**, les panneaux de portes de la **406**, l'habillage du coffre de la Xantia... La plupart de ces produits sont réalisés par thermoformage de mélanges

intimes fibres de PP/Mat de fibres naturelles (lin, chanvre, jute...) ou par compression de résines phénoliques ou polyuréthane/mat de fibres naturelles [84].

- **Peugeot 207** : le rétroviseur de cette voiture contenant 30 % de fibres de chanvre [85].
- **Mitsubishi** annonce récemment le lancement de pièces intérieures automobiles en polybutylène renforcées par fibres de Bambou.
- **Mazda** a développé avec différentes universités un bioplastique composé de 88 % de poly (acide lactique) PLA issu de maïs et de 12 % issu de ressource fossile [50].

I.5.3.2. En construction

Profilés de portes et de fenêtres, planchés, clôtures, bardages, panneaux décoratifs, etc. [19, 86]. Les fibres végétales sont utilisées aussi comme renfort de matériaux d'infrastructure, notamment d'isolation phoniques, trottoirs, digues de produits en ciment [19, 33].

I.5.3.3. Autres applications

La diversité de propriétés des matériaux à fibres végétales promet une large gamme d'applications dans différents secteurs tels que: **l'emballage** (palettes, boîtes,...) **et la décoration**. Avec les dernières avancées en matière de moulage par injection et d'impression 3D, les biocomposites présentent un grand intérêt pour une multitude d'applications et offrent de nouvelles opportunités. Par exemple, les meubles et les biens de consommation ont commencé à offrir plusieurs options pour la différenciation des produits. De plus en plus d'entreprises utilisent des granulés de composites à fibres naturelles comme des instruments, des boîtiers électroniques, des meubles, des tables, des jouets, des peignes ou des plateaux ainsi que des articles imprimés en 3D [87, 88].

I.6. Adhésion fibre-matrice polymériques

Les phénomènes d'adhésion aux interfaces fibre-matrice jouent un rôle essentiel sur les propriétés des matériaux composites. De telles interfaces sont le siège de phénomènes physico-chimiques complexes dus aux interactions moléculaire entre deux matériaux de nature et de propriétés différentes, pouvant conduire à la formation de véritable interphase aux propriétés intrinsèques [89].

Si une force est exercée, les contraintes ne sont pas appliquées directement aux fibres mais à la matrice. Pour avoir des composites avec d'excellentes propriétés mécaniques, la contrainte doit être transférée de la matrice aux fibres. Ceci, nécessite une bonne interaction et adhésion entre les fibres et la matrice [22]. Donc, la cohésion entre les fibres et la matrice polymérique demeure un des verrous technologiques du développement de ces matériaux. En

effet, la cellulose, principal constituant des fibres végétales, est généralement pas ou peu compatible avec les matrices thermoplastiques. En outre, de nombreuses études ont donc porté sur l'amélioration de l'adhésion fibre-polymère dans les composites renforcés par des fibres naturelles, notamment par le biais de traitements physiques ou chimiques des fibres [43, 90]. Des approches telles que le traitement alcalin, l'acétylation, la benzylation, l'utilisation d'agents de couplage (le silane, le peroxyde, l'anhydride maléique), le permanganate et le traitement par isocyanate ont été considérés [81, 91, 92]. D'autre part, un autre facteur tel que la surface spécifique a un effet important sur l'adhésion interfaciale, l'utilisation des petites particules telles que les farines naturelles augmente la surface spécifique (bonne dispersion) et améliore l'adhésion entre le polymère et la fibre [81].

I.6.1. Amélioration de la compatibilité

La qualité de l'interface fibre-matrice est importante pour l'utilisation des fibres végétales comme renfort pour les polymères. Elle joue un rôle déterminant sur les propriétés finales des matériaux composites. Un autre problème connu pour les composites renforcés par les fibres végétales est la faible qualité de l'interface entre les fibres lignocellulosiques, qui sont fortement hydrophiles, et la matrice polymérique, qui est relativement hydrophobe [30, 93]. Afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques et d'aider à la mise en forme des composites à base de fibres végétales, il est donc très souvent nécessaire de modifier la surface des fibres pour optimiser cette interface. Les méthodes de modifications (traitements) sont différemment efficaces en ce qui concerne l'adhésion entre la matrice et les fibres, divers traitements ont été développés pour modifier (améliorer) l'adhésion et la dispersion des fibres dans la matrice polymérique [94, 95]. Les diverses techniques de modification utilisées peuvent être divisées en trois catégories: les méthodes de modification physiques, physico-chimiques et les méthodes chimiques [96].

Ces modifications ont pour objectif de:

- Créer des liaisons fortes entre la fibre et la matrice;
- Abaisser le caractère hydrophile des fibres végétales.

I.6.1.1. Méthodes de modification par voie physique

L'étirage, le calandrage, les traitements thermiques comme tout traitement physique de surface ont la particularité de ne pas modifier la composition chimique de la fibre cellulosique. Ces modifications ne sont pas les plus utilisées pour le traitement de surface des fibres cellulosiques mais ont fait l'objet de plusieurs études. L'une d'entre elles semble attirer l'attention de plusieurs auteurs. Elle est appliquée sur des fibres lignocellulosiques et consiste

simplement à les traiter par des extractions au Soxhlet avec des solvants comme l'acétone, le toluène, les éthers ou même avec de l'eau chaude [97].

Ces méthodes sont utilisées surtout pour purifier les fibres lignocellulosiques c'est à dire enlever les fragments de lignine et les impuretés restantes de sa surface. Il existe une technique utilisée très récemment et qui consiste à envelopper la fibre par une couche très mince de polymère et de les mettre en suspension dans une solution d'eau et de surfactants cationiques pour générer des radicaux libres. En ajoutant un monomère, une nouvelle couche peut se former par l'intermédiaire des radicaux libres [98].

I.6.1.2. Les modifications physico-chimiques

L'intérêt de ces modifications est la purification des fibres cellulosiques, l'oxydation et l'activation des sites à leur surface. Le traitement corona, les décharges diélectriques et plasma sont parmi les plus connus. Ces modifications physico-chimiques font l'objet de plusieurs études [99].

I.6.1.2.1. Le traitement par décharges électriques

Les traitements par décharges électriques sont très efficaces sur les polymères non actifs comme les polyoléfines. Ils ont été essayés avec succès pour la modification des fibres cellulosiques dans les composites polymère-bois, mais ils représentent une solution coûteuse [100].

Gassan et Gutowski [101] ont étudiés l'effet du traitement par décharge électrique et lumière ultraviolette (UV) sur les propriétés des composites époxyde/fibres de jute. Les résultats ont montré que les fibres traitées par corona augmentent légèrement l'énergie libre de surface des constituants polaires avec l'augmentation de l'énergie de traitement, ceci est dû à la difficulté du traitement avec corona. Pour améliorer les propriétés mécaniques des composites époxyde/fibres de jute, un compromis doit être obtenu entre l'augmentation de la polarité de la surface des fibres et la diminution de leur rigidité causée par une oxydation excessive de la surface des fibres lors du traitement (corona, UV). Aux conditions de traitement optimales, une augmentation de 30 % est obtenue pour la contrainte en flexion des composites.

I.6.1.2.2. Le traitement corona

Le traitement corona est défini comme une décharge lumineuse et sonore générée par l'application d'une haute tension entre deux électrodes séparées par une faible distance. Il est caractérisé par une émission de lumière violette qui peut être vue dans un environnement sombre. La partie sonore de l'effet corona est généralement un bruit crépitant faible qui augmente avec la différence de potentiel appliquée entre les électrodes. Celles-ci peuvent être

de différentes géométries. De l'ozone, des électrons libres, des radicaux libres sont produits (en fonction de la nature du gaz) dans la zone de décharge et toutes ces espèces sont potentiellement disponibles pour des réactions physiques ou chimiques. Le support à traiter est positionné entre les électrodes et ses particules en surface sont activées par les espèces présentes dans la cellule du traitement. Ce traitement se traduit aussi par une augmentation de l'énergie de surface du matériau d'où sa modification physique et chimique. Plusieurs types de matériaux peuvent être traités, par exemple les papiers et cartons, les polymères, l'aluminium, ainsi que les textiles [51].

Foerch et col. [52] ont étudié l'effet d'une post-décharge O_2 sur le polyéthylène (PE). Après 1 seconde de traitement à une puissance de 45 Watts, 30 % d'oxygène est greffé à la surface du PE. Des traitements plus longs ne permettent pas d'améliorer ce résultat. Dans ce cas-ci, l'identification des espèces greffées est beaucoup plus simple que dans le cas de traitement par plasma azote. En effet, seul de l'oxygène est greffé à la surface de l'échantillon. Les types de groupements greffés à la surface sont: des hydroxyles (R-OH), des éthers (R-O-R), des carbonyles (C=O) et des esters (O=C-OR). Les traitements oxygène sont plus rapides que les traitements azote pour modifier les surfaces du polyfluorure de vinylidène (PVDF). Dans le cas du traitement N_2 , c'est après 5 secondes de traitement que la quantité d'azote maximale a été greffée. Dans le cas des plasmas O_2 , la valeur maximale d'oxygène greffé est atteinte après seulement 1 seconde.

1.6.1.2.3. Le plasma froid

Le plasma est une phase distincte de la matière solide, liquide et gaz. Dans un plasma, à l'échelle macroscopique, un équilibre entre la densité des particules négatives et positives est établi. Comme les particules dans le plasma sont chargées électriquement, il est souvent décrit comme un gaz ionisé. La décharge électrique est la plus simple et commune façon de produire du plasma pendant une longue période. Le plasma, comme le corona, est généralement associé à un phénomène thermique. Un plasma froid est généralement un plasma dans lequel le degré d'ionisation est faible, bien que la température des électrons soit 10 à 100 fois plus élevée que la température du gaz. Le plasma n'est pas chaud en raison des très faibles densités et capacité calorifique des électrons. Ainsi le plasma froid peut être utilisé pour le traitement de surface de polymères et de fibres.

Cette technique consiste à placer un matériau dans une enceinte vide. Une décharge de gaz ionisé est appliquée et entretenue à l'aide d'un générateur de haute fréquence, à l'intérieur de l'enceinte. Un agrégat d'ions, de radicaux, d'électrons et de 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 de groupements chimiques fonctionnels dépendant de la nature de la phase gazeuse utilisée. On parle alors d'activation ou de fonctionnalisation de surface [94].

Oraji [102], a étudié l'effet de traitement plasma sur les fibres de lin, il a montré que ce traitement a exposé une capacité significative dans le changement des caractéristiques superficielles de fibres de lin. Les résultats de la microscopie électronique à balayage ont montré que le traitement plasma a modifié la surface de fibre bientôt (en 15 minutes) que le traitement chimique (4 heures). La modification chimique a enlevé des matières non celluloses des craquements et le présent de fosses sur la surface de fibre. Tandis que, la modification plasma a affecté la surface de fibre dans une façon différente surtout comme la gravure de plasma et la séparation de couches minces de la surface de fibre. Les résultats de diffraction des rayons x (DRX) ont montré que la structure des fibres traitées par plasma a été significativement changée (par exemple la cristallinité) en comparaison à des fibres traitées chimiquement. Autrement dit, le processus de modification plasma semble être achevé dans environ 15 minutes tandis que dans le traitement chimique beaucoup d'étapes comme le lavage et le séchage sont impliquées après le traitement chimique consommant un grand temps et une énergie.

I.6.1.3. Les méthodes chimiques

La modification de la surface par des méthodes chimiques a pour objectif de rendre compatibles deux matériaux. Parmi ces méthodes, on retrouve principalement, les réactions de couplage chimique (réactions de copolymérisation et/ou greffage de chaînes de polymères linéaires ou de molécules organiques simples) et les réactions d'oxydation [70].

Les méthodes chimiques visent d'abord à dissoudre et éliminer les constituants amorphes de lamelle moyenne qui assure la jonction entre deux cellules adjacentes (lignines, hémicelluloses, pectines...); un deuxième effet recherché est la dissolution des lignines qui peuvent incruster les parois, de manière à obtenir des fibres celluloses de haute qualité et qui renferment peu ou pas d'autre constituants pariétaux.

I.6.1.3.1. La mercerisation

La mercerisation est un procédé chimique inventé par John Mercer en 1844 et qui consiste à traiter une étoffe de coton (cellulose) afin d'améliorer les caractéristiques physico-chimiques des fibres, comme de leur donner un aspect lustré [103]. Le traitement à la soude

ou mercerisage est l'un des traitements les plus utilisés avec les fibres naturelles lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les thermoplastiques et les thermodurcissables [104].

La définition standard du mercerisage (proposée par la norme ASTM D 1965) est la suivante: procédé qui consiste à soumettre une fibre végétale à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important résultant en des changements dans la structure fine, la dimension, la morphologie et les propriétés mécaniques [94].

a) Principe de la mercerisation

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. La soude est le réactif chimique le plus utilisé pour un blanchiment ou un lavage de la surface des fibres. Pour modifier l'état de surface, un traitement dans la soude à faible concentration (0,1 N) suffit. Cependant, pour éliminer les lignines, une concentration plus importante est nécessaire pour les ioniser et les solubiliser. D'après **Mwaikambo** et **Ansell** [105], des concentrations trop importantes en soude (4 N) réduisent la tenue thermique de la cellulose; celle-ci risque de se dégrader pendant la mise en œuvre. L'une des réactions chimiques qui a lieu pendant le traitement alcalin est la solubilisation des lignines qui peut être représentée par la réaction globale d'ionisation (**Figure I.14**) [43].

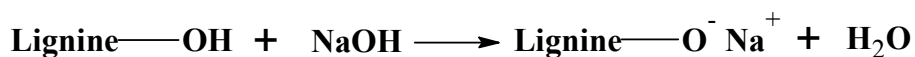


Figure I.14. Solubilisation des lignines [43].

b) Mécanisme de la mercerisation

En 1990, d'après une analyse de la diffraction des rayons X, s'est révélé que NaOH pénètre dans les chaînes de cellulose induisant le gonflement des fibres. Ainsi, il y a une taille optimale d'hydroxyde de sodium au cours de laquelle il peut pénétrer dans les fibres de cellulose. Cette hypothèse a été mentionnée par **Yamashiki** et col. [106]. Néanmoins, selon eux, Na^+ ne joue pas un rôle important dans la dissolution de la cellulose. Le paramètre principal est d'avoir une structure spécifique de l'hydroxyde alcalin, qui est formé à 9 % NaOH. Les ions Na^+ et OH^- , entourées de leurs cages de solvation, peuvent briser des liaisons hydrogène l'intra et intermoléculaires dans la structure solide de la cellulose. Les hydroxydes de sodium interagissent avec les chaînes de cellulose et donnent des divers composés de Na-cellulose selon les conditions expérimentales. Si l'hydroxyde de sodium est alors retiré du mélange, la cellulose alcaline se transforme en cellulose II. La transformation

irréversible de la cellulose I, avec une structure parallèle cristalline, à la cellulose II, avec une structure cristalline antiparallèle, à la température ambiante est nommée mercerisation. **Okano et Sarko [107, 108]** et **Nishimura et Sarko [109, 110]** ont étudié en détail le mécanisme et les changements moléculaires de cette transformation et ont mentionné que le complexe Na-cellulose I est le premier élément intermédiaire. Ce complexe a une structure antiparallèle, très similaire, la conformation de la chaîne, à la structure de cellulose II. Un mécanisme proposé de mercerisage est présenté sur la **Figure I.15**.

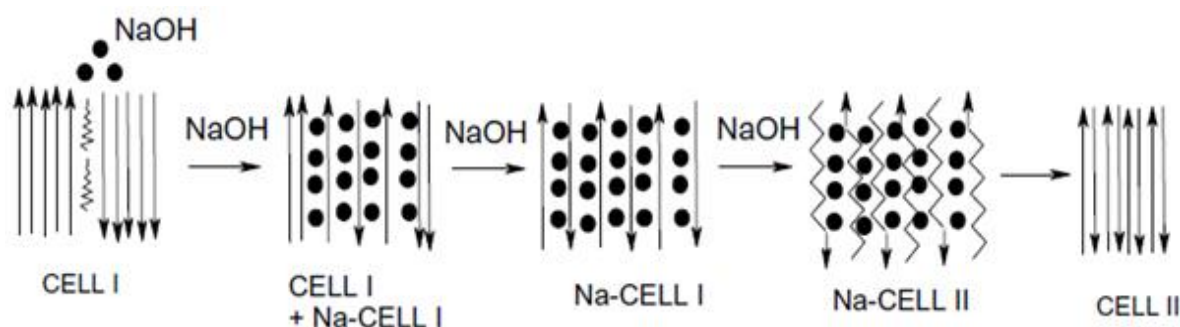


Figure I.15. Mécanisme de mercerisation [111].

c) Conséquences du traitement alcalin

Le processus de traitement alcalin est largement utilisé pour modifier de nombreux types de fibres cellulosiques. C'est un traitement de surface bien connu pour les fibres utilisant une solution alcaline, avant la formation du composite. La plupart des composants non cellulosiques (les constituants pariétaux tels que lignines, pectines, substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire de la fibre) et une partie de la cellulose amorphe peuvent être éliminée par le traitement alcalin [61, 112]. Ce traitement favorise la formation de fibrilles et donne une surface rugueuse à la fibre.

Prasad et col. [113] ont montré, que le traitement alcalin de fibres de jute conduit à une élimination des lignines et des hémicelluloses, ce qui affecte le comportement mécanique en traction des fibres. En effet, lors de l'élimination de la lignine, la lamelle moyenne devient plus plastique. Une modification du taux de cristallinité peut également se produire lors du traitement alcalin. L'élimination des ciments pariétaux conduit à un meilleur arrangement des chaînes de cellulose. La soude entraîne un changement de la structure fine de la cellulose native I en cellulose II, selon un procédé de mercerisation. En général, elle augmente la proportion de zones amorphes. Ce traitement augmente la résistance de la fibre au niveau des zones faibles et l'accessibilité aux produits chimiques [43].

Tri et Villoutreix [114] ont étudié le rôle du processus de traitement de surface sur les propriétés mécaniques du composite PP/fibres de bambou. Les résultats de ces travaux ont

montré que la concentration en NaOH a une influence sur le pourcentage de perte en masse des fibres de bambou pendant 24 heures à la température ambiante. Ils indiquent que le pourcentage des composants extraits dépend fortement de la concentration en NaOH, plus on augmente la concentration en NaOH, plus le pourcentage des composants extraits est important. Ces derniers augmentent de 7,5 % à 11,5 % lorsque la concentration en NaOH passe de 0,05 M à 0,5 M avant de se stabiliser pour une concentration supérieure à 0,5 M. Egalement, le temps de traitement d'une solution alcaline a un effet sur le pourcentage de perte en masse de fibres de bambou. Ils ont constaté que l'évolution du pourcentage de perte en masse est progressivement importante au cours des 12 premières heures de traitement puis elle commence à se stabiliser après une durée de traitement de 24 heures. Ces résultats ont indiqué que le temps de traitement de 24 heures n'est pas forcément optimisé. D'autres études ont montré que le traitement alcalin modifie le caractère hydrophilique des fibres [10, 114, 115].

Ikhlef et col. [10] se sont intéressées à la caractérisation des composites polyéthylènes base densité/farine du Genêt d'Espagne. La farine GE a été traitée avec une solution d'hydroxyde de sodium (1,25 N) à différents temps et à différentes températures. L'évolution du pourcentage de perte en masse est progressivement importante au cours des 48 premières heures de traitement, puis elle commence à se stabiliser après une durée de traitement de 48 heures. L'étude des propriétés mécaniques (traction) a montré que la contrainte et l'allongement à la rupture des composites diminuent avec l'augmentation du taux de farine. Mais il y a une certaine amélioration de ces derniers par le traitement. Le module d'élasticité croît progressivement. L'augmentation de la température de traitement a provoqué une diminution des propriétés en traction.

Barreto et col. [116] se sont intéressés à l'étude de l'effet du traitement par NaOH à différentes concentrations 5 % et 10 % massique des fibres de sisal sur les propriétés des composites à matrice phénolique renforcée par de fibres de sisal. Les résultats trouvés ont montré que le traitement a amélioré la stabilité thermique du processus de perte de masse; pour le sisal traitée par 5 % de NaOH est approximativement de 12 °C et pour le sisal traitée par 10 % de NaOH est de 18 °C comparable aux fibres de sisal non traitée. Il a aussi été observé une variation de 15 °C en comparant les composites renforcés par les fibres de sisal non traitées avec les composites renforcés par les fibres de sisal traitées par 10 % de NaOH.

D'après **Dominkovics** et col. [117], la surface de la farine de bois utilisée comme renfort dans le composite PP/farine de bois a été modifiée par une solution de NaOH avec une concentration de 20 % (en masse) à 105 °C. Différents temps de traitement ont été réalisés

(entre 5 et 360 minutes). Les résultats ont montré que l'augmentation du temps de traitement n'a pas influencé sur les propriétés mécaniques des composites. Une diminution considérable d'absorption d'eau due à la réduction de la tension superficielle, qui a été attribuée aux changements significatifs de toutes les interactions entre la farine de bois et la matrice polymérique.

I.6.1.3.2. Traitement au silane

Les traitements au silane sont couramment utilisés non seulement pour la modification des fibres de cellulose, mais aussi pour d'autres matériaux. Les silanes de formule générale $R-Si(OR')_3$, sont des agents de couplage organiques-inorganiques qui donnent de bonnes performances et sont utilisés dans les matériaux composites à base de fibres cellulosiques. L'attachement du silane aux groupes hydroxyles de la cellulose ou de la lignine est effectué directement aux groupes alkoxy ($-OR'$) attachés au silicium ou par son produit hydrolysé (silanol) par des liaisons hydrogène ou par des liaisons d'éthers [118, 119]. Un exemple de modification chimique est la réaction des fibres de cellulose avec le silane. Lorsque les fibres naturelles sont immergées dans une solution de silane hydrolysé, les groupes réactifs de silanol ont une forte affinité l'un de l'autre, formant des liaisons $-Si-O-Si-$ et également pour les sites hydroxyles de fibres via des liaisons hydrogène (Figure I.16) [39, 72].

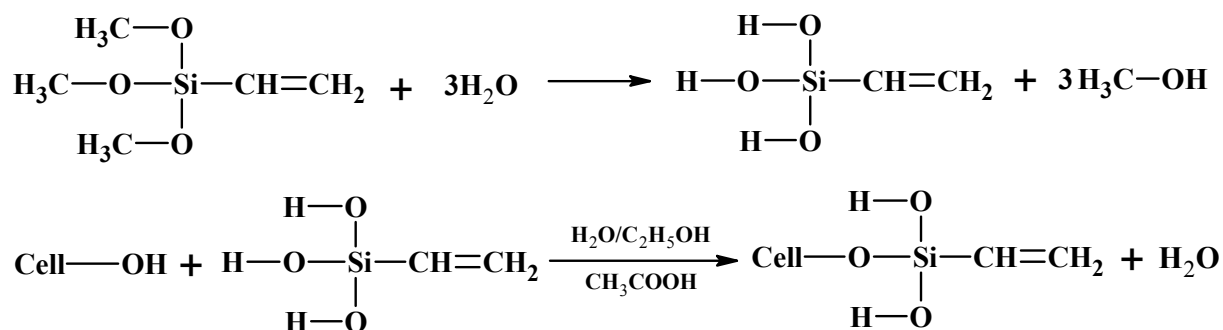


Figure I.16. Mécanisme de réaction du vinyle triméthoxysilane (VTMS) avec la fibre de cellulose [39].

Certains travaux de recherche ont montré que l'usage des silanes est efficace pour améliorer l'adhésion interfaciale entre la matrice et la fibre. **Nekkaa** et col. [59] ont montré que l'utilisation du silane Z-6020 pour la modification des fibres GE a amélioré les propriétés mécaniques dynamiques des composites PP/GE. En outre, les résultats de l'absorption d'eau ont montré que le traitement par le silane a réduit la capacité d'absorption d'eau par rapport aux composites contenant des fibres non traitées [120].

Abdelmouleh et col. [121], ont travaillé sur la modification chimique de la surface des fibres cellulosiques avec les organofonctionnels dans un milieu liquide (éthanol/eau), suivi par un

traitement à chaud. Les fibres modifiées ont été caractérisées par la spectroscopie infrarouge (IRTF) et par la mesure de l'angle de contact. La présence des liaisons Si–O–Cellulose et Si–O–Si sur la surface des fibres cellulosiques confirme que le silane adhère efficacement à la surface des fibres cellulosiques par condensation avec les groupes hydroxyles de la cellulose et la condensation entre les groupes silanols. Les résultats de mesure de l'angle de contact ont montré que le caractère hydrophile des fibres cellulosiques a diminué après le traitement par silane.

Demir et col. [122], ont étudié l'effet de traitement de surface par les agents de couplage 3-(triméthoxysilyl)-1-propanethiol et (3-aminopropyl)-triéthoxysilane sur les propriétés mécaniques, morphologiques et l'absorption d'eau de composite PP/fibres de luffa. Les résultats mécaniques ont montré que le traitement de la fibre a augmenté la déformation à la rupture ainsi que le module d'élasticité des composites. Le composite à base de fibre traitée par le 3-(triméthoxysilyl)-1-propanethiol exhibe des propriétés mécaniques meilleurs par rapport au composite à base de fibre de luffa traitée par le (3-aminopropyl)-triéthoxysilane. Aussi, le traitement par le silane des fibres de luffa a diminué la capacité de l'absorption de l'eau de composite PP/fibres de luffa à cause de bonne adhésion interfaciale.

Le comportement thermique des composites polypropylène/fibres de jute a été étudié par **Doan** et col. [58] en fonction du taux de fibres, et avec ou sans modificateur de la matrice (polypropylène greffé à l'anhydride maléique: PP-g-AM). L'utilisation de 2 % (en masse) de PP-g-AM a amélioré la résistance thermique des composites PP/jute. Les composites modifiés ont une température de dégradation supérieure à environ 10 °C à celle des composites non modifiés. Cet effet peut être dû à une interaction plus forte entre la fibre et la matrice causée par la formation de la liaison covalente à l'interface.

Nachtigall et col. [30] ont évalué la possibilité d'utiliser du polypropylène fonctionnalisé avec du vinyltriéthoxysilane comme agent de couplage pour les composites polypropylène/farine de bois. Les résultats ont indiqué que l'utilisation du silane a augmenté l'adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice. D'autres auteurs ont montré également que le traitement des fibres et en particulier, le traitement alcalin ou par le silane ont amélioré la stabilité thermique des composites [56, 123].

I.6.1.3.3. Acétylation

L'acétylation est une méthode plutôt attrayante pour modifier la surface des fibres naturelles et la rendre plus hydrophobe (permet de stabiliser les parois des cellules contre l'humidité, d'améliorer la stabilité dimensionnelle et d'introduire la plastification des

fibres cellulosiques par estérification). Elle a été utilisée pour réduire le gonflement du bois dans l'eau et a été étudiée plus que toute autre réaction chimique des matériaux lignocellulosiques. Le principe de la méthode est de faire réagir les groupes hydroxyles (-OH) de la fibre avec les groupements acétyls (CH₃CO-), et donc de rendre ainsi la surface de la fibre plus hydrophobe. Les groupes hydroxyles qui réagissent sont ceux des constituants mineurs de la fibre, c'est-à-dire la lignine et les hémicelluloses, et ceux de la cellulose amorphe. Les groupes hydroxyles des régions cristallines de la fibre sont étroitement compactés grâce à des liaisons intermoléculaires fortes, et sont inaccessibles aux réactifs chimiques [28, 94].

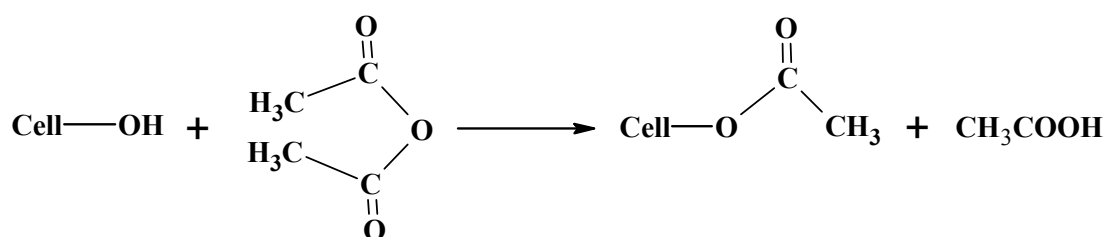


Figure I.17. Mécanisme de réaction d'acétylation [94].

Rana et col. [124], ont étudié les propriétés thermiques des fibres de jute acétylées. Les courbes d'analyse thermogravimétrique des fibres de jute acétylées ont montré que la décomposition de l'hémicellulose a disparu, et que la perte de poids associée à l'étape principale de dégradation (373 °C) a augmenté. La température de décomposition principale a augmenté de 363 à 373 °C, indiquant que la stabilité thermique des fibres de jute acétylé est supérieure à celle des fibres non traitées. Les mêmes conclusions ont été faites par **Albano** et col. [125], lors de l'étude de l'acétylation des fibres de sisal.

Bibliographie

- [1] M. ASIM, K. ABDAN, M. JAWAID, M. NASIR, Z. DASHTIZADEH, M. R. ISHAK et M. ENAMUL HOQUE, « **A review on Pineapple Leaves fibre and its composites** ». International Journal of Polymer Science, (2015), Vol. 2015, pp. 1-16.
- [2] Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés (CARMA), « **Glossaire des matériaux composites renforcés de fibres d'origine renouvelable** ». (2006). Disponible sur : http://www.materiatech-carma.net/html/glossaire_composite_biodeg_carma2. Consulté le : 23/03/2015.

- [3] I. S. AJI, S. M. SAPUAN, E. S. ZAINUDIN et K. ABDAN, « **Kenaf fibres as reinforcement for polymeric composites: A review** ». International Journal of Mechanical and Materials Engineering, (2009), Vol. 4, N° 3, pp. 239-248.
- [4] Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), « **Etude du marché des nouvelles utilisations des fibres végétales** ». Paris, (2005). Disponible sur : <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=29729&p1=02&p2=08&ref=17597>. Consulté le: 29/05/2015.
- [5] D. PUGLIA, J. BIAGIOTTI et J. M. KENNY, « **A review on natural fibre-Based composites– Part II: Application of natural reinforcements in composite materials for automotive industry** ». Journal of Natural Fibers, (2004), Vol. 1, N° 3, pp. 23-65.
- [6] C. MAGNIONT, « **Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un écomatériau de construction à base d'agroressources** ». Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2010), 343p.
- [7] « **Genêt d'Espagne** ». Disponible sur : http://nature.jardin.free.fr/arbuste/ft_spartium.html. Consulté le: 23/03/2015.
- [8] « **Le Genêt d'Espagne** ». Disponible sur: http://www.risque-incendie.com/syco/arbustes/fiches_arbustes/genet. Consulté le : 26/03/2015.
- [9] **Genêt d'Espagne**, Disponible sur : <http://www.visoflora.com/images/original/fleur-de-genet-visoflora-10598.jpg>. Consulté le: 29/05/2015.
- [10] S. IKHLEF, S. NEKKAA, M. GUESSOUM et N. HADDAOUI, «Effects of alkaline treatment on the mechanical and rheological properties of Low-Density Polyethylene/Spartium junceum flour composites» International Scholarly Research Network: Polymer Science, (2012), Vol. 2012, pp. 1-7.
- [11] A. BISMARCK, S. MISHRA et T. LAMPKE, « **Plant fibers as reinforcement for green composites** ». In: A. K. MOHANTY, M. MISRA et L. T. DRZAL, « **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites** ». Taylor & Francis Group, LLC, New York, USA, (2005), pp. 51-121.
- [12] « **Nature de noix coco** ». Disponible sur: <http://www.google.dz/search?q=coco&hl=fr&gbv=2&tbm=isch&ei=vJPET760Iaan0AXPu3CCg&start=20&sa=N>. Consulté le: 29/05/2015.
- [13] B. KHENNAOUI, « **Etude, synthèse et obtention de matériaux composites à partir de cellulose de polyacrylamide et de polystyrène** », Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, Algérie, (2009), 118p.

- [14] « **Le coton** ». Disponible sur : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Coton>. Consulté le 08/10/2014.
- [15] C. BALEY, « **Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites** ». Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2005), Vol. 2, N° 220, pp 1-12.
- [16] C. BALEY, « **Introduction aux biocomposites** ». Forum: La course au large, plateforme d'un développement durable, Université de Bretagne Sud / Lorient, France, (2011), pp. 1-24.
- [17] « **Le ramie** ». Disponible sur : <http://www.visoflora.com/images/original/ramie-boehmeria-nivea-visoflora-33407.jpg>. Consulté le: 08/10/2014.
- [18] B. C. BARKAKATY, « **Some structural aspects of Sisal fibers** ». Journal of Applied Polymer Science, (1976), Vol. 20, pp. 2921-2940.
- [19] H. BINDI, J. LÉVEQUE et A. PARISSE, « **Les fibres composites d'origine naturelle** ». Les 6^{èmes} rencontres technologiques sur les matériaux innovants et composites, 27 et 28 Septembre (2006), La Valette du Var, France.
- [20] C. G. JALDON, « **Caractérisation morphologique et chimique du Chanvre (Cannabis Sativa)/Prétraitement à la vapeur et valorisation** ». Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, (1992), 217p.
- [21] J. L. WERTZ et C. VANDERGHEM, « **Etude comparative des applications non énergétiques du Chanvre et du Miscanthus** ». Document ValBiom (Valorisation de la Biomasse), Université de Liège, Belgique, (2011). 18p.
- [22] S. NEKKAA, « **Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale** ». Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2007), 148p.
- [23] Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), « **Evaluation de la disponibilité et l'accessibilité de fibres végétale à usages matériaux en France** ». Paris, (2011), 84p. Disponible sur : www.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=76290&p1=30&ref=12441. Consulté le: 14/02/2013.
- [24] S. PAUL, A. BOUDENNE, L. IBOS, Y. CANDAU, K. JOSEPH et S. THOMAS, « **Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2008), Vol. 39, pp. 1582-1588.
- [25] R. AGRAWAL, N. S. SAXEENA, M. S. SREEKALA et S. THOMAS, « **Effect of treatment on the thermal conductivity and thermal diffusivity of oil-palm-fiber-**

reinforced phenolformaldehyde composites ». Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, (2000), Vol. 38, pp. 916-921.

[26] A. ARBELAIZ, G. CANTERO, B. FERNANDEZ, I. MONDRAGON, P. GAÑAN et J. M. KENNY, « **Flax fiber surface modifications: Effects on fiber physico-mechanical and flax/polypropylene interface properties** ». Polymer composites, Vol. 26, N° 3, (2005), pp. 324-332.

[27] N. HAMOUR, A. BOUKERROU, H. DJIDJELLI, J. E. MAIGRET et J. BEAUGRAND, « **Effects of MAPP compatibilization and acetylation treatment followed by hydrothermal aging on polypropylene Alfa fiber composites** ». International Journal of Polymer Science, (2015), Vol. 2015, pp. 1-9.

[28] K. L. PICKERING, M. G. ARUAN EFENDY et T. M. LE, « **A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2016), Vol. 83, pp. 98-112.

[29] A. RACHINI, M. LE TROEDÉ, C. PEYRATOUT et A. SMITH, « **Chemical modification of Hemp fibers by silane coupling agents** ». Journal of Applied Polymer Science, (2012), Vol. 123, pp. 601-610.

[30] S. M. B. NACHTIGALL, G. S. CERVEIRA et S. M. L. ROSA, « **New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites** ». Polymer Testing, (2007), Vol. 26, pp. 619-628.

[31] K. P. MIECK, « **Natural fiber/polypropylene composites** ». In: J. KARGER-KOCSIS, « **Polypropylene: An A-Z reference** ». Kluwer Publishers, Dordrecht, Germany, (1999), pp. 527-532.

[32] A. K. MOHANTY, M. MISRA et L. T. DRZAL, « **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites** ». Taylor & Francis Group, LLC, New York, USA, (2005), 852 p.

[33] S. D. WANJALE et J. P. JOG, « **Polyolefin-based natural fiber composites** ». In: S. KALIA, B. S. KAITH et I. KAUR, « **Cellulose fibers: Bio- and nano-polymer composites** ». Springer, Berlin, Germany, (2011), pp. 377-398.

[34] D. PUGLIA, A. TERENCE, S. E. BARBOSA et J. M. KENNY, « **Polypropylene-natural fibre composites. Analysis of fibre structure modification during compounding and its influence on the final properties** ». Composite Interfaces, (2008), Vol. 15, N° 2-3, pp. 111-129.

[35] A. N. NETRAVALI, « **Biodegradable natural fiber composites** ». In: R. S. BLACKBURN, « **Biodegradable and sustainable fibres** ». Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, (2005), pp. 271.

- [36] R. M. ROWELL, « **Economic opportunities in natural fiber-thermoplastic composites** ». In: P. N. PRASAD, J. E. MARK, S. H. KANDIL et Z. H. KAFAFI, « **Science and technology of polymers and advanced materials** ». Plenum Press, New York, USA, (1998), pp. 869-872.
- [37] I. SIVA, J. T. W. JAPPES et B. SURESHA, « **Investigation on mechanical and tribological behavior of naturally woven coconut sheath-reinforced polymer composites** ». Polymer Composites, (2012), Vol. 33, pp. 723-732.
- [38] Document FRD (Fibres, Recherche et Développement), « **Fibres et renforts végétaux : Solutions composites** ». Troyes, France, (2012), pp. 1-28.
- [39] A. N. FRONE, D. M. PANAITESCU et D. DONESCU, « **Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers** ». U. P. B. Scientific Bulletin Series B: Chemistry and Materials Science, (2011), Vol. 73, N° 2, pp. 133-152.
- [40] H. B. LY, « **Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose** ». Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, France, (2008), 218p.
- [41] F. MICHAUD, « **Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique** ». Thèse de Doctorat, Université Bordeaux1, France, (2003), 256p.
- [42] M. EGAL, « **Structure and properties of cellulose/NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects** ». Thèse de Doctorat, Ecole des mines de Paris, France, (2006), 245p.
- [43] F. LE 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, France, (2004), 240p.
- [44] B. GABRIELE, T. CERCHIARA, G. SALERNO et A. CASSANO, « **A new physical–chemical process for the efficient production of cellulose fibers from Spanish broom (*Spartium junceum* L.)** ». Bioresource Technology, (2010), Vol. 101, N° 2, pp. 724-729.
- [45] P. J. WAKELYN, « **Cotton** ». Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3^{ème} Edition, John Wiley & Sons, New York, USA, (2005), Vol. 5, pp. 721-759.
- [46] Institut National de Recherche Agronomique (INRA), « **Cellulose** ». Nantes, France, Disponible sur: <http://www.angers-nantes.inra.fr/content/download/1491/20230/file/Cellulose>. Consulté le : 22/11/2014.

- [47] S. BINET, S. MALARD, M. RICAUD, A. ROMERO-HARIOT et B. SAVARY, « **Fibres de cellulose** ». Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Fiche Toxicologique : FT 282, (2011), pp. 1-9.
- [48] L. E. DIODES, « **Lignin** ». Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3^{ème} Edition, John Wiley & Sons, New York, USA, Vol. 3, (2005), p. 100-124.
- [49] D. SEDAN, « **Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite** ». Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, (2007), 137p.
- [50] Pôle de compétitivité à vocation mondiale, « **Des hommes, des plantes, pour longtemps** ». Industries et Agro-Ressources (IAR) : Dossier de presse, Laon, France, (2007), pp. 1-9.
- [51] M. RAGOUBI, « **Contribution à l'Amélioration de la Compatibilité Interfaciale Fibres Naturelles/Matrice Thermoplastique via un Traitement sous Décharge Couronne** ». Thèse de Doctorat, l'Université Henri Poincaré Nancy 1, France, (2010), 186p.
- [52] R. FOERCH, J. IZAWA et G. SPEARS, « **A comparative study of the effects of remote nitrogen plasma, remote oxygen plasma, and corona discharge treatments on the surface properties of Polyethylene** ». Journal of Adhesion Science Technology, (1991), Vol. 5, N° 7, pp. 549-564.
- [53] E. ROGGE, « **Extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'Alfa (Esparto Grass) en vue d'applications textiles** ». Rapport de recherche dans le cadre du programme ERASMUS, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace, Mulhouse, France, (2010), pp. 1-84.
- [54] A. SEYNI, « **Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage** ». Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2008), 164p.
- [55] M. CARUS, A. EDER, L. DAMMER, H. KORTE, L. SCHOLZ, R. ESSEL, E. BREITMAYER et M. BARTH, « **Wood-Plastic composites (WPC) and natural fibre composites (NFC): European and global markets 2012 and future trends in automotive and construction** ». Bioeconomy Market Reports, Nova-Institute. Germany. (2015). 90p. Disponible sur: www.bio-based.eu/reports . Consulté le: 20/10/2017.
- [56] N. LU et S. OZA, « **Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications** ». Composite Part B: Engineering, (2013), Vol. 44, pp. 484-490.

- [57] A. VALADEZ-GONZALEZ, J. M. CERVANTES-UC, R. OLAYO et P. J. HERRERA-FRANCO, « **Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent** ». Composite Part B: Engineering, (1999), Vol. 30, pp. 321-331.
- [58] T. T. L. DOAN, H. BRODOWSKY et E. MADER, « **Jute fibre/polypropylene composites II. Thermal, hydrothermal and dynamic mechanical behaviour** ». Composite Science and Technology, (2007), Vol. 67, pp. 2707-2714.
- [59] S. NEKKAA, N. HADDAOUI, A. C. GRILLET et G. MERLE, « **Thermal, thermomechanical, and morphological properties of spartium junceum fiber reinforced polypropylene composites** ». International Journal of Polymeric Materials, (2006), Vol. 55, N° 11, pp. 837-853.
- [60] E. PARPARITA, R. N. DARIE, C. M. POPESCU, M. AZHAR UDDIN et C. VASILE, « **Structure-morphology-mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites** ». Material Design, (2014), Vol. 56, pp. 763-772.
- [61] S. BOUHANK et S. NEKKAA, « **Effects of chemical treatments on the structural, mechanical and morphological properties of poly(vinyl chloride)/Spartium junceum fiber composites** ». Cellulose Chemistry and Technology, (2015), Vol. 49, N° 3-4, pp. 375-385.
- [62] S. JEAMTRAKULL, A. KOSITCHAIYONG, T. MARKPIN, V. ROSARPITAK et N. SOMBATSOMPOP, « **Effects of wood constituents and content, and glass fiber reinforcement on wear behavior of wood/PVC composites** ». Composite Part B: Engineering, (2012), Vol. 43, pp. 2721-2729.
- [63] S. MISHRA et J. B. NAIK, « **Effect of treatment of maleic anhydride on mechanical properties of natural fiber: polystyrene composites** ». Polymer Plastics Technology, (2005), Vol. 44, N° 4, pp. 663-675.
- [64] K. C. M. NAIR, S. THOMAS et G. GROENINCKX, « **Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres** ». Composite Science and Technology, (2001), Vol. 61, pp. 2519-2529.
- [65] F. GOUANVE, S. MARAIS, M. METAYER, C. MORVAN et F. PONCIN-EPAILLARD, « **Composites polyester insaturé renforcés par des fibres de lin** ». Revue de composites et des matériaux avancés, Lavoisier, (2006), Vol. 16, N° 1, pp. 115-128.
- [66] P. A. SANTOS, M. A. S. SPINACE, K. K. G. FERMOSELLI et M. A. DE PAOLI, « **Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2007), Vol. 38, pp. 2404-2411.

- [67] S. M. LUZ, J. DEL TIO , G. J. M. ROCHA , A. R. GONCALVES et A. P. DEL'ARCO, «**Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2008), Vol. 39, pp. 1362-1369.
- [68] P. J. HERRERA-FRANCO et A. VALADEZ-GONZÁLEZ, « **Fiber-Matrix adhesion in natural fiber composites** ». In: A. K. MOHANTY, M. MISRA et L. T. DRZAL, « **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites** ». Taylor & Francis Group, LLC, New York, USA, (2005), pp. 189-242.
- [69] 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 1, France, (2010), 186p.
- [70] D. M. PANAITESCU, M. IORGA, Z. VULUGA, D. DONESCU, M. DAN, S. SERBAN et D. FLOREA, « **L'effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et de matières plastiques** ». Revue Roumaine de Chimie, (2007), Vol. 52, N° 4, pp. 409-414.
- [71] J. SOUCY, « **Potentiel d'utilisation des fibres de papier dans la conception de composites bois polymères par une technologie d'extrusion** ». Thèse de maîtrise en ingénierie, Université du Québec, Canada, (2007), 149p.
- [72] M. ABDELMOULEH, S. BOUFI, M.N. BELGACEM et A. DUFRESNE, « **Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading** ». Composites Science and Technology, (2007), Vol. 67, N° 7-8, pp. 1627-1639.
- [73] A. ASHORI et A. NOURBAKHSH, « **Reinforced polypropylene composites: Effects of chemical compositions and particle size** ». Bioresource Technology, (2010), Vol. 101, pp. 2515-2519.
- [74] J. GASSAN et A. K. BLEDZKI, « **Effect of moisture content on the properties of silanized jute-epoxy composites** ». Polymer Composites, (1997), Vol. 18, pp. 179-184.
- [75] S. NEKKAA, M. GUESSOUM et N. HADDAOUI, « **Water absorption behavior and impact properties of spartium junceum fiber composites** ». International Journal of Polymeric Materials, (2009), Vol. 58, pp. 468-481.
- [76] D. SCIDA, H. SAYDANE, M. ASSARAR, et R. AYAD, « **Effet de l'humidité sur le comportement mécanique des composites à fibres de lin** ». 17^{èmes} Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Poitiers-Futuroscope, France, (2011), pp. 1-9.

- [77] R. G. RAJ et B. V. KOKTA, « **Mechanical properties of surface-modified cellulose fiber-thermoplastic composites** ». Journal of Applied Polymer Science, (1989), Vol. 38, pp. 76-87.
- [78] A. AMASH et P. ZUGENMAIER, « **Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites** ». Polymer, (2000), Vol. 41, N° 4, pp. 1589-1596.
- [79] S. SANGEETA, « **Jute composite: Technologie et des occasions d'affaires** ». Technology Information, Department of Science and Technology, Govt, India, (2009), pp. 3-11.
- [80] A. K. MOHANTY, M. MISRA et L. T. DRZAL, « **Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview** ». Composite Interfaces, (2001), Vol. 8, N° 5, pp. 313-343.
- [81] H. Y. CHOI, S. O. HAN et J. S. LEE, « **The effects of surface and pore characteristics of natural fiber on interfacial adhesion of henequen fiber/PP biocomposites** ». Composite Interfaces, (2009), Vol. 16, N° 4-6, pp. 359-376.
- [82] A. K. MOHANTY, L. T. DRZAL et M. MISRA, « **Engineered natural fiber reinforced polypropylene composites: influence of surface modifications and novel powder impregnation processing** ». Journal of Adhesion Science and Technology, (2002), Vol. 16, N° 8, pp. 999-1015.
- [83] J. TABONI et X. YU, « **Composites non tissés avec des fibres naturelles et PP recyclés pour les applications intérieures en automobile** ». Rapport sur les non tissés à base de matériaux recyclés, (2009), pp. 1-15.
- [84] Innovation, « **Des plastiques renforcés de fibres naturelles** ». (2005), Disponible sur : www.kenaf.biz/Documents_pdf/Innovations. Consulté le : 19/05/2013.
- [85] R. BOUGHRIET, « **Fibres végétales : de nouvelles applications prometteuses émergent** ». (2009), Disponible sur : http://www.actu-environnement.com/ae/news/journee-technique-ademe_fibres_vegetales_8729.php4. Consulté le : 24/11/2014.
- [86] C. POUTEAU, « **Composites à fibres naturelles d'origine végétale en injection : état de l'art et perspectives industrielles** ». Congrès d'EUROPLAST, Pole Européen de Plasturgie, 17 Novembre 2005.
- [87] The Biocomposites Conference Cologne, « **Production of 400.000 T of biocomposites in Europe for construction, automotive, furniture and consumer goods** ». 6 et 7 Décembre (2017), Cologne, Germany.

- [88] C. POUTEAU, « **Matériaux composites à renforts fibres naturelles d'origine végétale** ». Supplément Technique N° 7, (2004). pp. 1-2.
- [89] C. BALEY, « **Renforcement des polymères par des fibres végétales** ». Revue des composites et des matériaux avancée, Lavoisier, (2006), Vol. 16, N° 1, pp. 6-138.
- [90] S. NEKKA, M. GUESSOUM, A. C. GRILLET et N. HADDAOUI, « **Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with short spartium junceum fibers before and after treatments** ». International Journal of Polymeric Materials, (2012), Vol. 61, pp. 1021-1034.
- [91] I. D. IBRAHIM, T. JAMIRU, E. R. SADIKU, W. K. KUPOLATI, S. C. AGWUNCHA et G. EKUNDAYO, « **Mechanical properties of sisal fibre-reinforced polymer composites: A review** ». Composite Interfaces, (2016), Vol. 23, N° 1, pp. 15-36.
- [92] I. M. DE ROSA, J. M. KENNY, M. MANIRUZZAMAN, M. MONIRUZZAMAN, M. MONTI, D. PUGLIA, C. SANTULLI et F. SARASINI, « **Effect of chemical treatments on the mechanical and thermal behaviour of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres** ». Composite Science and Technology, (2011), Vol. 71, pp. 246-254.
- [93] C. POMEL, C. BALEY et B. LAMY, « **Influence de prétraitements et traitements chimiques sur l'adhérence fibre de lin/résine thermodurcissable polyester** ». XV^{ème} Congrès Français de Mécanique, 3-7 Septembre (2001), Nancy, France.
- [94] V. V. DO THI, « **Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non** ». Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2011), 189p.
- [95] B. RINGUETTE, « **Matériaux composites à base de fibres de Chanvre** ». Thèse de Doctorat, Université Laval, Canada, (2011), 126p.
- [96] A. K. BLEDZKI et J. GASSAN, « **Composites reinforced with cellulose based fibres** ». Progress in Polymer Science, (1999), Vol. 24, N° 2, pp. 221-274.
- [97] K. OKSMAN et H. LINDBERG, « **The influence of a SBS compatibilizer in polyethylene-wood flour** ». International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, (1998), Vol. 52, N° 6, pp. 661-666.
- [98] H. BABACAR LY, « **Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose** ». Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale des Matériaux et Génie des Procédés, Grenoble, France, (2008), 218p.
- [99] M. N. BELGACEM et A. GANDINI, « **The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials** ». Composite Interfaces, (2005), Vol. 12, N° 1, pp. 41-75.

- [100] A. K. BLEDZKI, S. REIHMANE et J. GASSAN, « **Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites** ». Journal of Applied Polymer Science, (1996), Vol. 59, pp. 1329-1336.
- [101] J. GASSAN et V. S. GUTOWSKI, « **Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute–fibre epoxy composites** ». Composite Science Technology, (2000), Vol. 60, pp. 2857- 2863.
- [102] R. ORAJI, « **The effect of plasma treatment on Flax fibres** ». Mémoire de Master, Université de Saskatchewan, Canada, (2008), 117p.
- [103] M. SPINU, « **Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose** ». Thèse de Doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris, France, (2010), 200p.
- [104] M. S. SREEKALA, M. G. KUMARAN et S. THOMAS, « **Oil palm fibers: morphology, chemical composition, surface modification, and mechanical properties** ». Journal of Applied Polymer Science, (1997), Vol. 66, pp. 821-835.
- [105] L. Y. MWAIKAMBO et M. P ANSELL, « **The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement** ». Die Angewandte Makromolekulare Chemie, (1999), Vol. 272, pp. 108-116.
- [106] T. YAMASHIKI, T. MATSUI, M. SAITOH, Y. MATSUDA, K. OKAJIMA, K. KAMIDE et T. SAWADA, « **Some characteristic features of dilute aqueous alkali solutions of specific alkali concentration (2,5mol/l) which possess maximum solubility power against cellulose** ». Polymer Journal, (1988), Vol. 20, pp. 447-457.
- [107] T. OKANO et A. SARKO, « **Mercerization of cellulose. I. X-Ray diffraction evidence for intermediate structures** ». Journal of Applied Polymer Science, (1984), Vol. 29, pp. 4175-4182.
- [108] T. OKANO et A. SARKO, « **Mercerization of cellulose. II. Alkali-cellulose intermediates and a possible mercerisation mechanism** ». Journal of Applied Polymer Science, (1985), Vol. 30, pp. 325-332.
- [109] H. NISHIMURA et A. SARKO, « **Mercerization of cellulose. III. Changes in crystallites sizes** ». Journal of Applied Polymer Science, (1987), Vol. 33, pp. 855-866.
- [110] H. NISHIMURA et A. SARKO, « **Mercerization of cellulose. IV. Mechanism of mercerization and crystallites sizes** ». Journal of Applied Polymer Science, (1987), Vol. 33, pp. 867-874.

- [111] J. LE ROUX, « **Modification des fibres celluloses amélioration des propriétés hydrophiles des pates bisulfites** ». Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France, (2003), 185p.
- [112] C. ALBANO, M. ICHAZO, J. GONZÁLEZ, M. DELGADO et R. POLEO, « **Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP/wood flour and PP/sisal fiber** ». Materials Research Innovations, (2001), Vol. 4, N° 5-6, pp. 284-293.
- [113] S. V. PRASAD, C. PAVITHRAN et P.K. ROHATGI, « **Alkali treatment of cuir fibers for cuir-polyester composites** ». Journal of Materials Science, (1983), Vol. 18, pp. 1443-1454.
- [114] P. N. TRI et G. VILLOUTREIX, « **Rôle du processus de traitement de surface sur les propriétés mécaniques du composite PP/fibres de bambou vietnamienne** ». Overseas Vietnamese Chemistry and Chemical Technology Conference, France, (2008), 27p.
- [115] D. RAY, B. K. SARKAR, A. K. RANA et N. R. BOSE, « **The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with Alkali-Treated Jute fibres** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2001), Vol. 32, pp. 119-127.
- [116] A. C. H. BARRETO, D. S. ROSA, P. B. A. FECHINE et S. E. MAZZETTO, « **Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2011), Vol. 42, pp. 492-500.
- [117] Z. DOMINKOVICS, L. DANVADI et B. PUKANSZKY, « **Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2007), Vol. 38, pp. 1893-1901.
- [118] J. STEPEK et H. DAOUST, « **Additives for Plastics** », Springer-Verlag: New York, USA, (1983), pp. 84.
- [119] B. V. KOKTA, D. MALDAS, C. DANEALULT et P. BELAND, « **Composites of Polyvinyl chloride-Wood fibers. III: Effect of silane as coupling agent** ». Journal of Vinyl and Additive Technology, (1990), Vol. 12, pp. 146-153.
- [120] S. NEKKAA, M. GUESSOUM, F. CHEBIRA et N. HADDAOUI, « **Effect of fiber content and chemical treatment on the thermal properties of spartium junceum fiber-reinforced polypropylene composites** ». International Journal of Polymeric Materials, (2008), Vol. 57, N° 8, pp. 771-784.
- [121] M. ABDELMOULEH, S. BOUFI, M. N. BELGACEM, A. P. DUARTE, A. BEN SALAH et A. GANDINI, « **Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: development of surface properties effect of the fiber treatment on the mechanical**

performances of Cellulose–Thermoset composites ». International Journal of Adhesion and Adhesives, (2004), Vol. 24, N° 1, pp. 43-54.

[122] H. DEMIR, U. ATIKLER, D. BALKËSE et F. TIHMINLIOGLU, « **The Effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of Polypropylene-Luffa fiber composites ».** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2006), Vol. 37, N° 3, pp. 447-456.

[123] C. TAN, I. AHMAD et M. HENG, « **Characterization of polyester composites from recycled polyethylene terephthalate reinforced with empty fruit bunch fibers ».** Material Design, (2011), Vol. 32, pp. 4493-4501.

[124] A. K. RANA, R. K. BASAK, B. C. MITRA, M. LAWThER et A. N. BANERJEE, « **Studies of acetylation of Jute using simplified procedure and its characterization ».** Journal of Applied Polymer Science, (1997), Vol. 64, N° 8, pp. 1517-1523.

[125] C. ALBANO, J. GONZÁLEZ, M. N. ICHAZO et D. KAISER, « **Thermal stability of blends of polyolefins and Sisal fiber ».** Polymer Degradation and Stability, (1999), Vol. 66, N° 2, pp. 179-190.

III
Matériaux
et
Techniques Expérimentales

II. Matériaux et techniques expérimentales

II.1. L'objectif

L'objectif de ce travail consiste en l'élaboration et la caractérisation d'agromatériaux composites à base de polypropylène renforcé par la farine de Genêt d'Espagne (GE) à différents taux variant de 10 à 40 % (en masse). La farine a été modifiée par mercerisation, par une solution de NaOH à une concentration de 0,5 M à différents temps de traitement: 8h, 24h et 48h, ainsi que par l'utilisation un agent de couplage du type silane (le vinyle triméthoxysilane) à une concentration de 5 % massique.

Le but de ce chapitre est, en premier lieu de présenter les matériaux qui ont été utilisés pour la réalisation des composites PP/GE à farine modifiée et non modifiée. En second lieu, le mode opératoire suivi pour le traitement de la farine GE et l'élaboration des composites ainsi que les techniques et les conditions de caractérisation.

II.2. Matériaux

II.2.1. Polypropylène

Le Polypropylène utilisé au cours de cette étude est un produit commercialisé sous la marque PP, *Moplen* RP241H, sous forme de granulés translucides. Son indice de fluidité est de 1,8 g/10mn à (230 °C/2,16 Kg) et de densité 0,90.

II.2.2. Genêt d'Espagne

L'arbuste de la famille des papilionacées très courant dans les bandes à tiges raides, parfois épineuses. Originaires d'Europe, d'Afrique du nord et d'Asie occidentales, arbuste atteignant 3 m de hauteur, glabre, à rameaux verts dressés, cylindrique et flexibles, feuilles simples peu nombreuses disposition éparées de 2 à 3 cm de long, et tôt caduques. Elle n'apparaît qu'en Avril au moment de la floraison et elles disparaissent en été [1].

II.2.3. Les produits chimiques

II.2.3.1. Le toluène

Le toluène est un produit fourni par PROLABO. Ces caractéristiques sont:

- Formule chimique: $C_6H_5CH_3$
- Masse molaire : 92,14 g/mol
- Densité (à 20 °C) : 0,86 à 0,87
- Résidu d'évaporation (à 100 °C) : 0,0050 % max

II.2.3.2. L'éthanol

L'éthanol est un produit fourni par BIOCHEM-CHEMOPHARMA. Ces caractéristiques sont :

- Formule chimique: C_2H_6O
- Masse molaire: 46,07 g/mol
- Densité (à 20 °C) : 0,805 à 0,811

II.2.3.3. L'hydroxyde de sodium

La soude caustique est un produit fourni par BIOCHEM-CHEMOPHARMA.

- Formule chimique: NaOH
- Masse molaire: 40 g/mol
- Carbonate (Na_2CO_3): 2,0 % max
- Chlore (Cl) : 0,01 % max
- Phosphate (PO_4) : 0,001 % max.

II.2.3.4. L'acide acétique

L'acide acétique est un produit fourni par BIOCHEM-CHEMOPHARMA.

- Formule chimique: $C_2H_4O_2$
- Masse molaire : 60,04 g/mol
- Densité (à 20 °C) : 1,0480 à 1,051
- Point de cristallisation : 16,3 °C

II.2.3.5. Le Silane

Le vinyltriméthoxysilane (VTMS) est un agent de couplage fourni par la société ALDRICH.

- Formule chimique : $CH_2=CH-Si(OCH_3)_3$
- Masse molaire: 148,23 g/mol
- Pureté : 98 %
- Densité (à 20 °C): 0,971
- Etat de couleur : Liquide transparent.

Notre technique expérimentale est subdivisée en deux parties:

- 1) Partie A: Préparation et traitement de la farine
- 2) Partie B: Préparation des composites et leurs caractérisations.

II.3. Organigramme

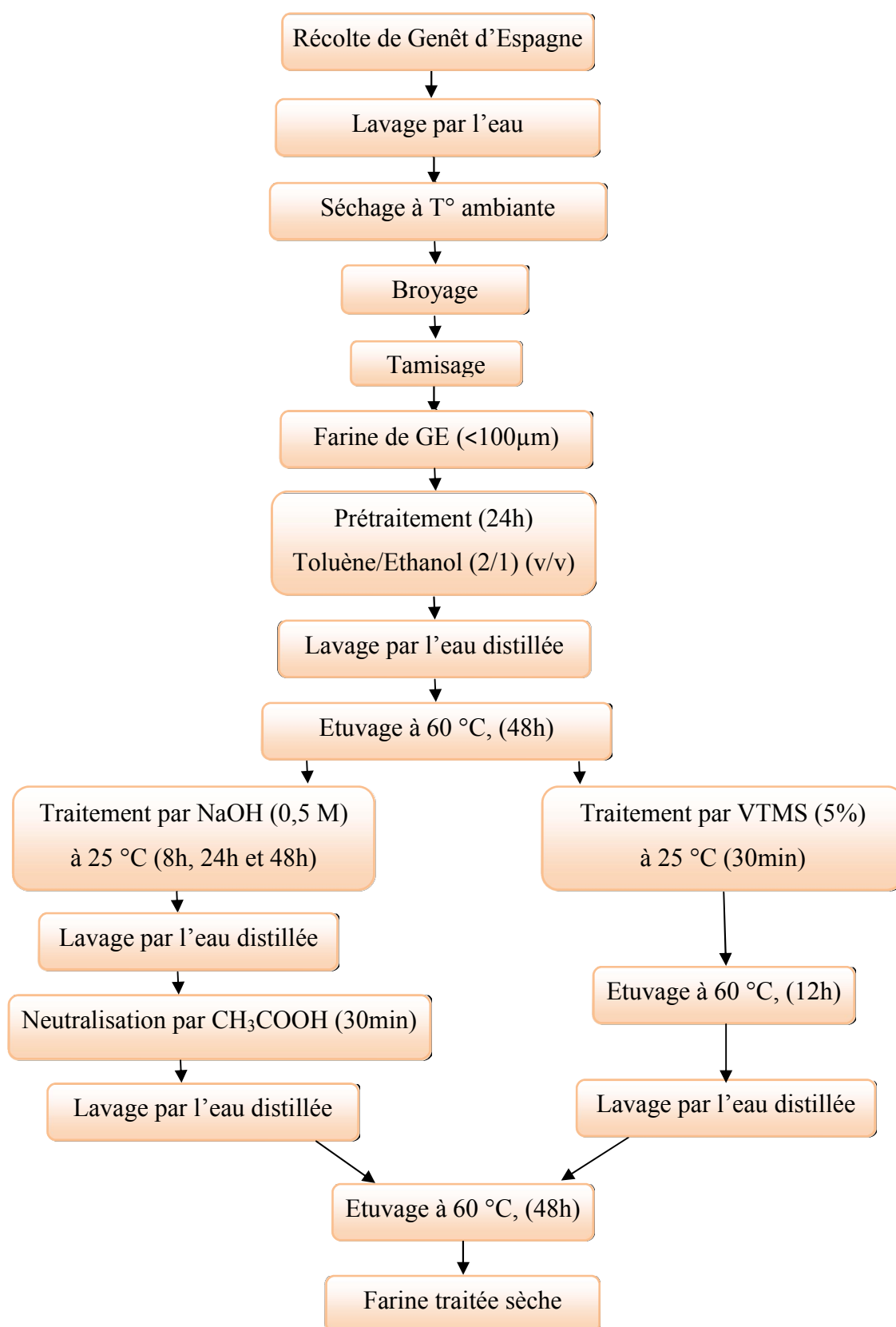


Figure II.1. Plan de travail expérimental, partie A.

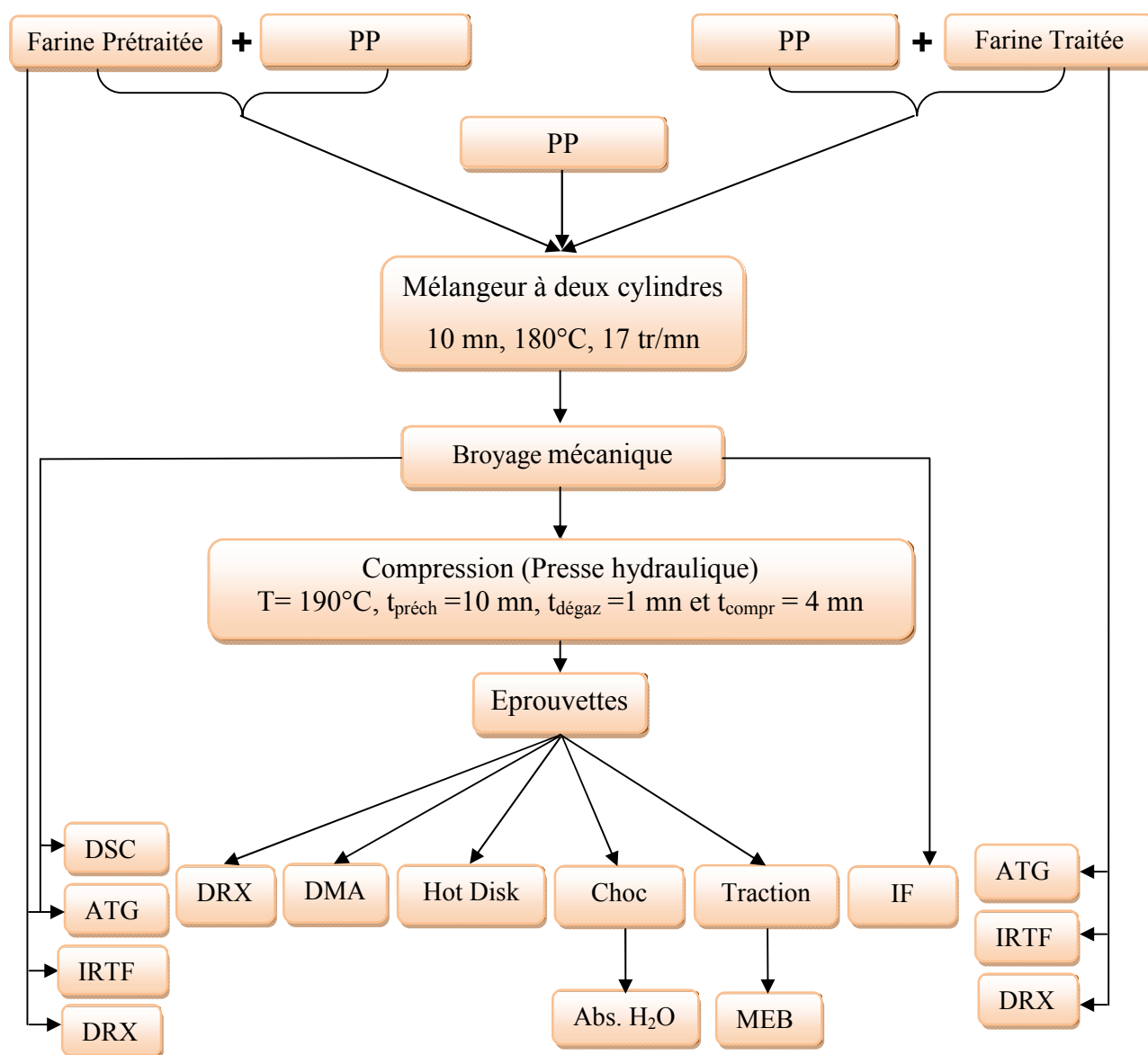


Figure II.2. Plan de travail expérimental, partie B.

II.4. La mise en œuvre des matériaux

II.4.1. Préparation de la farine du Genêt d'Espagne

II.4.1.1. La récolte de l'arbuste du Genêt d'Espagne

La récolte pour la production de la farine s'effectue entre le début et la fin de fleuraison afin d'obtenir la meilleure qualité de la charge. La récolte a été faite au niveau de la région de Sétif (Ain Roua).

II.4.1.2. Lavage de GE

Après la récolte, les branches du Genêt d'Espagne ont été lavées par l'eau.

II.4.1.3. Séchage et broyage

Les branches lavées ont été laissées à l'air libre pour sept jours pour réduire le taux d'humidité. Ensuite, coupées en petit morceau, étuvées à une température ambiante, enfin elles ont subi un broyage mécanique.

II.4.1.4. Tamisage

Pour avoir les mêmes dimensions ($<100\text{ }\mu\text{m}$), les tiges broyées ont été tamisées en utilisant un tamis de marque RESTESCH (modèle AS 200) selon la norme **ISO 3310**.

II.4.1.5. Prétraitement de la farine de GE

Avant le traitement, la farine a subi un prétraitement par lavage dans une solution de Toluène/Ethanol (2/1) (v/v), avec agitation pendant 24 heures à la température ambiante. La farine récupérée a été lavée avec l'eau distillée, puis séchée dans une étuve à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 48 heures.

II.4.1.6. La modification de la farine de Genêt d'Espagne par NaOH

La farine obtenue a été immergée dans une solution de NaOH (0,5 N) à différents temps de traitement (8h, 24h et 48h) à température ambiante. Après le traitement, un lavage de la farine avec de l'eau distillée a été effectué plusieurs fois, puis une neutralisation avec une solution d'acide acétique pendant 30 min à la température ambiante. Ensuite, un lavage avec de l'eau distillée. Enfin la farine a été séchée à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 48 heures.

II.4.1.7. Le traitement de la farine de Genêt d'Espagne par VTMS

Le vinyle triméthoxysilane (VTMS) est d'abord solubilisé dans le mélange éthanol/eau (3:2 v/v), puis de l'acide acétique est ajouté jusqu'à obtenir un pH entre 4 et 5. Après 15 minutes d'hydrolyse du silane, la farine GE prétraitée est ajoutée dans cette solution et y séjournent pendant 30 minutes à la température ambiante. Ensuite, la farine a été séchée à 60 °C pendant 12 h pour continuer la réaction chimique entre la farine GE et le silane. Puis un lavage de la fibre par l'eau distillée a été effectué plusieurs fois. Enfin, la farine a été étuvée à 60 °C pendant 48 h. La concentration de silane est de 5 % (en masse).

II.4.2. La préparation des composites

Les composites polypropylène/farine GE avec des taux de farine 10, 20, 30 et 40% (non traitée et traitée) ont été préparés sur un mélangeur à deux cylindres de marque SCHWABENTHAN/BERLIN, au niveau du laboratoire de l'unité CHI-ALI PROFIPLAST à Sétif, avec une vitesse de rotation de 17 tr/mn à la température 180 °C et un temps de mélangeage de 10 min. Les feuilles obtenues ont été découpées en petits morceaux, puis ont subi un broyage mécanique à l'aide d'un broyeur de type BREHER-BRABENDER.

II.4.3. Préparation des éprouvettes

A partir des différents composites à farine non traitée et traitée préalablement étuvés, on a fabriqué des plaques à l'aide d'une presse hydraulique de marque "CARVER 3856CE", sous une pression de 44 KPa, à une température de 190 °C, un temps de préchauffage 10 mn, un temps de dégazage 1 mn et un temps de compression 4 mn. Ces plaques ont été découpées suivant les normes prescrites des tests mécaniques (traction, choc) et de l'analyse dynamique mécanique (DMA).

II.5. Techniques expérimentales de caractérisation

La farine non traitée et traitée ainsi que les composites ont été soumis à différents essais de caractérisation:

- Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF);
- Mécaniques: test de traction et de choc;
- Thermiques: analyse calorimétrique différentielle (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG);
- Thermomécanique: analyse dynamique mécanique (DMA)

- Thermo-physique : conductivité thermique (Hot Disk);
- Rhéologique: Indice de fluidité (IF);
- Morphologiques: diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB);
- Hygroscopique: absorption d'eau.

II.5.1. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre de marque Perkin Elmer. Pour appliquer cette technique dans le cas d'échantillons solides, il est nécessaire, au préalable, de mélanger une petite quantité de farine finement broyée à un composé transparent dans le domaine spectral étudié ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Pour cela, nous avons employé le bromure de potassium (KBr). Les échantillons à analyser sont préparés sous forme de pastilles en mélangeant 3 % en masse de farine préalablement étuvée avec 97 % en masse de KBr, en utilisant une résolution égale à 4 cm^{-1} et un nombre de scans de 30. La spectroscopie IRTF est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement IR, excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. Les différents spectres montrant la transmittance (%) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) ont été obtenus pour la farine brute, non traitée et traitée.

II.5.2. Essais mécaniques

II.5.2.1. Traction

Le principe de l'essai consiste à allonger une éprouvette le long de son axe principal à la température ambiante jusqu'à sa rupture ou jusqu'à ce que la contrainte (charge) ou la déformation (allongement) ait atteint une valeur prédéterminée. La charge supportée par l'éprouvette et son allongement sont mesurés pendant l'essai. Les tests de traction ont été effectués à l'aide d'une machine INSTRON équipée d'une charge de 1 kN selon la norme **ISO 527-1/ASTM D638** [2] à une vitesse de déplacement de 10 mm/mn à la température ambiante. Les essais ont été effectués sur des éprouvettes ayant les dimensions ($75 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$). Pour chaque test, un minimum de cinq échantillons ont été testés.

Les propriétés en traction (module d'élasticité E , contrainte à la rupture σ_r , déformation à la rupture ε_r) sont évaluées à partir des courbes contrainte-déformation.

Le module d'élasticité s'exprime comme suit:

$$E = \sigma / \varepsilon \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

E : Module d'élasticité (MPa) ;

σ : Contrainte (N/m²) ;

ε : Déformation à la rupture (%) ;

La contrainte à la rupture est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma_r = F/S \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

F : Charge de traction supportée par l'éprouvette (N);

S : Section initiale (m²).

La déformation à la rupture est indiquée en pourcentage sous la forme suivante:

$$\varepsilon_r = \Delta l/l_0 \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

$\Delta l = l - l_0$: Allongement;

l_0 : Longueur initiale de l'éprouvette (mm);

l : Longueur finale de l'éprouvette (mm).

II.5.2.2. Résistance au Choc (Izod)

L'éprouvette, supportée comme une poutre en console verticale, est rompue par un seul choc de percuteur, la ligne de choc étant située à distance fixe du serrage de l'éprouvette, et en cas d'éprouvette entaillée, de l'axe de l'entaille. Le test a été réalisé à l'aide d'un appareil de marque CEAST, type RESIL IMPACTOR, avec un marteau de 7,5 Kg selon la norme **ISO 180/ ASTM D256 [3]**.

La résistance au choc d'éprouvettes est exprimée par la relation:

$$a_n = \frac{A_n}{b.h} \times 10^3 \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

a_n : Résilience de l'éprouvette sans entaille (KJ/m²);

A_n : Energie cinétique pour rompre l'éprouvette sans entaille (J);

b : Largeur de l'éprouvette (mm);

h : Épaisseur de l'éprouvette (mm).

La résistance au choc d'éprouvettes entaillées est exprimée par la relation:

$$a_k = \frac{A_k}{b_k.h} \times 10^3 \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

a_k : Résilience de l'éprouvette avec entaille (KJ/m²);

A_k : Energie cinétique pour rompre l'éprouvette avec entaille (J);

b_k : Largeur restante de l'éprouvette (mm);

h : Épaisseur de l'éprouvette (mm).

II.5.3. Propriétés thermiques

II.5.3.1. Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est basé sur l'enregistrement de la différence de température entre l'échantillon soumis à un programme température préréglée et un échantillon de référence. Les tests réalisés par DSC sont définis dans le cadre de la norme **ISO 11357/ASTM D3417** [4]. Le test a été effectué en utilisant un instrument TA (DSC Q 1000). Un échantillon dont la masse est de l'ordre de 3 à 5 mg est mis dans un creuset en aluminium et scellés. Ensuite, les échantillons ont été chauffés de 30 °C à 160 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/mn, maintenus à cette température pendant 2 minutes puis refroidis jusqu'à 30 °C. Enfin, un second scan est effectué jusqu'à 160 °C à la même vitesse. Les essais ont été réalisés sous atmosphère inerte (le débit de N₂ était de 20 cm³/mn). La température de fusion (T_m), de cristallisation (T_c), l'enthalpie de fusion (ΔH_f) et de cristallisation (ΔH_c) ont été déterminés à partir des différents thermogrammes. L'évaluation du taux de cristallinité X_c (%) a été calculée selon l'équation suivante:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{w \cdot \Delta H_f^0} \times 100 \quad (\text{II.6})$$

Où ΔH_f est l'enthalpie de fusion du PP, et des composites PP/GE, ΔH_f⁰ est l'enthalpie de fusion du PP 100% cristallin (= 138 J/g), et *w* est la fraction massique du PP dans les composites [5, 6].

II.5.3.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui consiste à enregistrer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon à analyser est placé dans un creuset et ensuite introduit dans un four permettant de le soumettre à des cycles de température sous atmosphères contrôlée tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. Les tests réalisés par l'ATG sont définis dans le cadre de la norme **ISO 11358/ASTM D3850** [7]. La pyrolyse de la farine de Genêt d'Espagne (GE) et des composites PP/GE a été analysée en utilisant un appareil thermogravimétrique de type Perkin Elmer TGA 4000. Les échantillons pesants entre 10 et 15 mg ont été expérimenté sous atmosphère (N₂) à un débit de 20 cm³/mn. Les mesures ont été effectuées de 30 °C à 500 °C pour la farine de GE et de 30 °C à 700 °C pour les composites, à une vitesse de chauffe de 10 °C/mn. A partir des thermogrammes TG et DTG donnant respectivement, les variations de la perte de masse et de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température, nous avons

déterminé la température de début de décomposition, la température à laquelle la vitesse de dégradation est maximale et nous avons aussi calculé le résidu.

II.5.4. Analyse thermomécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique d'un matériau polymère a pour but de déterminer les composantes élastique et visqueuse du matériau lorsqu'il est soumis à une déformation sinusoïdale, à une fréquence et une température données.

L'analyse des échantillons des composites à farine non traitée et traitée ayant les dimensions (20×6×2) mm³ a été effectuée sur un appareil de marque TA Instruments (DMA Q800, V21.1 Build 51). Les mesures ont été réalisées en mode de traction et les propriétés viscoélastiques ont été déterminées en fonction de la température en effectuant un chauffage de -80 °C à 100 °C avec vitesse de chauffe de 5 °C/mn. Les échantillons ont été analysés à une fréquence de sollicitation de 1 Hertz, à une déformation de 0,1 %. Les essais sont définis dans la norme **ISO 6721/ASTM D4065** [8].

II.5.5. Propriétés thermo-physiques

Les échanges de chaleur s'effectuent en général par conduction, convection et rayonnement. Par la conduction, la transmission de chaleur de particule à particule dans les corps solides, liquides ou gazeux sans déplacement global de la matière.

Conductivité thermique: Elle quantifie le caractère d'un matériau à conduire ou pas la chaleur. Elle s'exprime par W/m.K. L'aptitude à transmettre la chaleur (Loi de Fourier) [9]:

$$P = - \lambda . S . \frac{\Delta T}{\Delta x} \dots\dots\dots(II.7)$$

P : Puissance de chauffe (W) ;

λ : Conductivité thermique (W/m.K) ;

S : Surface (m²) ;

$\Delta T / \Delta x$: Gradient de température (K/m).

Mécanismes de conduction de chaleur

Dans les solides la chaleur est transportée par la vibration des ondes de réseau (phonons) et par les électrons libres. La conductivité thermique est :

$$\lambda = \lambda_p + \lambda_e \dots\dots\dots(II.8)$$

λ_p : Mouvement des phonons de la région de haute température à la région de basse température dans un corps sous l'effet d'un gradient de température;

λ_e : Les électrons libres ou conducteurs d'une région chaude se voient leur énergie cinétique augmenté, ils migrent vers les régions froides [10].

- Pour les matériaux conducteurs: béton $0,6 < \lambda < 5$;
- Briques Isolants : $0,2 < \lambda < 0,6$;
- Bons isolants: bois, laine minérale $\lambda < 0,2$;
- Air immobile: $\lambda = 0,024$;
- Pour les polymères $\lambda_p \gg \lambda_e$: $\lambda \approx 0,3$ W/m.K.

Les mesures de la conductivité se font par différentes méthodes :

- La plaque chaude gardée;
- La méthode du fil chaud;
- La méthode du hot disk.

✓ La méthode du Hot Disk

La méthode est basée sur l'utilisation d'un capteur plan transitoire. La conductivité thermique est mesurée dans la gamme de température ambiante à 180 °C maximum. La précision de mesure est de l'ordre de 5 %.

L'analyseur des constantes thermiques Hot Disk est l'instrument robuste idéal pour analyser et mesurer la conductivité thermique des matériaux de construction, des matériaux isolants et de tout autre type d'échantillons de grandes dimensions [9].

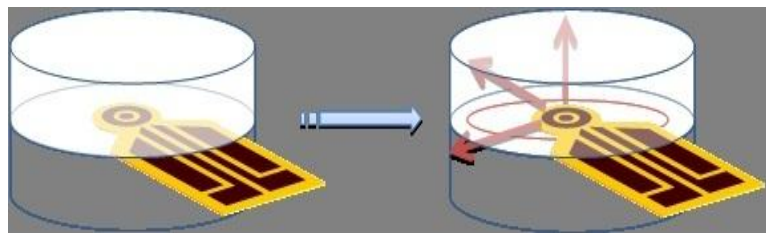


Figure II.3. Principe de mesure de la conductivité thermique par Hot Disk [9].

La sonde est placée entre deux morceaux plans de l'échantillon à caractériser. Les sondes sont déclinées en plusieurs diamètres et permettent de caractériser des échantillons de toute taille.

L'étude thermo-physique a été réalisée conformément à la norme **ISO 22007-2 [11]** sur le Hot Disk à source plane transitoire (TPS 2500S) équipée d'un logiciel approprié, à température ambiante et pression atmosphérique. La dimension de l'éprouvette était de 41×41 mm² et l'épaisseur est comprise entre 2 et 3 mm. Les puissances de chauffage étaient de 19 et 23 mW pendant une durée de mesure de 10 secondes. Deux échantillons identiques ont été utilisés pour chaque mesure; un au-dessus du capteur et un autre sous le capteur. Le logiciel a rapporté les propriétés thermiques moyennes des deux échantillons. La conductivité thermique, la diffusivité thermique et la chaleur spécifique ont été mesurées simultanément.

La conductivité thermique peut également être calculée en utilisant le modèle de Bruggman [10, 12]:

$$\frac{(\lambda_c - \lambda_f)(\lambda_m)^{1/3}}{(\lambda_m - \lambda_f)(\lambda_c)^{1/3}} = (1 - \nu) \dots\dots\dots (II.9)$$

Où :

- λ_f : Conductivité thermique de la fibre;
- λ_m : Conductivité thermique de la matrice;
- λ_c : Conductivité thermique efficace du composite;
- ν : Fraction massique de la charge dans le composite.

II.5.6. Propriétés rhéologiques (L'indice de fluidité)

Le test a été réalisé au moyen d'un appareil type "MELT-INDEXER" modèle 5, qui constitue d'un cylindre C d'axe vertical placé dans un four et se termine à son extrémité par une filière standard de longueur 8 mm et de diamètre 2,09 mm. Les essais ont été effectués selon la norme **ISO 1133/ASTM D1238** sous une charge de 2,16 Kg à une température de 190 °C [13].

Calcul de l'indice de fluidité par la relation:

$$IF = \frac{600.m}{t} \dots\dots\dots (II.10)$$

- IF : Indice de fluidité (g/10 min);
- m : Masse moyenne de l'extrudât (g);
- t : Intervalle de temps entre deux coupes d'un extrudât (s).

II.5.7. Les essais morphologiques

II.5.7.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X par des cristaux n'est qu'un cas particulier de la diffusion des rayons X par la matière. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon et à analyser ensuite le signal diffracté. Cette technique est couramment utilisée lors de la détermination de la morphologie des matériaux, et permet d'identifier les distances inter-réticulaires pour l'étude des nanocharges et de leurs nanocomposites associés mais aussi de déterminer le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil BRUKER D8, en utilisant la raie Cu-K α de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. La source de rayons X est un tube en céramique muni d'une anode de cuivre et alimenté par un courant de 30 kV (une

intensité de 25 mA). Chaque balayage est effectué avec un pas de $0,05^\circ$ et un temps de mesure de 0,08 secondes/pas. Les échantillons ont été préparés sous la forme rectangulaire de dimensions ($80 \times 12 \times 3 \text{ mm}^3$).

II.5.7.1.1. Détermination du taux de cristallinité

✓ Méthode empirique (Méthode de Segal)

De nombreuses études citent la méthode de Segal afin d'estimer le taux de cristallinité (X_C) des fibres naturelles [14-16]. X_C est déterminé d'après l'équation (II.11), en utilisant les intensités des raies 200 (I_{200} , $2\theta = 22,5^\circ$), et 110 (I_{AM} , $2\theta = 18,5^\circ$). I_{200} représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors que I_{AM} représente seulement la partie amorphe.

$$X_c (\%) = \frac{(I_{200} - I_{AM})}{I_{200}} \times 100 \dots\dots\dots (II.11)$$

Où :

X_C : Le taux de cristallinité (%) ;

I_{200} : Le maximum d'intensité de diffraction aux angles 2θ comprises entre 22° et 23° ;

I_{AM} : L'intensité de diffraction des fractions amorphes prise aux angles 2θ comprises entre 18° and 19° où l'intensité est minimale.

Cette méthode suppose que la contribution de la partie amorphe soit la même à $18,5^\circ$ qu'à $22,5^\circ$, et que la cellulose cristalline ne contribue pas à l'intensité diffractée à $18,5^\circ$. Cette détermination du taux de cristallinité ne prend en compte que les intensités des raies et non l'intensité intégrée des pics de diffraction [14-16].

II.5.7.1.2. Détermination des tailles de cristallites

Nous avons souhaité évaluer la taille apparente des cristallites du PP et des différents composites PP/GE. Pour mener cette analyse, nous avons utilisé la formule de Scherrer donnant la relation entre la largeur d'un pic de diffraction et la taille de ses cristallites :

$$L_{h,k,l} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots (II.12)$$

Où :

$L_{h,k,l}$: La taille des cristallites (des domaines cristallins) ;

K : La constante de Scherrer ($K=0,9$) ;

λ : La longueur d'onde ;

θ : L'angle de Bragg du pic de diffraction considéré ;

$\beta = \Delta(2\theta)$: La largeur du pic à mi-hauteur de diffraction (en radian) après correction de la contribution instrumentale à l'angle θ [14, 17].

II.5.7.2. Microscopie électronique à balayage

Afin de mieux apprécier l'effet de traitement de surface de la farine de GE sur le comportement des matériaux composites (adhésion interfaciale), nous avons effectué des observations microscopiques grâce à un microscope électronique à balayage du type (JEOL SEM (Modèle LV 5400)). Les micrographies ont été effectuées sur les surfaces de rupture des éprouvettes de traction. Le microscope électronique fonctionne à une tension d'accélération de 25 keV. L'intensité dépend à la fois de la nature de l'échantillon mais aussi de la topographie de surface. Les surfaces de fracture de traction des différentes éprouvettes ont été revêtues d'or pour éviter la charge électrique pendant l'examen.

II.5.8. Absorption d'eau

Les polymères sont des matériaux plus ou moins perméables à différents solvants et gaz. Dans de nombreux domaines il est important de tester ces propriétés notamment l'absorption d'eau pour des applications en extérieur ou de perméabilité à l'oxygène dans les applications d'emballage. L'absorption d'eau est mesurée par une méthode gravimétrique sur les composites préparés.

Pour déterminer la masse d'échantillon sec, toutes les éprouvettes ont été préalablement séchées durant 24 h dans une étuve à 70 °C et laissées refroidir jusqu'à la température ambiante dans un dessiccateur avant de les peser à 0,1 mg près. Cette opération a été répétée jusqu'à ce que la masse des éprouvettes soit constante (masse $m_0 \pm 0,1$ mg). Les différents échantillons sont ensuite immergés dans des béciers contenant de l'eau distillée dans des conditions normales ($T = 25$ °C, $P = P_{atm}$). On pèse régulièrement les échantillons après avoir enlevé à l'aide d'un papier absorbant l'excès d'eau.

Chaque échantillon a été pesé de nouveau dans la minute qui suit leur retrait de l'eau (masse m_t). Pour déterminer la saturation en eau, les éprouvettes ont été immergées et pesées de nouveau au bout de durées définies, la norme utilisée est **ISO 62 [18]**.

Pour chaque éprouvette, on a calculé la variation relative de masse m en pourcentage en masse, par rapport à la masse initiale, à l'aide de la formule appropriée [19]:

$$\Delta m(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (II.13)$$

Où:

Δm : La variation relative de masse (%);

m_0 : La masse de l'éprouvette après séchage initial et avant immersion (mg);

m_t : La masse de l'éprouvette après immersion (mg).

Bibliographie

- [1] D. KATOVIĆ, A. KATOVIĆ et A. ANTONOVIĆ, « **Extraction methods of Spanish Broom (*Spartium Junceum* L.)** ». Drvna Industrija, (2011), Vol. 62, N° 4, pp. 255-261.
- [2] ISO. « **Plastics – Determination of tensile properties - Part 1: General principles** ». ISO 527-1, Belgique, (1993), pp. 2-3.
- [3] ISO. « **Plastiques - Détermination de la résistance au choc Izod** ». ISO 180: 2000 F, Belgique, (2000), pp. 1-10.
- [4] ISO. « **Plastiques - Analyse calorimétrique différentielle (DSC) - Partie 1 : principes généraux** ». ISO 11357-1: 2009 F, Belgique, (2009), pp. 1-12.
- [5] S. NEKKA, M. GUESSOUM, F. CHEBIRA et N. HADDAOUI, « **Effect of fiber content and chemical treatment on the thermal properties of spartium junceum fiber-reinforced polypropylene composites** ». International Journal of Polymeric Materials, (2008), Vol. 57, N° 8, pp. 771-784.
- [6] H. S. KIM, B. H. LEE, S. W. CHOI, S. KIM et H. J. KIM, « **The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour filled polypropylene composites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2007), Vol. 38, pp. 1473-1482.
- [7] ISO. « **Plastics - Thermogravimetry (TG) of polymers - Part 1: General principles** ». ISO 11358-1: 2014, Belgique, (2014), pp. 1-8.
- [8] ISO. « **Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 4: Tensile vibration - Non-resonance method** ». ISO 6721-4: (2008), Belgique, (2008), pp. 1-8.
- [9] Y. HE, « **Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 1. Theoretical considerations** ». Thermochimica Acta, (2005), Vol. 436, pp. 122-129.
- [10] A. SRIDEVIREDDY et K. R. RAO, « **A PC-based technique to measure the thermal conductivity of solid materials** ». Sensors and Transducers Journal, (2009), Vol. 100, N° 1, pp. 65-71.
- [11] ISO. « **Plastics — Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity - Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method** ». ISO 22007-2: 2008, Première Edition, Genève, Suisse, (2008), pp. 1-24.
- [12] L. MA, R. SRIVASTAVA, D. BARPANDA, T. FOWLER, T. THEOPHANOUS et N. VERGHESE, « **An inverse approach to characterize anisotropic thermal conductivities of**

a dry fibrous preform composite ». Journal of Reinforced Plastics and Composites, (2013), Vol. 32, N° 24, pp. 1916-1927.

[13] ISO. « **Détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques, en masse (MFR) et en volume (MVR)** ». ISO 1133:1999 F, Belgique, (1999), pp. 2-8.

[14] V. S. SREENIVASAN, D. RAVINDRAN, V. MANIKANDAN et R. NARAYANASAMY, « **Influence of fibre treatments on mechanical properties of short Sansevieria cylindrica/polyester composites** ». Materials and Design, (2012), Vol. 37, pp. 111-121.

[15] A. THYGESEN, J. ODDERSHEDE, H. LILHOLT, A. B. THOMSEN et K. STAHL, « **On the determination of cristallinity and cellulose content in plant fibres** ». Cellulose, (2005), Vol. 12, pp. 563-576.

[16] G. W. BECKERMANN et K. L. PICKERING, « **Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2008), Vol. 39, pp. 979-988.

[17] A. ROY, S. CHAKRABORTY, S. P. KUNDU, R. K. BASAK, S. B. MAJUMDER et B. ADHIKARI, « **Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model** ». Bioresource Technology, (2012), Vol. 107, pp. 222-228.

[18] ISO. « **Plastics – Determination of water absorption** ». ISO 62 : 1999, Belgique, (1999), pp. 1-13.

[19] S. HUSSEINSYAH, K. S. CHUN, C. M. YENG et A. ISMAIL, « **Tensile, thermal and water absorption properties of corn stalk filled low density polyethylene composites: Effect of coconut oil coupling agent** ». Sains Malaysiana, (2016), Vol. 45, N° 11, pp. 1733-1739.

IIII

Résultats et discussions

III. Résultats et discussions

Les résultats obtenus des différents tests effectués, sont présentés et discutés dans ce chapitre. D'une part, nous avons étudié la caractérisation structurale par IRTF, morphologique par DRX, ainsi que la caractérisation thermique par ATG de la farine de Genêt d'Espagne brute, non traitée, traitée par le vinyle triméthoxysilane (VTMS) et traitée par NaOH à différents temps (8, 24 et 48 heures). D'autre part, l'évolution des propriétés thermiques, thermo-physiques, rhéologiques, morphologiques et mécaniques des composites PP/GE, ont été étudié en fonction du taux de farine de Genêt d'Espagne et de la nature du traitement.

III.1. Caractérisation de la farine de Genêt d'Espagne

III.1.1. Analyse spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier

La structure de la farine GE, brute, non traitée, traitée par le VTMS, et traitée par le NaOH, est analysée en transmission à partir des pastilles farine/KBr. Les spectres obtenus sont représentés sur la **Figure III.1**.

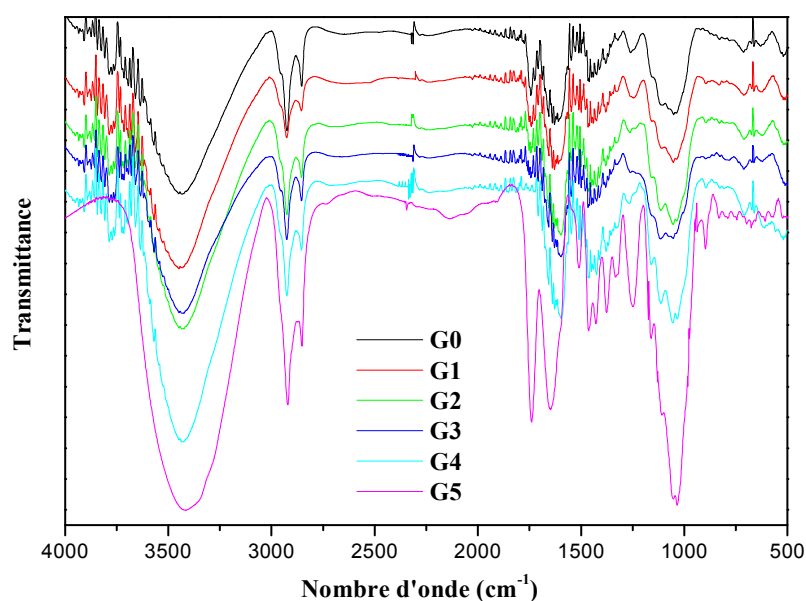


Figure III.1. Spectres IRTF de la farine de Genêt d' Espagne: (G0) Brute ; (G1) Non traitée ; (G2) Traitée par NaOH (8h) ; (G3) Traitée par NaOH (24h) ; (G4) Traitée par NaOH (48h) ; (G5) Traitée par VTMS.

Si on observe soigneusement les spectres, on constate que la structure de farine de Genêt d'Espagne a changé après le processus de traitement. Tous les pics ayant des nombres

d'onde supérieurs à 3000 cm^{-1} viennent de la vibration d'élongation des groupes d'hydroxyle (-OH). Ces groupes peuvent venir de plusieurs composants qui possèdent un ou plusieurs groupes d'hydroxyle dans leur structure.

Les nombres d'onde caractéristiques de la lignine se situent à 1650 cm^{-1} , entre 1510 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} , traduisent l'élongation symétrique des liaisons C=C du cycle aromatique présent dans la lignine. L'intensité de ces pics semble diminuer quand le temps de traitement alcalin augmente.

On constate aussi la présence d'un pic à 1737 cm^{-1} qui est associé à la vibration de d'élongation des groupements carbonyles (C=O) des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses (xylanes) ou de pectines dans la farine de Genêt d'Espagne. Par ailleurs, on observe qu'avec le traitement alcalin, une diminution de cette bande jusqu'à la disparition complète après 48h de traitement.

Entre 1450 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} se trouvent d'autres pics de cellulose. Les pics à 1411 cm^{-1} et 1390 cm^{-1} sont liés à la déformation de la cellulose et ceux à 1059 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} à la vibration de la chaîne cellulosique. Les vibrations d'élongation asymétriques correspondantes aux liaisons (C-H) des segments de la cellulose ou de la lignine vers 2926 cm^{-1} , diminuent après le traitement. Enfin, un pic vers 615 cm^{-1} lié à la rotation et la déformation du groupement (-OH) hors du plan. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Gopal** et col. [1], par **Corrales** et col. [2] et aussi par **Ramamoorthy** et col. [3]. **Roy** et col. [4] ont mentionné la disparition du pic des groupements C=O après 24h de traitement alcalin. Dans le même contexte, **Rachini** et col. [5] ont étudié l'effet du traitement de surface des fibres par des agents de couplage tels que les alcoxysilanes. Lors du traitement de la fibre avec un alcoxysilane, les groupes alcoxy (-Si-O-CH₃) sont hydrolysés par l'eau, formant des groupes silanol (-Si-OH) qui réagissent avec les groupes hydroxyle de la cellulose formant ainsi des covalents des liaisons (-Si-OC-) entre la fibre et le silane. De telles réactions réduisent l'absorption d'eau en consommant les groupes hydroxyle sur la surface de la fibre et minimisent la possibilité d'interaction de l'eau avec la surface de la fibre par des liaisons hydrogène.

III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des farines GE sont présentées dans la **Figure III.2**. Les farines de GE présentent trois pics de cristallinité pour la farine de GE brute; et quatre pics de cristallinité pour la farine de GE non traitée, ainsi que les farines de GE traitées. Un premier pic entre $2\theta = 21\text{-}23^\circ$, avec une intensité supérieure à 600 u.a, qui correspond au plan

cristallographique (2 0 0), et les deux pics proches de $2\theta = 15-17^\circ$, avec une intensité à environ 300 u.a, qui correspondent aux plans cristallographiques (1 1 0) et (1 -1 0), respectivement. Le dernier pic proche de $2\theta = 34^\circ$ avec une faible intensité, qui correspond au plan cristallographique (0 0 4). **Ma** et col. [6] ont rapporté les résultats de l'analyse par DRX des composites d'amidon de maïs et des fibres cellulosique, plastifiés avec du glycérol. Les échantillons avec 20% de fibres cellulosiques ont présentés deux pics de cristallinité, l'un est plus intense près de $22,5^\circ$ et l'autre pic proche de 15° . Selon d'autres auteurs, la présence des pics de diffraction proches à $2\theta = 15^\circ$ et $2\theta = 22,5^\circ$ indique que la fibre est semi-cristalline [7-10].

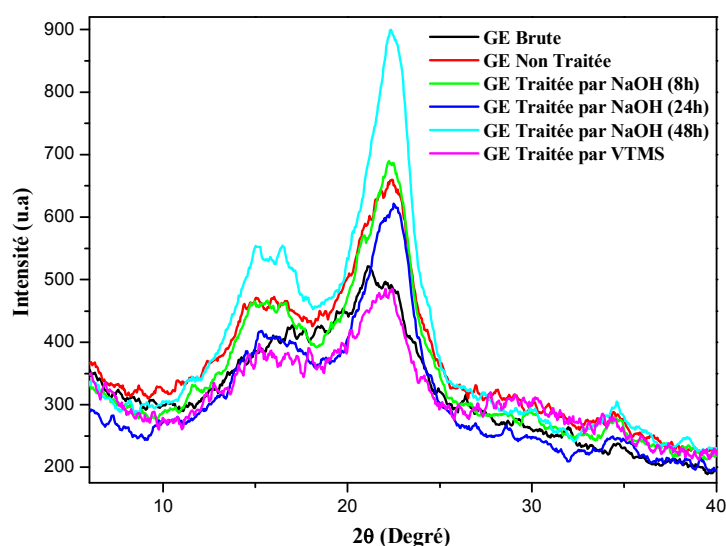


Figure III.2. Diffractogrammes DRX des différentes farines de Genêt d'Espagne.

Le traitement alcalin des fibres lignocellulosiques modifie leur surface et leur structure cristallographique. Outre des zones totalement cristallines et des zones totalement amorphes, il y a certaines zones d'ordre intermédiaire où la configuration moléculaire est susceptible de changer par le traitement chimique. Ceci est dû au traitement alcalin qui conduit à l'élimination de quelques composants tels que la lignine, l'hémicellulose et de la pectine qui se traduit par l'augmentation de la cristallinité des fibres. Les diffractogrammes DRX montrent que l'intensité du plan cristallographique (2 0 0) ont été significativement augmentées après les traitements alcalins de la farine GE. Par contre, le traitement par VTMS a conduit à une diminution de l'intensité du même pic. **Beckermann** et col. [9] ont rapportés que lorsque la teneur en cellulose cristalline est élevée, les deux pics situés à $2\theta = 15,2^\circ$ et $2\theta = 16,6^\circ$, sont

plus prononcés, et lorsque la fibre contient de grandes quantités de constituants amorphes (lignine, hémicelluloses, pectines, ...etc.), ces deux pics apparaissent comme un large pic.

Dans notre étude, une augmentation de la cristallinité a été observée après la mercerisation et les résultats sont présentés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Les taux de cristallinité et les tailles des cristallites des différentes farines de Genêt d'Espagne.

Matériaux	I_{200} ($2\theta = 22,5^\circ$)	I_{AM} ($2\theta = 18,5^\circ$)	β (rad) $\times 10^3$	X_c (%)	L (nm)
GE brute	521,03	425,67	39,79	18	3,51
GE-NT	660,13	450,25	48,87	26	2,86
GE-NaOH (8h)	687,66	395,69	45,55	42	3,07
GE-NaOH (24h)	620,81	374,06	42,24	40	3,31
GE-NaOH (48h)	898,52	467,94	42,06	48	3,32
GE-VTMS	485,12	364,35	39,97	25	3,50

La cristallinité de la farine de GE est plus élevée pour un long temps de traitement de 48 heures. Cette augmentation de la cristallinité peut être attribuée à l'élimination des composants amorphes, tels que la lignine et l'hémicelluloses. Toutefois, le traitement par le silane (VTMS) a peu d'effet sur le taux de cristallinité. Dans ce contexte, **Abraham** et col. [11] ont étudié l'effet du traitement alcalin de différentes fibres naturelles par DRX et ont observé une augmentation du taux de cristallinité des fibres après mercerisation. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs [9, 12].

Les résultats des calculs des tailles de cristallites de la farine GE brute, non traitée et traitée sont regroupés dans le **Tableau III.1**. La farine GE brute possède la grande taille de cristallite ($L = 3,51$ nm) à cause de l'existence des différents composants de la farine. Par contre, celle non traitée possède la plus faible taille des cristallites ($L = 2,86$ nm). D'autre part, il est clair que le traitement chimique augmente la taille des cristallites de 2,86 nm à 3,50 nm. **Roy** et col. [4] ont constaté que la taille des cristallites et le taux cristallinité augmentent quand le temps du traitement alcalin augmente. L'augmentation de la taille des cristallites permet de réduire la réactivité chimique et la capacité d'absorption d'eau [10, 13].

III.1.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La Figure III.3 représente les thermogrammes TG des farines de GE.

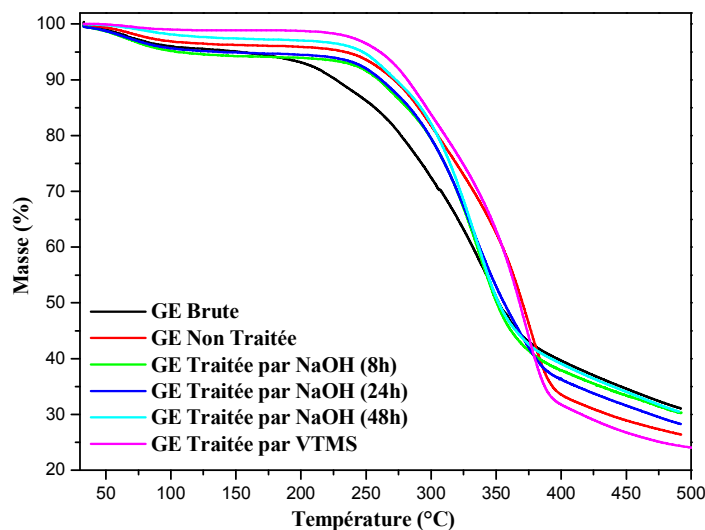


Figure III.3. Thermogrammes TG de farine du Genêt d'Espagne non traitée et traitée.

Les thermogrammes peuvent être divisés respectivement en trois zones de températures. Une faible perte de masse du matériau a été observée à des températures aux environs de 100 °C, cette perte de masse est due à l'évaporation de l'eau absorbée par la farine de GE. Dans cette zone, la perte de masse du matériau est inférieure à 10%. Conformément à la littérature, il a été établi qu'il n'y a pas de dégradation jusqu'à 160 °C. Au-dessus de cette température, la stabilité thermique diminue progressivement et la décomposition de farine de GE se produit. Les charges cellulosiques hydrophiles sont soumis à un processus de déshydratation au cours de laquelle 5-8 % d'eau adsorbée sera éliminée. La quantité d'eau adsorbée dépend de l'humidité ambiante [14].

La deuxième étape de perte de masse a été observée entre 200 et 275 °C, ceci peut être attribué à la décomposition thermique de l'hémicellulose et de la lignine. La troisième étape de décomposition entre 275 et 400 °C, une perte de masse significative qui résulte de la décomposition thermique de la cellulose.

Dans cette zone, la perte de masse du matériau diminue par 60 – 70 %. Quand la température dépasse 400 °C, la perte de masse n'est pas considérable comme dans la zone précédente. Cette perte de masse est la conséquence d'une dégradation thermique de la lignine qui est considérée comme le constituant le plus stable thermiquement relativement aux autres constituants des fibres végétales.

Dans la littérature, la dégradation thermique de l'hémicellulose prend place à des températures entre 150 et 350 °C. La cellulose se dégrade à des températures entre 275 et 350 °C, tandis que la lignine se dégrade à des températures entre 250 et 550 °C [15-18].

On remarque aussi que le traitement par NaOH pendant 48 heures augmente la stabilité thermique du GE. Ceci peut être attribué au fait que NaOH dissout les hémicelluloses et les pectines qui sont moins stables thermiquement relativement aux lignines et à la cellulose, ce qui améliore la stabilité thermique de la farine de GE. Alors que les temps de traitement courts n'ont pas montré une amélioration de la stabilité thermique de la farine. Ceci peut être dû à la faible concentration de NaOH.

D'autre part, nous remarquons que le traitement par l'agent de couplage (VTMS) a amélioré la stabilité thermique de la farine de GE par rapport à celle traitée par mercerisation. La modification par le VTMS a augmenté T_{dd} de la farine GE de 13 °C plus que celle traitée par mercerisation à un temps de 48 heures. Ceci est dû à la liaison de greffage du silane à la farine. Le traitement par le silane peut aussi provoquer la dissolution partielle des hémicelluloses, des cires et des pectines et les impuretés à la surface de la fibre, ce qui a été démontré par les résultats de l'IRTF, il s'ensuit une amélioration de la stabilité thermique [19]. Le **Tableau III.2** résume les différents paramètres mesurés lors de l'analyse thermogravimétrique des farines GE.

Tableau III.2. Valeurs des paramètres de dégradation thermique des farines de Genêt d'Espagne.

Matériaux	T_{dd} (°C)	T_{dmax} (°C)	Résidu (%) à $T = 475$ °C
GE brute	257	349	32,43
GE-NT	291	378	27,29
GE-NaOH (8h)	285	341	31,64
GE-NaOH (24h)	277	334	29,50
GE-NaOH (48h)	298	337	31,90
GE-VTMS	311	372	25,08

III.2. Caractérisation des composites Polypropylène/Farine de Genêt d'Espagne

III.2.1. Propriétés rhéologiques (Indice de fluidité)

L'indice de fluidité des composites a été déterminé par la mesure du débit gravimétrique extrudé pendant un temps de référence (10 min) sous une contrainte exercée; en fonction du taux de renfort et de la nature et le temps de traitement.

a. Effet du taux de farine et le temps du traitement

La **Figure III.4** illustre l'évolution de l'indice de fluidité des composites PP/GE, en fonction du temps de traitement de la farine de GE. On observe une diminution de l'indice de fluidité avec l'augmentation du taux de farine. Ceci est dû à l'agglomération de la farine de Genêt d'Espagne qui constitue des obstacles aux mouvements libres des chaînes polymériques en empêchant l'écoulement du matériau composite. Ces résultats concordent avec ceux trouvés par **Ikhlef et col. [20]** ainsi que **Demir et col. [21]**.

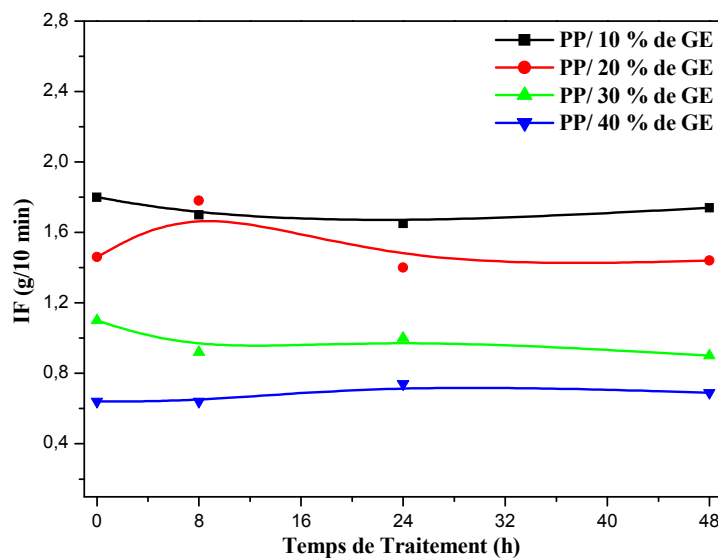


Figure III.4. Variation de l'indice de fluidité des composites PP/GE en fonction du temps de traitement alcalin de la farine GE.

D'autre part, on remarque que le temps de traitement n'a pas d'effet sur l'indice de fluidité.

b. Effet du traitement

La **Figure III.5** montre les variations de l'indice de fluidité des composites PP/GE à farine non traitée, traitée par le VTMS, ainsi que celle traitée par mercerisation à différents temps. On constate une légère diminution de l'indice de fluidité des composites à farine traitée par NaOH comparés à ceux à farine non traitée, cette diminution devient plus importante dans les composites contenant la farine de GE traitée par le silane à cause de la bonne adhésion interfaciale entre le PP et la farine de GE (greffage de la cellulose sur la chaîne du polypropylène, ce qui augmente le poids moléculaire). D'autre part, l'augmentation du taux de la farine de GE, augmente la viscosité ce qui rend la transformation plus difficile.

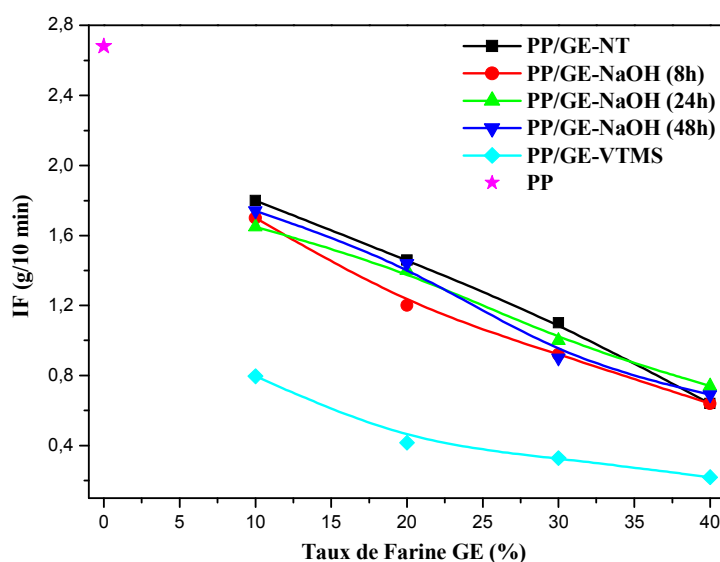


Figure III.5. Variations de l'indice de fluidité des composites PP/GE en fonction du taux de farine non traitée et traitée.

III.2.2. Propriétés thermiques

III.2.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique des fibres naturelles peut être considérée comme l'un des facteurs qui limitent leur utilisation en tant que renfort dans les composites [22].

La décomposition du polypropylène commence à environ 400 °C, due à la rupture des liaisons C-C de la chaîne principale [23, 24], cette température est supérieure à celle des farines GE.

Le PP possède un processus de décomposition en une seule étape de 400 à 500 °C, tandis que les composites montrent clairement un processus en deux étapes. La première étape correspond à la décomposition de la farine GE entre 235 °C et 400 °C (décomposition de la

cellulose), et la deuxième étape correspond à celle de la matrice PP (entre 400 °C et 507 °C). Les composites présentent une stabilité thermique intermédiaire entre celle de la farine et celle de la matrice. L'ajout de farine de GE diminue donc la stabilité thermique du PP (**Figure III.6**).

En général, l'ajout de fibre diminue la stabilité thermique de composite car la stabilité thermique des fibres étant plus faible que celle du PP, la dégradation de la fibre peut accélérer la décomposition du polypropylène [23], ceci est due à la quantité d'interface avec les fibres qui est plus importante pour les petites farines (<100µm), lorsque celles-ci commencent à se décomposer (avant le polypropylène) la surface de PP pouvant commencer à se dégrader est alors plus élevée (le polymère liant) et la décomposition est accélérée.

Nous avons constaté que l'ajout de la farine de GE dans le PP conduit à une diminution de la stabilité thermique du matériau. Nous avons donc voulu déterminer l'influence du procédé de traitement sur la décomposition des composites. Pour ceci, les différents composites ont été analysés par thermogravimétrie et les résultats sont présentés sur les **Figures III.7 à III.10**.

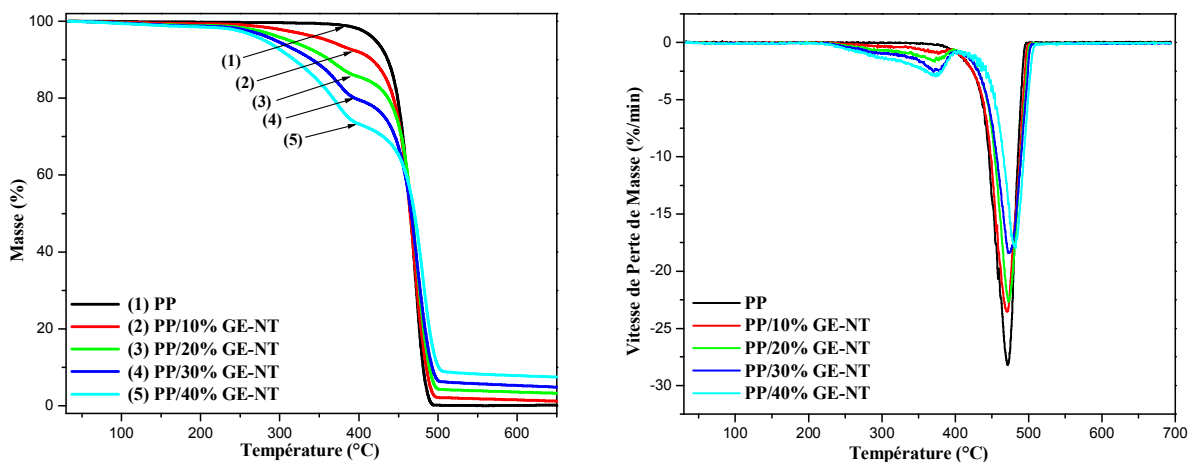


Figure III.6. Thermogrammes TG-DTG des composites PP/GE à farine non traitée.

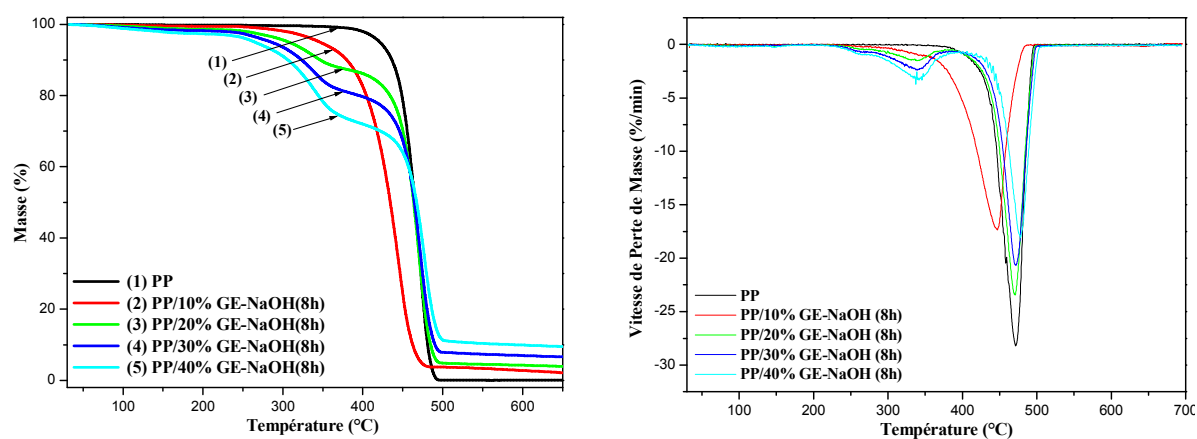


Figure III.7. Thermogrammes TG-DTG des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (8h).

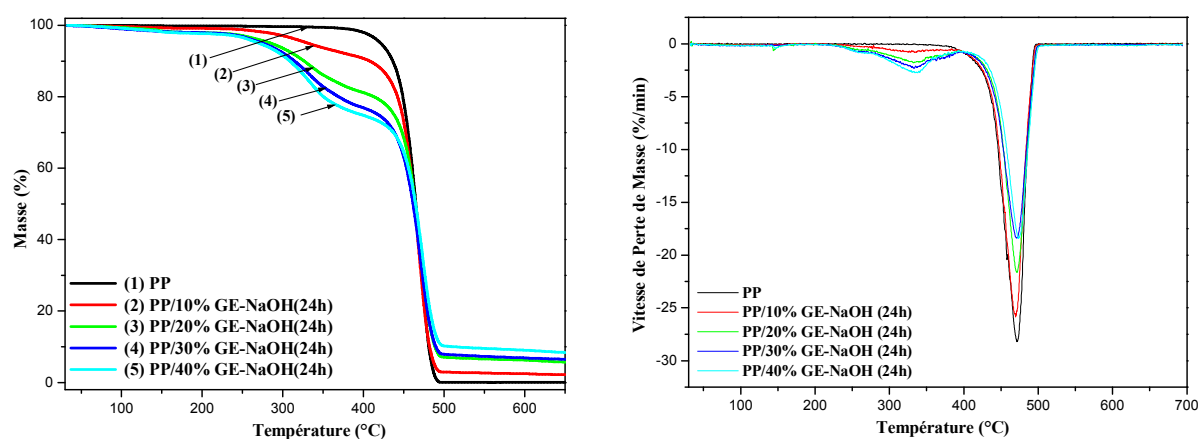


Figure III.8. Thermogrammes TG-DTG des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (24h).

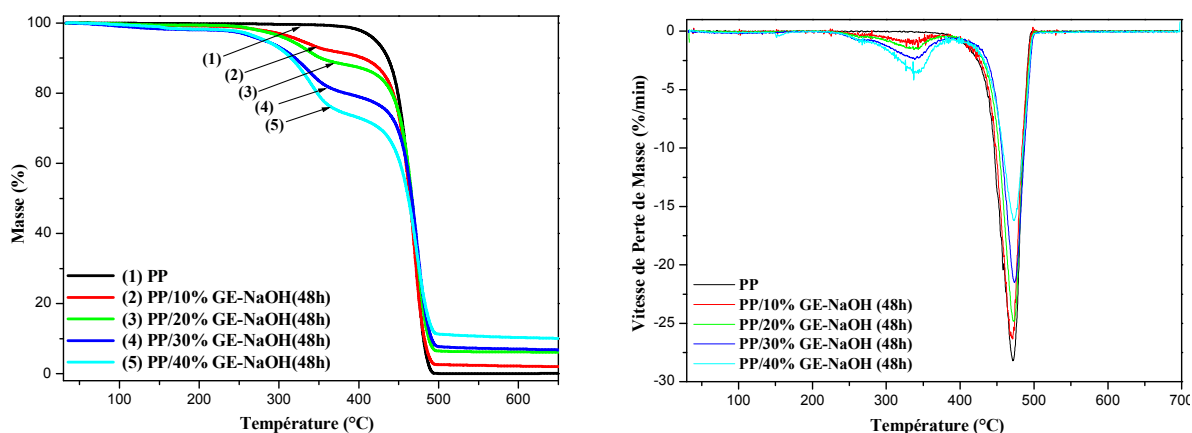


Figure III.9. Thermogrammes TG-DTG des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (48h).

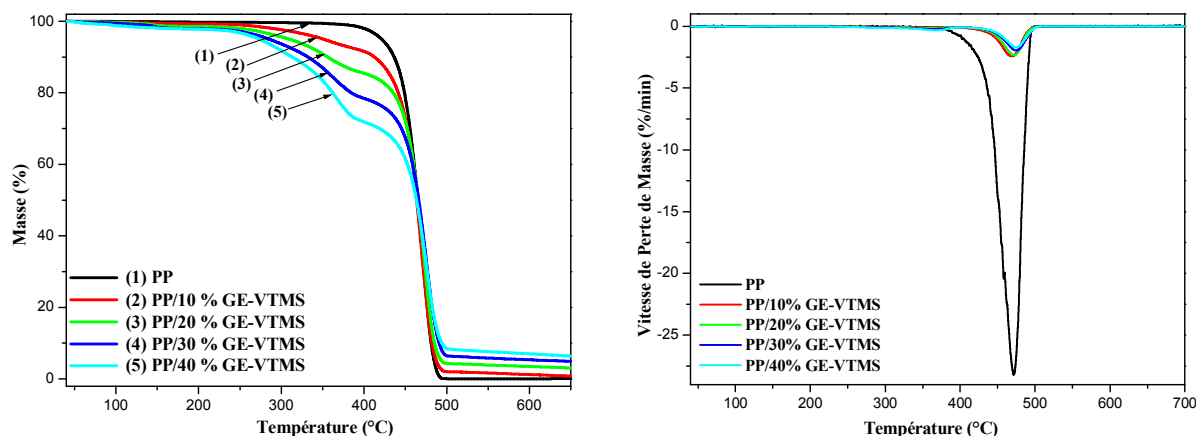


Figure III.10. Thermogrammes TG-DTG des composites PP/GE à farine traitée par VTMS.

a. Effet du traitement

A teneur égale de farine de GE (30%), les températures de début de décomposition pour les composites à farine non traitée, traitée avec NaOH (8h, 24h et 48 h) et avec VTMS sont de l'ordre de 237, 246, 251, 255 et 258 °C respectivement (**Figure III.11 et tableau III.3**). Nous constatons qu'il y a une augmentation de la température de début de décomposition des composites à farine traitée comparées à celle des composite à farine non traitée. Ce résultat peut s'expliquer par l'effet du traitement par NaOH qui a conduit à une diminution des hémicelluloses qui sont moins stable thermiquement que la cellulose. D'autre part, le

traitement par VTMS a amélioré aussi la stabilité thermique des composites. Le silane a deux groupements fonctionnels: le groupement méthoxy hydrolysable capable de condenser avec les hydroxyles de la farine, et le groupement organofonctionnel (le vinyle) capable de faire des interactions avec la matrice thermoplastique. On note aussi que les températures de décomposition maximales qui correspondent à la température à laquelle on enregistre une vitesse de perte maximale (T_{dmax}) n'ont pas subi un changement significatif. D'autres auteurs ont montré également que le traitement des fibres, et notamment le traitement alcalin ou par le silane, améliore la stabilité thermique des composites [23, 25, 26].

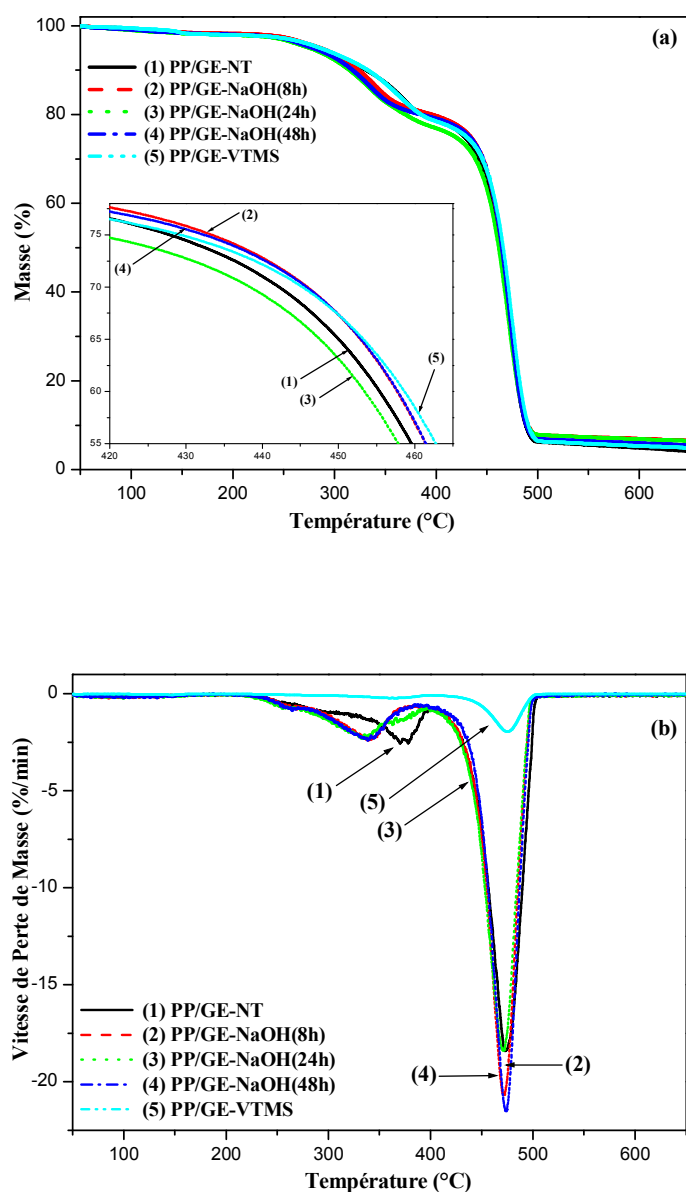


Figure III.11. Thermogrammes TG-DTG des composites PP/30% GE : (a) TG ; (b) DTG.

Les résultats de la dégradation thermique des composites PP/30% GE sont regroupés sur le **Tableau III.3**.

Tableau III.3: Paramètres de dégradation des composites PP/30% GE.

Matériau	T _{dd} (°C)	T _{dmax} (°C)	Résidu (%) à T = 650 °C
PP	446	473	0,20
PP/30% GE-NT	237	473	4,88
PP/30% GE-NaOH (8h)	246	472	6,78
PP/30% GE-NaOH (24h)	251	471	6,57
PP/30% GE-NaOH (48h)	255	474	6,98
PP/30% GE-VTMS	258	475	4,78

III.2.2.2. Analyse calorimétrique différentiel (DSC)

Les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c), les enthalpies de fusion (ΔH_f) et de cristallisation (ΔH_c), ainsi que le taux de cristallinité (X_c), sont déterminés et calculés à partir des thermogrammes DSC, et sont résumés dans le **Tableau III.4**.

a. Effet du taux de farine GE

Les **Figures III.12 à III.16** représentent des exemples des thermogrammes DSC (deuxième et troisième cycle) du PP et des composites PP/GE. Le polypropylène utilisé dans cette étude est un copolymère contenant 7% d'éthylène. La plage de fusion du polymère est visible sous forme de pics endothermiques. Il exhibe deux pics de fusion : le premier à environ 130 °C (une valeur de début de fusion à 114,2 °C), et est attribué à la fusion du bloc polyéthylène (dont la taille du pic est proportionnelle au pourcentage du bloc d'éthylène dans le copolymère), et le principal pic de fusion à environ 144 °C (une valeur de début de fusion à 139,7 °C). Le PP montre une chaleur spécifique de fusion de 52 J/g.

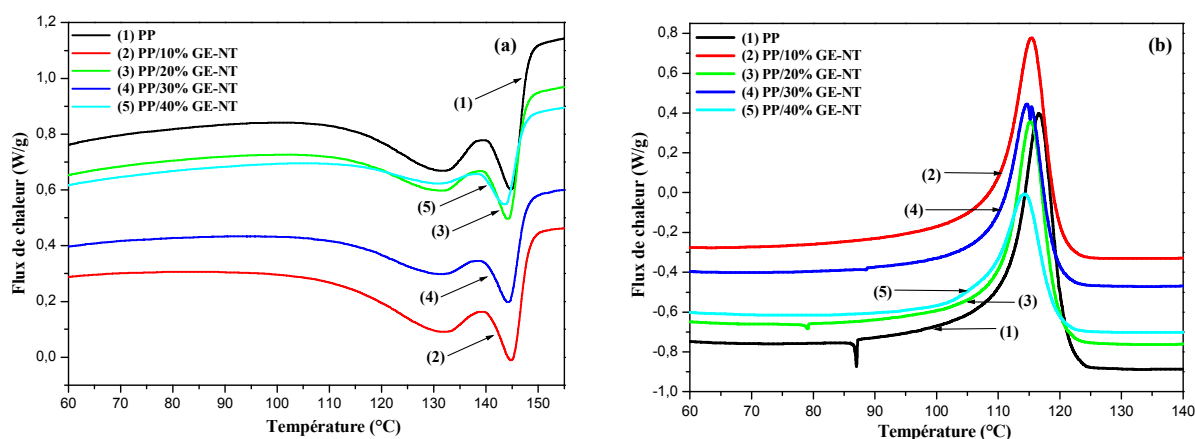


Figure III.12. Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE à farine non traitée:
(a) Chauffage ; (b) Refroidissement.

Un pic exothermique sur les courbes de refroidissement est un pic de cristallisation. Le polypropylène se cristallise rapidement, il montre une ligne presque verticale après nucléation. Le matériau montre une chaleur spécifique de cristallisation de 62 J/g.

Le processus de cristallisation des composites est contrôlé par deux facteurs principaux. Les additifs ayant un effet nucléant facilitent la cristallisation, et ont ainsi une influence positive sur le taux de cristallinité. En revanche, certains additifs s'opposent à la migration et la diffusion des chaînes macromoléculaires à la surface des fibres et ont un effet négatif sur la cristallisation [27, 28]. Dans la présente étude, au-delà d'un taux d'incorporation de 10 %, c'est le deuxième effet induit par les farines GE qui prédomine. Par ailleurs, ce comportement peut être également attribué à un phénomène de chimie-cristallisation lié à la présence de chaînes courtes (donc les chaînes sont plus mobiles), générées par des coupures de chaînes (Tableau III.4).

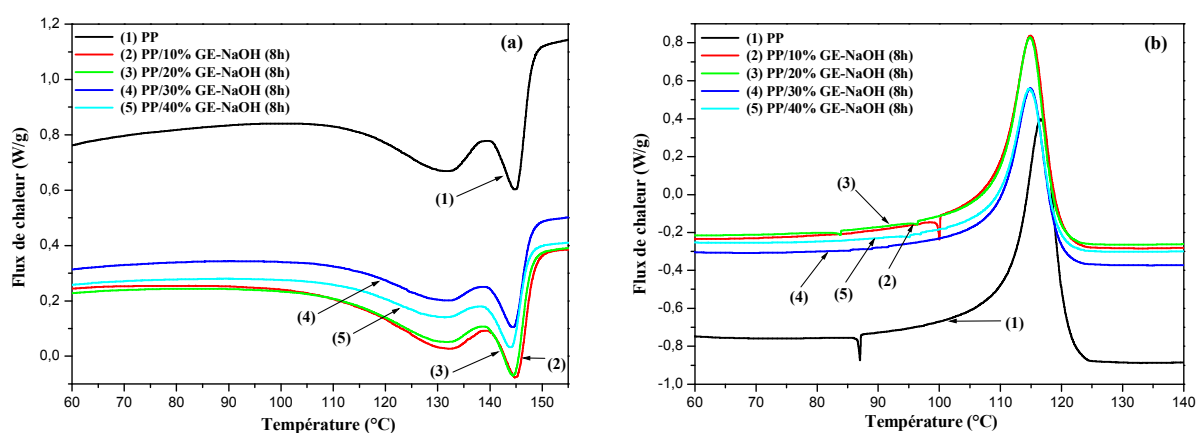


Figure III.13. Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (8h): (a) Chauffage ; (b) Refroidissement.

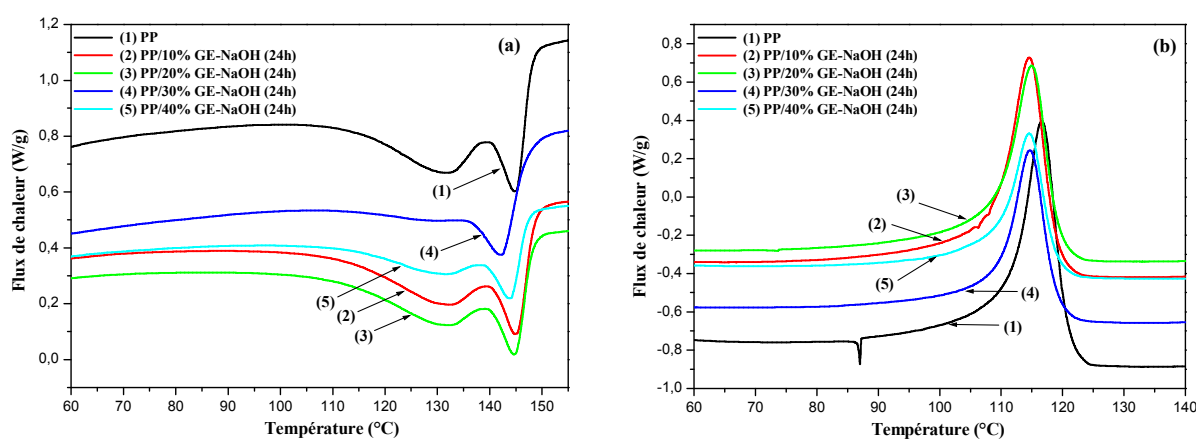


Figure III.14. Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (24h): (a) Chauffage ; (b) Refroidissement.

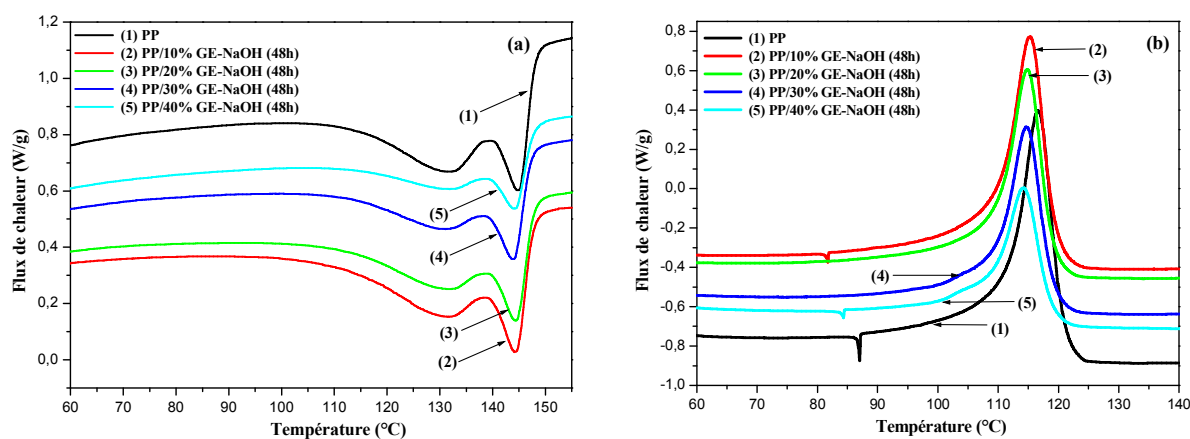


Figure III.15. Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (48h): (a) Chauffage ; (b) Refroidissement.

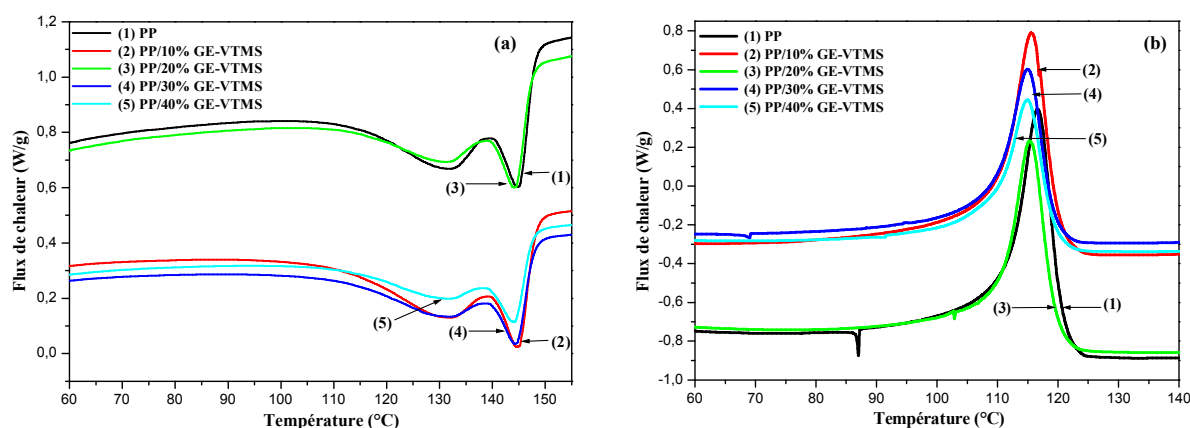


Figure III.16. Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE à farine traitée par VTMS : (a) Chauffage ; (b) Refroidissement.

Comme on le remarque dans le **Tableau III.4**, l'incorporation de la farine de Genêt d'Espagne non traitée ou traitée au polypropylène n'a pas une grande influence sur l'allure du pic, la valeur de la température de fusion ou de cristallisation. **Luz** et col. [29] ont montré que la fibre de canne à sucre agit comme site de nucléation pour la cristallisation du PP, ce qui améliore T_c et ΔH_c . **Quan** et col. [30] ont rapporté que la présence de sites de nucléation à la surface de la fibre affecte la cristallisation et que les fibres cellulosiques ayant de nombreux sites de nucléation à la surface induisent la trans-cristallisation dans le PP. **Joseph** et col. [31] ont conclu que la quantité de fibre de sisal ajoutée au PP augmente la température de

cristallisation et que la chaleur de cristallisation a également été augmentée, indiquant que les fibres accélèrent le processus de cristallisation.

Tableau III.4. Les propriétés thermiques du PP et des composites PP/GE.

Matériau	Cycle 3 (Chauffage)		Cycle 2 (Refroidissement)		X_c (%)
	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	
PP	52	130 / 144	- 62	117	38
PP/10 % GE-NT	55	131 / 143	- 61	115	44
PP/20 % GE-NT	46	131 / 143	- 50	115	42
PP/30 % GE-NT	41	142	- 45	115	42
PP/40 % GE-NT	29	141	- 34	114	35
PP/20 % GE-NaOH (8h)	50	132 / 144	- 55	115	45
PP/20 % GE-NaOH (24h)	51	131 / 144	- 53	115	46
PP/10 % GE-NaOH (48h)	60	131 / 143	- 62	115	48
PP/20 % GE-NaOH (48h)	49	131 / 143	- 52	115	44
PP/30 % GE-NaOH (48h)	40	130 / 142	- 43	115	41
PP/40 % GE-NaOH (48h)	29	143	- 33	114	35
PP/10 % GE-VTMS	56	131 / 144	- 64	115	45
PP/20 % GE-VTMS	43	142	- 50	115	39
PP/30 % GE-VTMS	37	130 / 142	- 49	115	38
PP/40 % GE-VTMS	30	130 / 143	- 42	115	36

A partir des résultats du **Tableau III.4** ci-dessus, on observe que le taux de cristallinité X_c augmente avec l'incorporation de la farine GE, mais aucune tendance cohérente n'a été observée. Pour certains composites (contenant moins de 20% de farine GE), le X_c était supérieur à celui de la matrice PP. Dans les autres composites, les valeurs X_c étaient similaires ou plus petits indiquaient que la farine GE joue un rôle important dans la nucléation hétérogène du PP. Ceci peut s'expliquer par la capacité de nucléation de la farine cellulosique, qui modifie la cinétique de cristallisation de la matrice PP [29, 32, 33]. Nekkaa et col. [34] ont mentionné que l'incorporation de la fibre GE dans le PP cause une amélioration de la cristallinité. Joseph et col. [31] ont aussi mentionné que l'incorporation de la fibre de sisal dans le PP améliore la cristallinité des composites.

b. Effet du traitement

La comparaison des thermogrammes DSC obtenus à partir de PP vierge et des composites contenant 20% de farine GE sont présentées sur la **Figure III.17**. Il a été observé que le traitement par NaOH ou par VTMS n'avait pas d'effet significatif sur la température de fusion et de cristallisation. D'autre part, l'enthalpie de fusion (ΔH_f) et l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c) sont plus faibles dans les composites contenant de la farine GE-VTMS que dans celles contenant des GE-NaOH. Ce comportement est dû au greffage de la farine GE sur les chaînes de PP et la formation d'un réseau. La structure du réseau rend la chaîne des macromolécules moins flexible, de sorte que la cristallisation devient plus difficile. Ceci est la preuve d'un plus faible taux de cristallinité dans les échantillons contenant de la farine GE-VTMS.

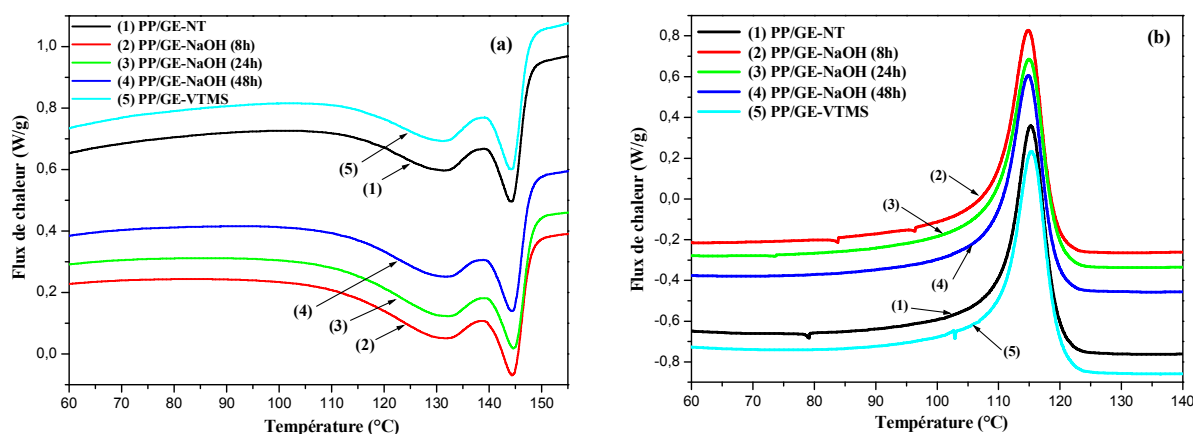


Figure III.17. Thermogrammes DSC des composites PP/20% GE :

(a) Chauffage ; (b) Refroidissement.

Bengtsson et col. [35] ont trouvé que la température de fusion et l'enthalpie de fusion étaient plus faibles dans les composites réticulés que ceux non réticulés, ce qui indique un degré de cristallinité plus faible dans les échantillons réticulés. Ces chercheurs ont rapporté que la cristallinité diminue également avec une quantité de silane ajouté pendant le traitement. Une cristallinité plus faible dans les échantillons greffés par silane a également été rapportée par d'autres auteurs [36, 37]. **Quan** et col. [30] ont mentionné que les fibres de cellulose traitées et non traitées avaient toutes une possibilité de se trans-cristalliser, en particulier pour les fibres de cellulose traitées par l'hydroxyde de sodium.

III.2.2.3. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les propriétés mécaniques dynamiques comme le module de conservation (E'), le module de perte (E'') et le coefficient de perte ($\tan\delta$) du polypropylène et des composites PP/GE sont évaluées à une gamme de température allant de - 80 à 100 °C.

a. Effet du taux de farine GE

La **Figure III.18** représente la variation du module de conservation (E') en fonction de la température pour le PP et les composites contenant 10 à 40 % de farine de GE non traitée. Notez que E' diminue avec la température en raison de l'augmentation de mobilité des segments de polymère. Dans les polymères semi cristallins comme le PP, lors de la transition, seule la partie amorphe subit un mouvement segmentaire, tandis que la région cristalline reste solide jusqu'à la température de fusion. La comparaison entre le PP et les composites PP/GE montre que l'incorporation de la farine non traitée entraîne une diminution du module de conservation. Ceci peut s'expliquer par deux raisons: la combinaison des effets hydrodynamiques de la farine dans le milieu viscoélastique et de la contrainte mécanique produite par la farine, ce qui réduit la mobilité et la déformabilité de la matrice PP [37]. Les valeurs de E' inférieures à celles du PP peuvent être attribuées à l'effet de pseudo-lubrification offert par la farine GE. La farine de Genêt d'Espagne facilite le glissement des groupes méthylène des chaînes PP, ce qui facilite les changements conformationnels moléculaires, introduisant ainsi une flexibilité et une mobilité de courts segments du PP (mouvement des segments de méthylène) dans les composites PP/GE [38]. Aussi, ceci est peut être dû à l'incompatibilité des deux phases présentes dans le composite et l'existence de force de répulsion entre elles. Ces facteurs augmentent la distance entre la farine et la matrice, ce qui réduit la vitesse de transfert de contraintes de la matrice aux farines.

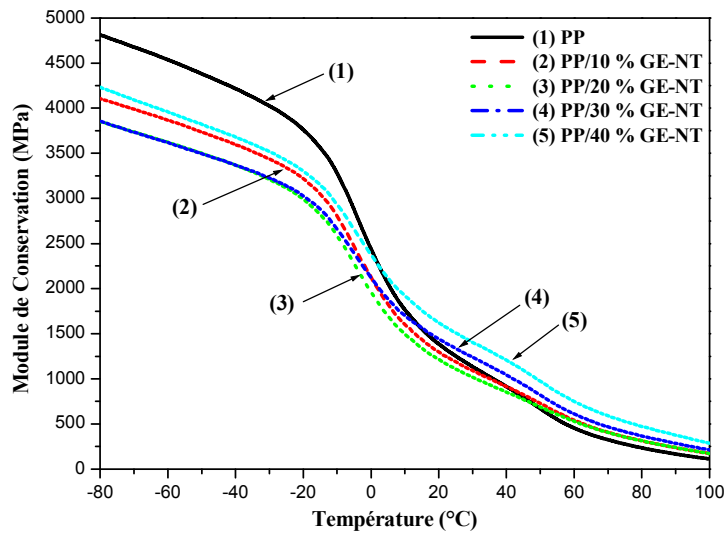


Figure III.18. Variation du module de conservation (E') du PP et des composites PP/GE à farine non traitée en fonction de la température.

L'évolution du coefficient de perte ($\tan\delta$) en fonction de la température est représentée sur la **Figure III.19**. Deux relaxations sont observées sur la plage de température étudiée; une relaxation de température à 3 °C, qui est attribuée à la transition vitreuse de la phase amorphe. Une autre apparaît vers 75 °C et est dû à la transition liée à la formation de cristallites. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par **Joseph et col. [39]**. Les variations du module de perte (E'') en fonction de la température présentée sur la **Figure III.20** montrent également le même comportement que celui décrit pour le coefficient de perte ($\tan\delta$).

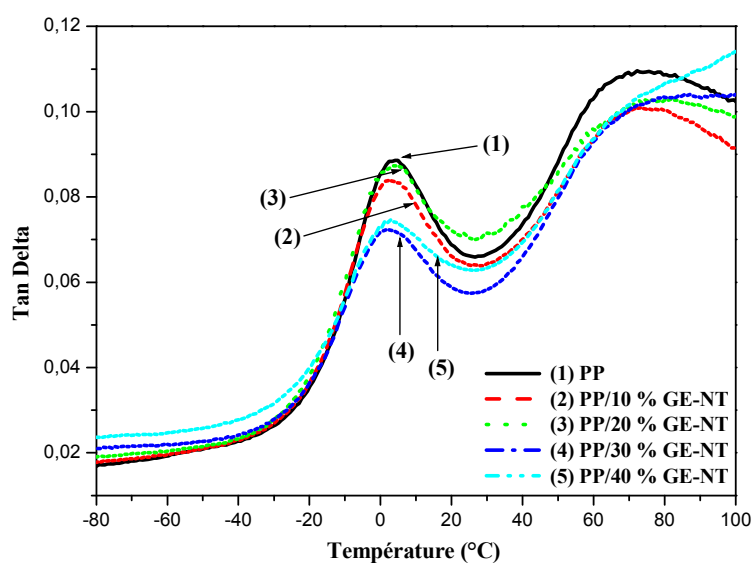


Figure III.19. Variations du coefficient de perte ($\tan \delta$) du PP et des composites PP/GE à farine non traitée en fonction de la température.

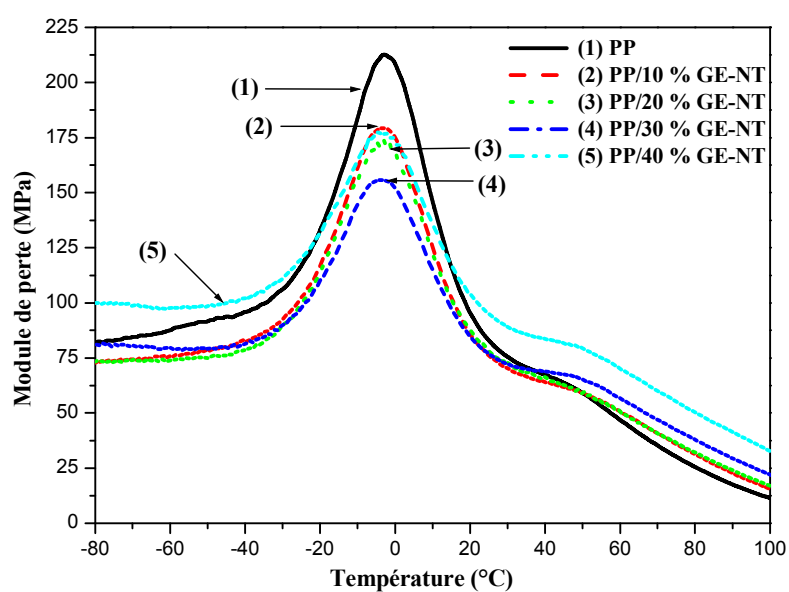


Figure III.20. Variations du module de perte (E'') du PP et des composites PP/GE à farine non traitée en fonction de la température.

b. Effet du traitement

La **Figure III.21** représente les variations du module de conservation (E') en fonction de la température pour les composites contenant 10 à 40% de farine GE non traitée, traitée par NaOH (48h) et traitée par VTMS, respectivement. Les résultats ont indiqué que les traitements chimiques affectent significativement le module de conservation des composites. Ce module augmente dans les composites contenant la farine traitée par rapport à celle non traitée. Le traitement alcalin a provoqué le gonflement de la farine cellulosique et l'élimination de l'hémicellulose et d'autres impuretés de la surface de la farine. L'élimination des impuretés a permis d'améliorer les propriétés mécaniques dynamiques, et l'adhésion farine-matrice dans les applications composites [40]. Ce traitement permet aussi d'éliminer la lignine de la farine GE, diminuant ainsi le nombre d'agglomérats et contribuant ainsi à une meilleure diffusion des particules dans la matrice polymérique.

Le traitement par le silane induit un effet de renforcement, du fait que cet agent de couplage (silane) améliore l'adhésion matrice-farine. C'est pourquoi on observe une augmentation des valeurs de module de conservation des composites lorsque la farine a été traitée par le silane, indiquant une meilleure adhésion interfaciale entre le polymère et la farine. De nombreuses études ont montré que le silane présente une bonne affinité vis-à-vis des substrats cellulosiques. Il est connu que les groupes méthoxy ($-OCH_3$) dans le silane peuvent être hydrolysés pendant le processus de traitement de la farine, pour produire du silanol ($-Si(OH)_3$) [39, 41]. Ces groupes silanols peuvent soit développer une liaison siloxane covalente, soit former des liaisons hydrogène avec des groupes $-OH$ de la farine cellulosique.

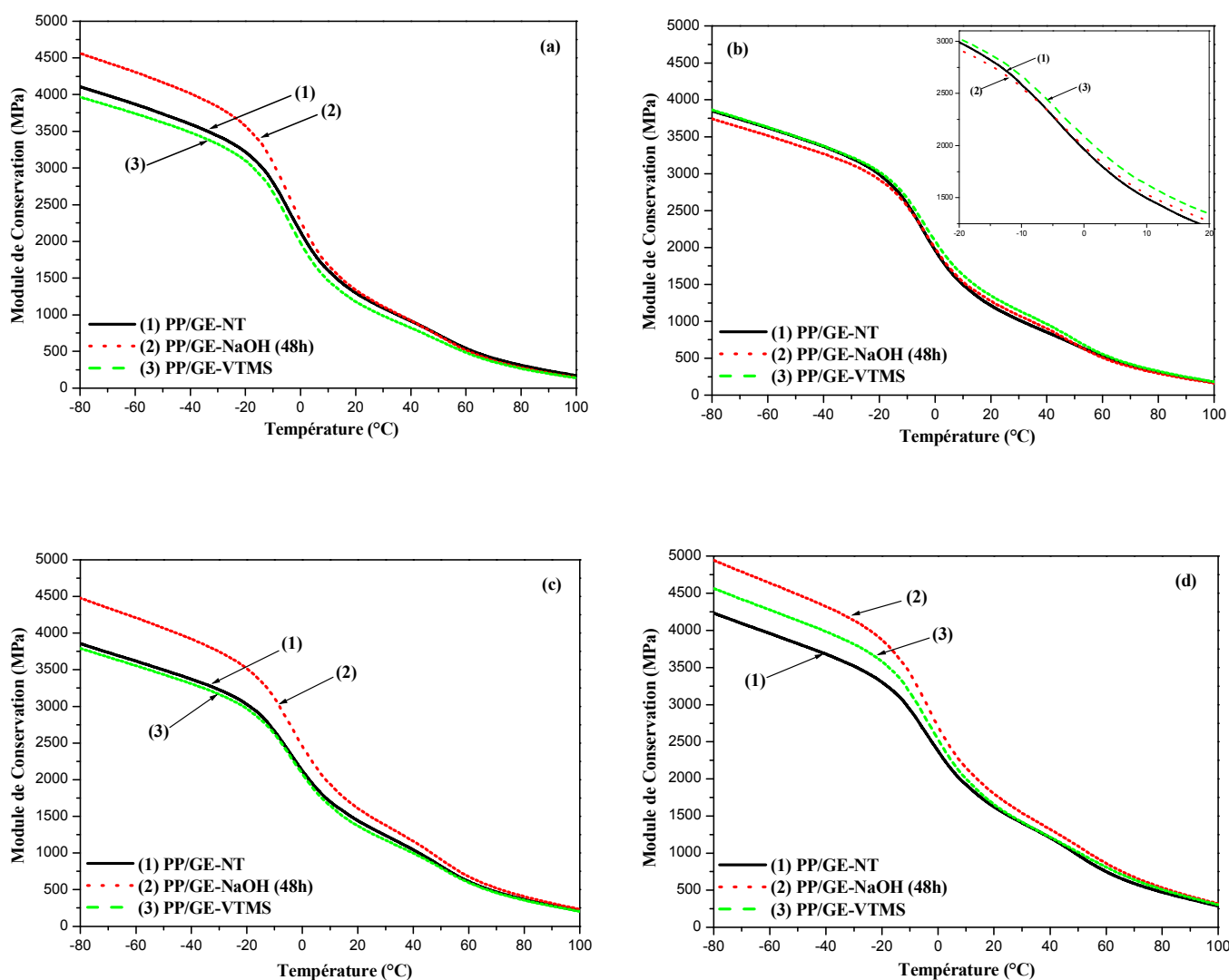


Figure III.21. Variations du module de conservation des composites PP/GE en fonction de la température:
(a) 10% GE ; (b) 20% GE ; (c) 30% GE ; (d) 40% GE.

La **Figure III.22** montre les variations du coefficient de perte ($\tan\delta$) en fonction de la température pour les composites contenant 10 à 40 % de farine GE non traitée, traitée par NaOH (48h) et traitée par VTMS, respectivement. Deux relaxations peuvent être observées: (β) et (α). Le pic dominant (β) représente la transition des parties amorphes du PP, et la température du maximum du pic de perte est attribuée à la température de transition vitreuse (T_g). Cette transition correspond à une diminution significative du module de conservation (E').

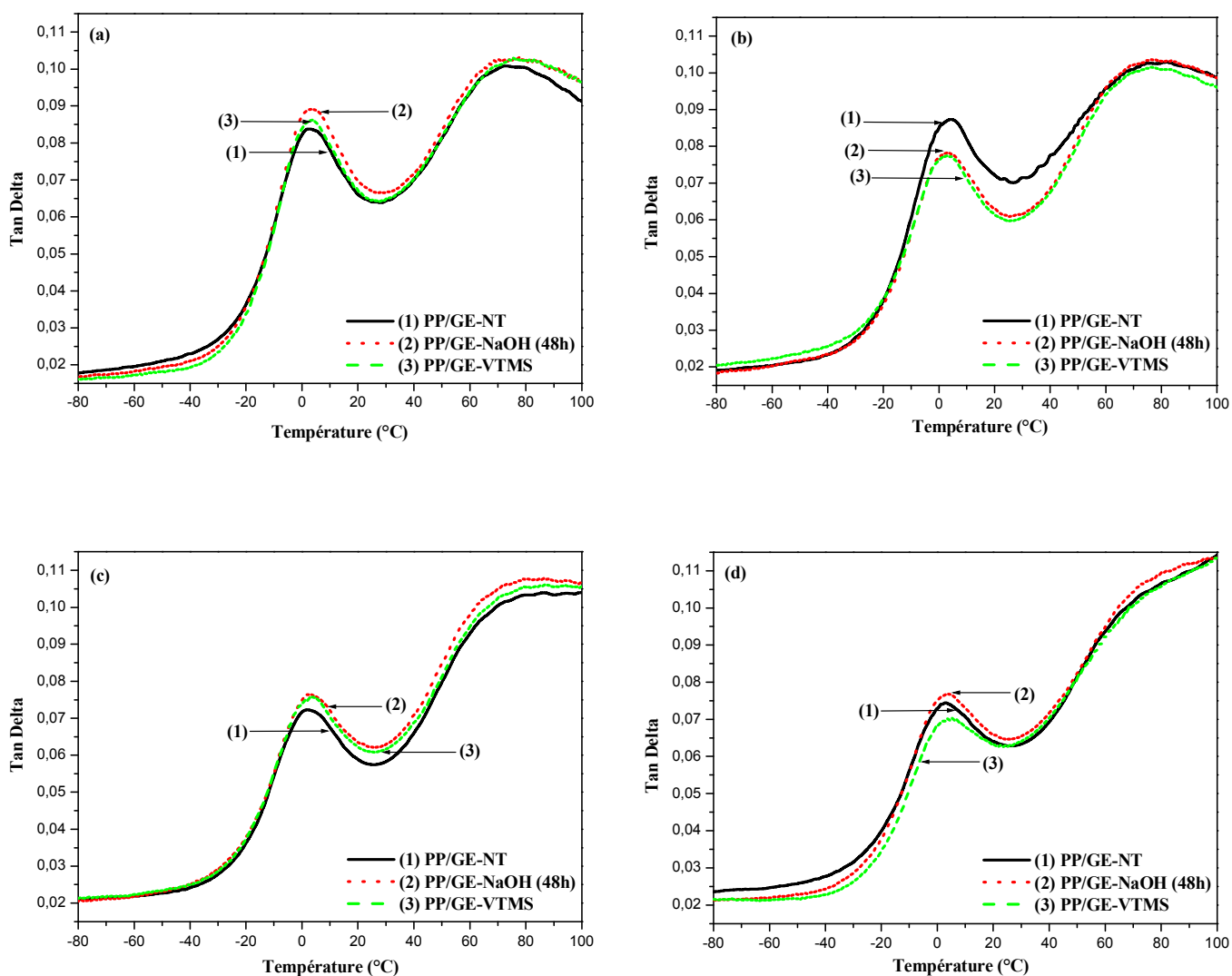


Figure III.22. Variations du coefficient de perte (Tan δ) des composites PP/GE en fonction de la température:

(a) 10% GE ; (b) 20% GE ; (c) 30% GE ; (d) 40% GE.

III.2.3. Propriétés thermo-physiques

III.2.3.1. Essai de la conductivité thermique

Dans cette étude, les mesures de la conductivité thermique du PP et des composites PP/GE ont été réalisées à température ambiante et pression atmosphérique sous différentes puissances. Les effets de la teneur en GE et des traitements chimiques sur la conductivité thermique et les différences de températures totales du PP et des composites PP/GE sont étudiés. Au meilleur de nos connaissances, aucune étude n'a été réalisée sur la conductivité thermique des composites PP/GE. Nous nous concentrons davantage sur l'effet du traitement chimique et ses conséquences sur les propriétés thermo-physiques des composites.

a. Effet du taux de farine GE

La conductivité thermique d'un composite est contrôlée par la conductivité thermique de la charge, la matrice, la conductance de l'interface entre charge et matrice, la forme, la taille et le taux de charge [42]. Ainsi, l'incorporation de la farine GE dans la matrice PP peut affecter le transport de chaleur dans le composite.

La conductivité thermique et les différences de température totale sont mesurées pour le PP et les composites PP/GE sous deux puissances différentes (23 mW et 19 mW) et sont montrées sur les **Figures III.23 à III.26**. Pour des taux de farine GE inférieurs à 20%, on constate une diminution de la conductivité thermique des composites à base de farine GE traitée. Par exemple, sous une puissance de 23 mW: la conductivité thermique a diminué de 0,2688 W/m.K pour la matrice PP à 0,2614 W/m.K pour PP/10% GE non traité, 0,2245 W/m.K pour PP/10% GE-VTMS, et 0,247 W/m.K pour PP/10% GE-NaOH(48h), respectivement. Cela peut être expliqué qu'à un faible taux de farine de GE (inférieur à 20 %), les particules de GE sont séparées ou encapsulées complètement par la matrice, de sorte que les chaînes conductrices ne pouvaient pas être formées, comme elles pourraient être à des taux supérieurs à 20 %. Ces résultats peuvent être confirmés par les fortes augmentations des différences de températures totales montrant le pouvoir isolant des composites PP/GE par rapport au PP. Un comportement similaire a été rapporté par **Idicula** et col. [43]. Lorsque le taux de fibres augmente, en raison de la structure cellulaire creuse des fibres, elles agissent en tant qu'isolants, ce qui provoque une diminution de la conductivité. A une teneur en farine GE de 20%, les valeurs de la conductivité thermique de tous les composites PP/GE sont presque identiques à celle du PP, mais au-delà de 20%, il y a une augmentation significative de la conductivité thermique, et ceci est traduit par un abaissement des différences de températures totales.

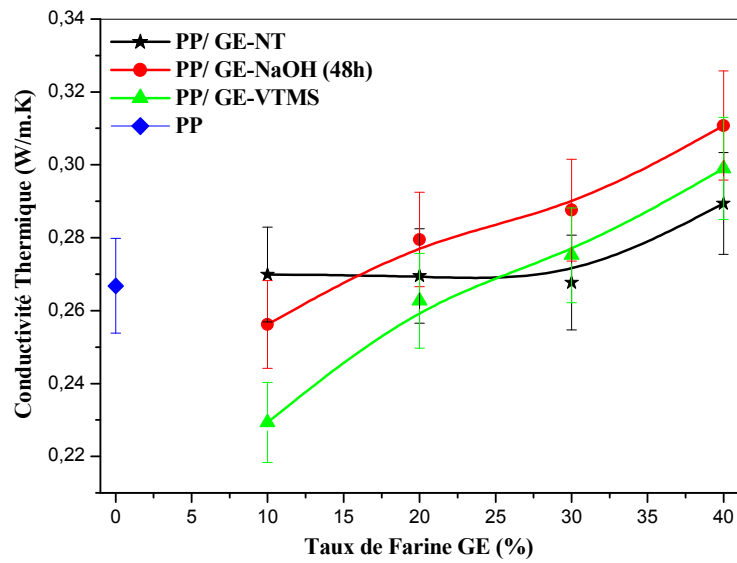


Figure III.23. Variations de la conductivité thermique du PP et des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE sous une puissance de 19 mW.

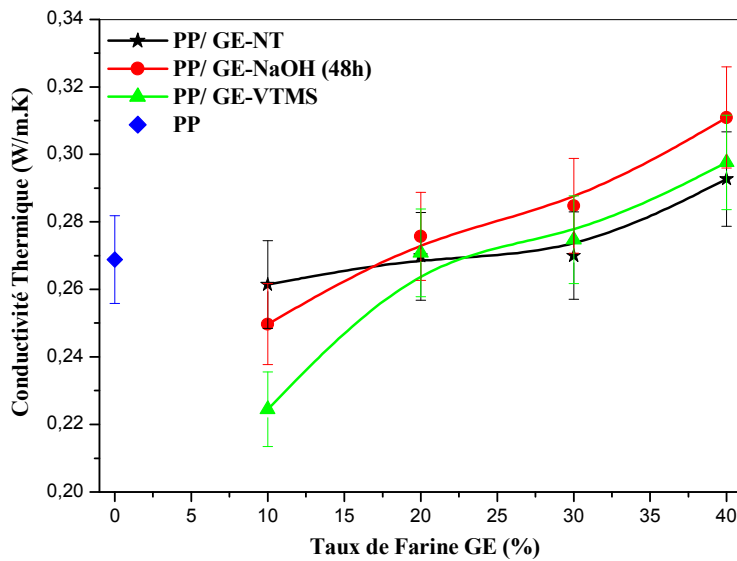


Figure III.24. Variations de la conductivité thermique du PP et des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE sous une puissance de 23 mW.

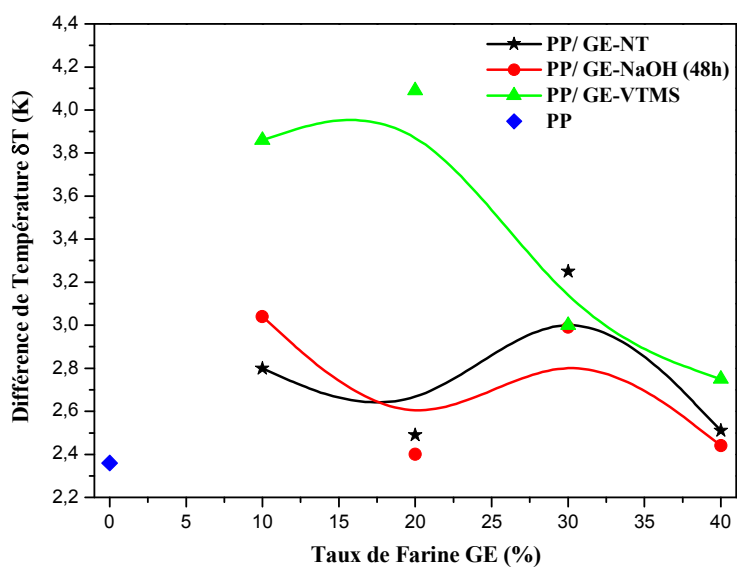


Figure III.25. Variations de la différence de température totale du PP et des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE sous une puissance de 19 mW.

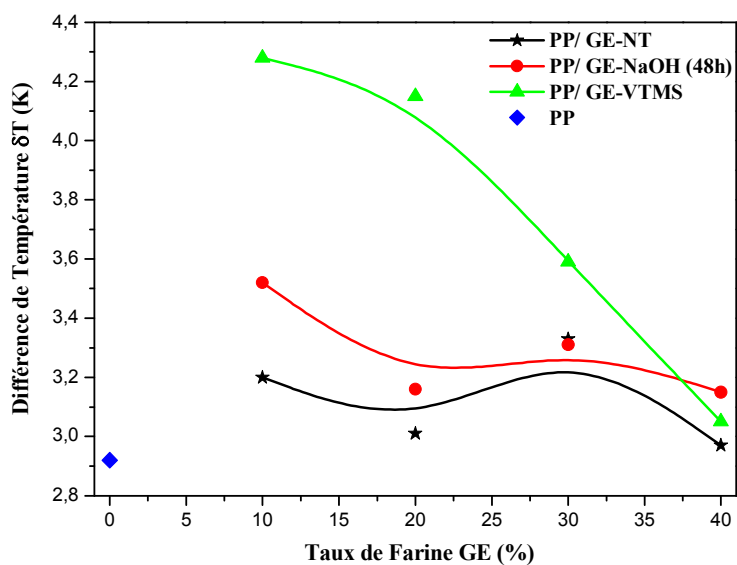


Figure III.26. Variations de la différence de température totale du PP et des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE sous une puissance de 23 mW.

b. Effet du traitement

L'effet du traitement chimique de la farine GE sur les propriétés thermo-physiques des composites est représenté sur les **Figures III.23** et **III.24**. On constate que les valeurs de la conductivité thermique des composites à farine traitée sont inférieures à celles des composites contenant GE non traitée pour des taux inférieurs à 20%. De plus, les groupes OH-cellulosiques polaires sont impliqués dans la liaison hydrogène inter- et intramoléculaire, les rendant moins disponibles pour la conduction par rapport à la matrice PP. Au-delà de 20% de GE, les deux traitements chimiques ont amélioré la conductivité thermique des composites PP/GE. Cela indique que le traitement permet une meilleure adhésion interfaciale entre la matrice PP et la farine GE et réduit considérablement la résistance thermique.

D'autre part, les composites contenant le GE-VTMS possèdent de faibles conductivités par rapport à ceux contenant la GE-NaOH à cause du greffage du GE-VTMS sur les chaînes de PP, ce qui laisse plus de volume libre entre chaînes macromoléculaires (faible cristallinité).

Plusieurs études ont été rapportées dans la littérature sur la conductivité thermique des composites polymères/fibres naturelles. **Paul** et col. [44] ont étudié la conductivité thermique et la diffusivité thermique des composites polypropylène/fibres de banane. Ils ont constaté que la conductivité thermique et la diffusivité thermique des composites diminuent avec le taux de fibres. Les résultats ont montré aussi que tous les traitements chimiques ont amélioré à la fois la conductivité thermique et la diffusivité du composite. Cela indique que le traitement chimique permet un meilleur contact entre la fibre et la matrice et réduit considérablement la résistance thermique. **Agrawal** et col. [45] ont mesuré la conductivité thermique et la diffusivité thermique des matériaux composites phénol formaldéhyde/fibres de palmier; avec la technique de source de courant transitoire à température ambiante et sous pression atmosphérique. Les résultats ont montré que les composites contenant des fibres non traitées avaient des conductivités thermiques inférieures par rapport à ceux contenant des fibres traitées.

III.2.4. Propriétés mécaniques

III.2.4.1. Essai de traction

L'effet du taux de farine de GE sur le module d'Young des composites est représenté sur la **Figure III.27**. On constate que les composites ont des modules d'élasticité supérieurs à celui du PP pur. L'introduction de la farine de GE dans la matrice de polypropylène augmente la rigidité du matériau et réduit leur élasticité. Ceci qui conduit à une augmentation du module d'élasticité des composites.

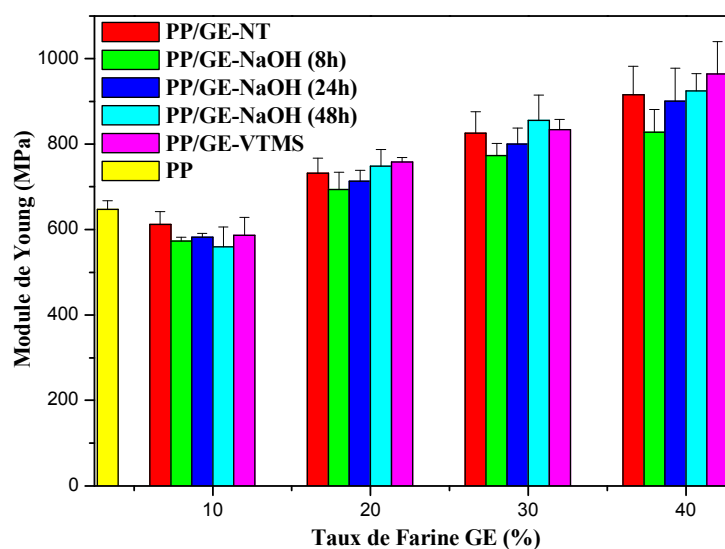


Figure III.27. Effet du traitement de la farine de GE sur le module d' Young des composites PP/GE.

On observe aussi, que les composites à farine traitée présentent des valeurs du module d'élasticité meilleures que ceux à farine non traitée. Les propriétés mécaniques sont liées à l'adhésion entre la matrice polymérique et la charge végétale. En effet, beaucoup de travaux sont consacrés à l'amélioration de cette adhésion par la modification chimique des charges végétales. Le traitement chimique de la surface de la farine, permet une meilleure dispersion de la farine dans la matrice de PP. Ainsi, une amélioration de l'adhésion interfaciale entre la farine végétale et la matrice polymérique provoque également un meilleur transfert de contrainte de la matrice à la farine [43].

La valeur maximale du module de traction est présentée pour les composite à farine GE traitée par VTMS. Pour un composite de 40 % de farine, ce traitement donne une augmentation du

module d'Young de 4 %, 5 % et 49 % par rapport à ceux des composites contenant de la farine traitée par NaOH pendant 48h, de la farine non traitée, et du PP vierge, respectivement. D'autre part, les propriétés en traction sont influencées par le temps de traitement. La **Figure III.27** indique clairement que le traitement alcalin pendant un temps de 48 heures a montré une augmentation du module d'élasticité des composites par rapport à celles à farine traitée pendant des temps courts (8 et 24 heures). Cette amélioration du module de traction se compare très bien avec celle rapportée par **Sreekumar** et col. [47] qui ont montré une amélioration d'environ 53 % du module d'élasticité et de 36 % de la contrainte à la rupture des composites polyester/fibres de sisal lorsque ces fibres ont été modifiées par mercerisation et par le silane.

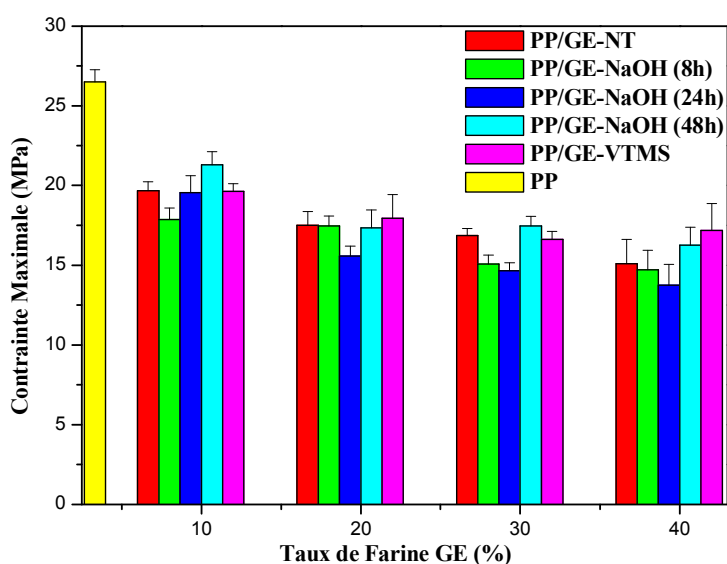


Figure III.28. Effet du traitement de surface de la farine de GE sur la contrainte maximale des composites PP/GE.

Les composites fortement chargés sont des matériaux à haute résistance et à faible allongement, ce sont donc résistants tout en étant fragiles. Les variations de la résistance à la traction des composites contenant la farine GE non traitée, traitée par NaOH et traitée par VTMS sont présentées sur la **Figure III.28**. L'effet de la teneur en farine GE sur la résistance à la traction des composites est également considéré. Une diminution de la résistance est observée avec l'augmentation du taux de renfort. On peut supposer que l'introduction de la farine de GE dans la matrice génère des défauts aux interfaces et donc des zones potentielles de fissuration rapide.

Il est évident que la résistance à la traction varie avec le temps du traitement alcalin et que, en moyenne; la résistance à la traction des composites renforcés par des farines de GE-NaOH s'améliore par rapport à celle des composites renforcés par la farine non traitée, c'est une indication d'un faible transfert de contraintes entre la matrice PP et la farine de GE non traitée. D'autre part, le traitement au silane entraîne une augmentation de la résistance à la traction par rapport à celle des composites à farine GE non traitée et celles des composites à base de GE-NaOH.

Alors que la plupart des chercheurs ont utilisé des traitements alcalins ou les silanes, il est également logique de les utiliser en combinaison, car les mécanismes par lesquels ils opèrent sur les fibres naturelles sont complètement différents. **Mishra** et col. [48] ont rapportés qu'une concentration trop élevée de solution alcaline conduit à une délignification excessive des fibres, ce qui affecte fortement leur résistance à la traction. **Asumani** et col. [49] ont montré que les composites PP/fibres de kénaf avec un traitement alcalin-silane améliorent significativement les propriétés de traction. Les effets des traitements alcalins et silanes sur les fibres de henequen ont été étudiés individuellement par **Valadez-González** et col. [50], en plus de l'effet combiné des deux traitements. Le module de traction des composites PEHD/20% fibres de henequen a été mesuré, et il a été trouvé que le traitement alcalin fournissait une amélioration d'environ 10 % de la résistance à la traction, tandis que le traitement au silane entraînait une amélioration de 19 %. Lorsque la combinaison de traitements a été considérée, la résistance à la traction a augmenté de 30 %.

III.2.4.2. Résistance au choc (Izod)

Les **Figures III.29** et **III.30**, mettent en évidence les variations de la résistance au choc des composites PP/GE (éprouvettes non entaillées et entaillées), en fonction du taux de farine non traitée, traitée par le silane, et traitée par NaOH à différents temps, respectivement. Les éprouvettes du PP pur n'ont pas subi de rupture, alors que les composites à farine de GE, ont montré une diminution de la résilience avec l'augmentation du taux de charge végétale. Ceci est peut-être dû au renfort (farine de GE) qui a une rigidité supérieure à celle du polypropylène ce qui a augmenté la rigidité du matériau composite, et par conséquent la diminution de la résistance au choc. Aussi on remarque que les éprouvettes entaillées ont montrés une résilience inférieure que ceux non entaillées. Car l'énergie des éprouvettes entaillées présente seulement la propagation de la fissure, tandis que celle des spécimens non entaillés comprend l'initiation et la propagation de la fissure.

La résistance au choc est influencée par l'interface entre les deux phases. Le comportement à l'interface farine-polymère absorbe une énergie au choc importante dans les composites à farine traitée. Le traitement de la farine améliore la compatibilité et favorise la capacité à dissiper l'énergie lors de la fracture. D'autre part, nous remarquons que la résilience est influencée par la nature et le temps de traitement. Un temps de traitement alcalin de 48 heures et le traitement par le silane ont montré des valeurs de résistance au choc les plus élevées que celles du temps de traitement 8 et 24 heures.

Kuan et col. [51] ont modifié chimiquement la surface de fibres de bois par l'utilisation d'agent de couplage (le vinyle triméthoxysilane). Les résultats de test de choc (Izod) ont montré une augmentation de la rigidité des matériaux composites PEBD/fibres de bois traitées par rapport aux composites à fibres non traitées. Aussi les travaux de **Bengtsson** et col. [37] ont montré que le traitement des fibres par le silane, améliore la résistance au choc des composites PEHD/fibres de bois.

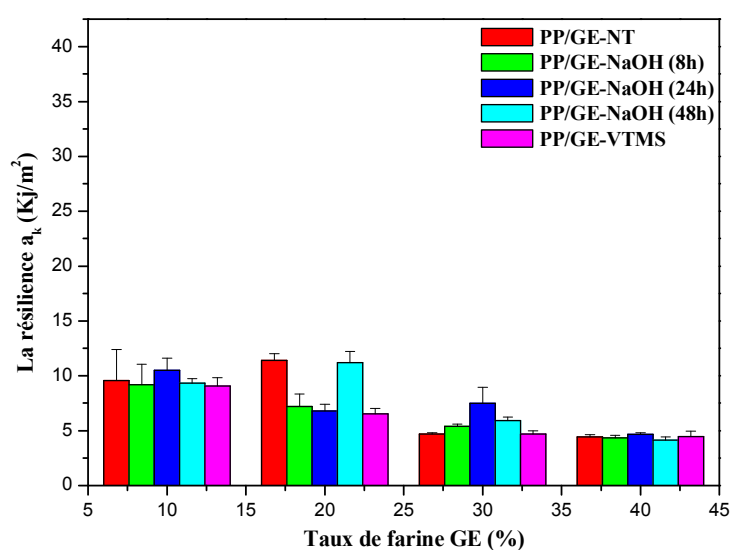


Figure III.29. Variations de la résilience a_k des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE.

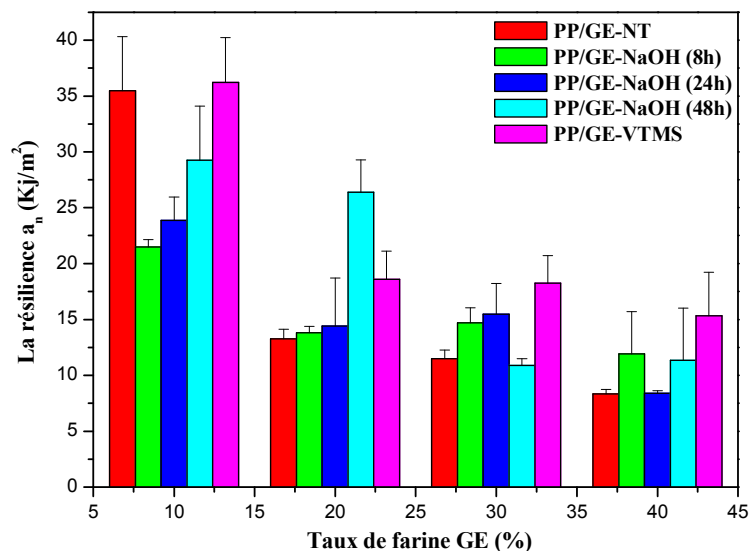


Figure III.30. Variations de la résilience a_n des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE.

Sreenivasan et col. [52] ont observé que la résistance au choc des composites polyester/fibre de *Sansevieria* dépend de la longueur et du taux des fibres dans les composites. Les résultats ont montré que pour une longueur de fibre de 30 mm et un taux optimal de 40 %, la résistance au choc est 23 fois plus grande que celle du polyester pur.

D'une manière similaire, d'autres études ont été faites sur l'effet de la nature des agents de couplage et les interactions thermoplastiques/fibre végétale [5, 37, 53, 54]. Les performances mécaniques de ces composites contenant les fibres traitées ont été considérablement améliorées. Les auteurs attribuent cette amélioration à la bonne adhérence entre les fibres et les matrices thermoplastiques. Au contraire, d'autres auteurs ont montré que le traitement a causé un abaissement de la résistance aux chocs et l'absorption d'eau des composites par rapport à celles renforcées par des fibres non traitées [10, 47].

III.2.5. Propriétés morphologiques

III.2.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Plusieurs facteurs peuvent influencer les propriétés des polymères renforcés par des fibres végétales. La composition chimique des fibres et du polymère, la taille des particules, l'orientation, et la dispersion des fibres (l'agrégation possible des particules), le taux de fibres,

le traitement et l'adhésion interfaciale jouent tous un rôle important dans la détermination des propriétés des composites [32, 55].

Le polypropylène (PP) présente trois formes cristallines: α -monoclinique, β -hexagonale et γ -orthorhombique, et les propriétés mécaniques du polymère dépendent de la présence de ces formes cristallines [32, 55, 56].

Afin d'évaluer l'influence de l'incorporation de farine GE sur la structure cristalline du PP, des expériences de DRX ont été réalisées. Les diffractogrammes correspondants sont présentés dans les **Figures III.31 à III.35**, et les résultats sont résumés dans le **Tableau III.5**.

Les pics cristallins caractéristiques du PP vierge ont été observées, à savoir: $2\theta = 14,17^\circ$, $16,91^\circ$, $18,70^\circ$, $20,14^\circ$ et $25,44^\circ$ correspondant aux plans cristallographiques de (1 1 0), (0 4 0), (1 3 0), (1 1 7) et (0 6 0) pour la forme α -cristal de PP, respectivement. Ces bandes présentent de fortes intensités. Les trois autres pics, $2\theta = 21,26^\circ$, $21,98^\circ$ et $28,84^\circ$ correspondant aux plans cristallographiques de (1 1 1), (1 3 1) et (2 2 0), respectivement. Cette observation expérimentale indique que le PP utilisé était composé uniquement de α -monocristal. D'après la littérature, tous ces pics sont attribués à la partie cristalline du PP, sauf le pic situé à $2\theta = 18,5^\circ$ qui est attribuée aux zones cristallines de la fraction amorphe [10, 32, 57].

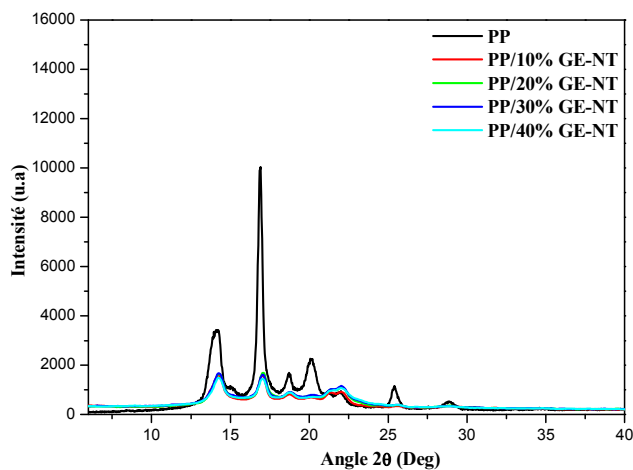


Figure III.31. Diffractogrammes DRX des composites PP/GE à farine non traitée.

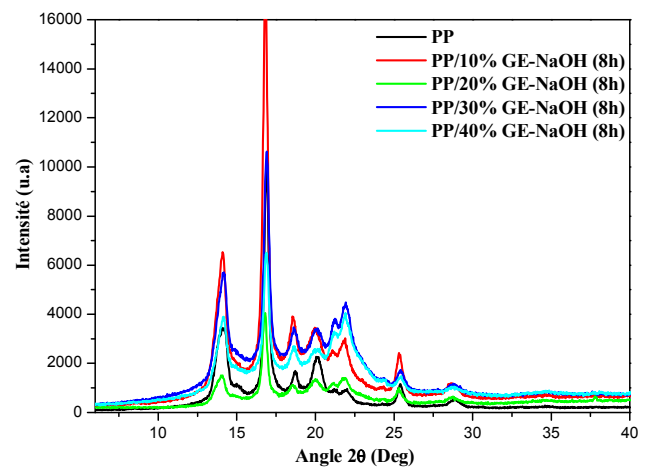


Figure III.32. Diffractogrammes DRX des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (8h).

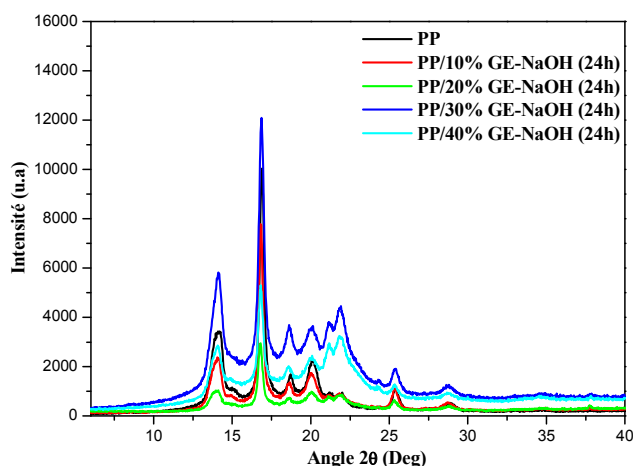


Figure III.33. Diffractogrammes DRX des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (24h).

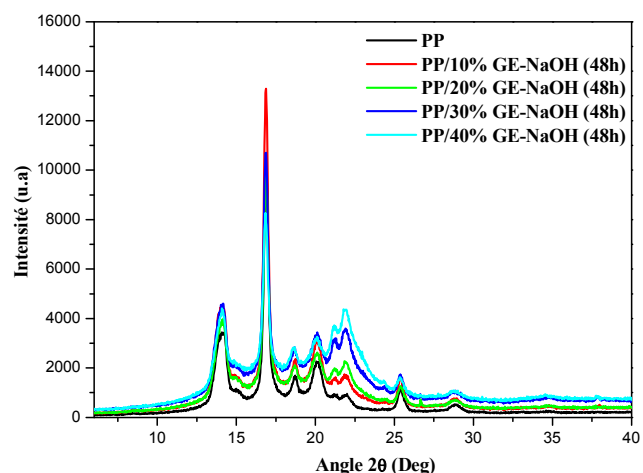


Figure III.34. Diffractogrammes DRX des composites PP/GE à farine traitée par NaOH (48h).

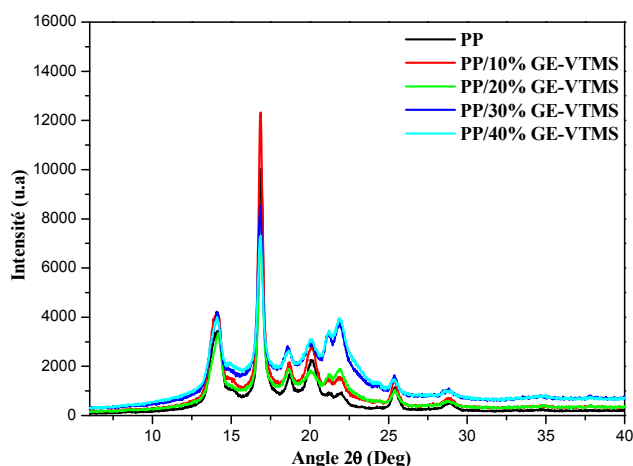


Figure III.35. Diffractogrammes DRX des composites PP/GE à farine traitée par VTMS.

L'incorporation de la farine GE pourrait affecter la structure cristalline du PP et déclencher une modification des propriétés macroscopiques du matériau. La DRX ne montre que les réflexions des plans cristallographiques et amorphes de la matrice PP, alors que les réflexions de la farine GE sont totalement superposées. Les pics de GE sont situés presque dans les mêmes positions que les pics du PP, par exemple: le plan cristallographique (1 1 0) de GE est superposé au plan cristallographique (1 1 0) du PP. Pour la farine GE, cette réflexion montre une faible intensité, tandis que pour le PP, elle est très élevée. Les deux autres plans cristallographiques (1 -1 0) et (2 0 0) de GE se superposent avec des plans cristallographiques (0 4 0) et (1 1 1) de la matrice PP, respectivement.

Danyadi et col. [58] ont rapporté que les fibres de cellulose, ainsi que les conditions de traitement peuvent également influencer la structure cristalline des composites. Ils ont démontré que la farine de bois modifie la structure cristalline du PP et induit la trans-cristallisation.

La **Figure III.36** montre la variation des tailles de cristallite du PP des composites PP/GE en fonction du taux de farine GE.

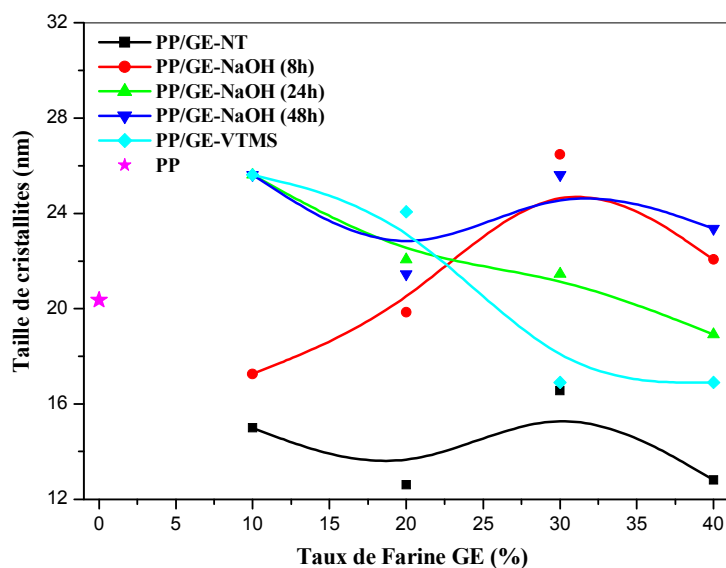


Figure III.36. Variation des tailles de cristallites du PP des composites PP/GE en fonction du taux de la farine de GE.

Les composites à base de la farine GE non traitée possèdent de faibles tailles des cristallites (entre 12 nm et 16 nm) à cause de la présence d'un grand nombre de groupements hydroxyle (-OH), ce qui explique leur forte réactivité chimique et la grande capacité d'absorption d'eau. Le traitement chimique de la farine GE a un véritable effet sur la cristallisation du PP, où on observe une augmentation de la taille des cristallites jusqu'à 26 nm, et par conséquent, une réduction du caractère hydrophile de la farine GE et des composites.

Le **Tableau III.5** regroupe les positions des plans cristallographiques et les tailles des cristallites du PP et des composites PP/GE.

Tableau III.5. Les positions des plans cristallographiques et les tailles des cristallites du PP et des composites PP/GE.

2θ (°)	PP	PP/GE-NT				PP/GE-NaOH (8h)				PP/GE-NaOH (24h)				PP/GE-NaOH (48h)				PP/GE-VTMS			
		10%	20%	30%	40%	10%	20%	30%	40%	10%	20%	30%	40%	10%	20%	30%	40%	10%	20%	30 %	40%
1 1 0	14,17	14,29	14,29	14,29	14,29	14,20	14,42	14,29	14,29	14,20	14,20	14,20	14,20	14,12	14,12	14,12	14,12	14,08	14,08	14,08	14,08
0 4 0	16,91	17,06	17,03	17,06	17,03	16,94	17,16	17,15	16,94	16,97	16,94	16,94	16,94	16,85	16,79	16,85	16,79	16,93	16,82	16,82	16,82
0 3 0	18,70	18,80	18,86	18,80	18,77	18,77	18,90	18,86	18,68	18,80	18,77	18,68	18,68	18,68	18,80	18,64	18,64	18,77	18,77	18,64	18,64
1 1 7	20,14	20,11	20,20	20,23	20,11	20,11	20,42	20,29	20,20	20,11	20,20	20,11	20,20	20,11	20,11	20,11	20,13	20,13	20,06	20,06	20,06
1 1 1	21,26	21,34	21,29	21,29	21,29	21,08	21,15	21,26	21,21	21,18	21,18	21,21	21,18	21,26	21,21	21,26	21,21	21,16	21,21	21,21	21,21
1 3 0	21,98	21,94	22,04	22,07	22,04	21,94	22,26	22,13	21,94	21,94	22,04	21,94	21,94	21,94	22,07	22,04	21,84	21,84	21,84	21,95	21,95
0 6 0	25,44	25,61	25,61	25,61	25,71	25,52	25,83	25,80	25,61	25,52	25,52	25,52	25,52	25,37	25,37	25,44	25,44	25,52	25,54	25,37	25,37
2 2 0	28,84	28,88	28,88	28,78	28,88	28,88	29,00	28,97	28,88	28,88	28,97	28,88	28,97	28,83	28,83	28,76	28,76	28,83	28,83	28,83	28,83
L (nm)	20,36	14,99	12,61	16,55	12,81	17,26	19,85	26,47	22,06	25,62	22,06	21,46	18,91	25,62	21,46	25,62	23,36	25,62	24,07	16,90	16,90

III.2.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) des différents composites PP/GE, et elle a été utilisée pour étudier la morphologie de surfaces fracturées des échantillons de traction.

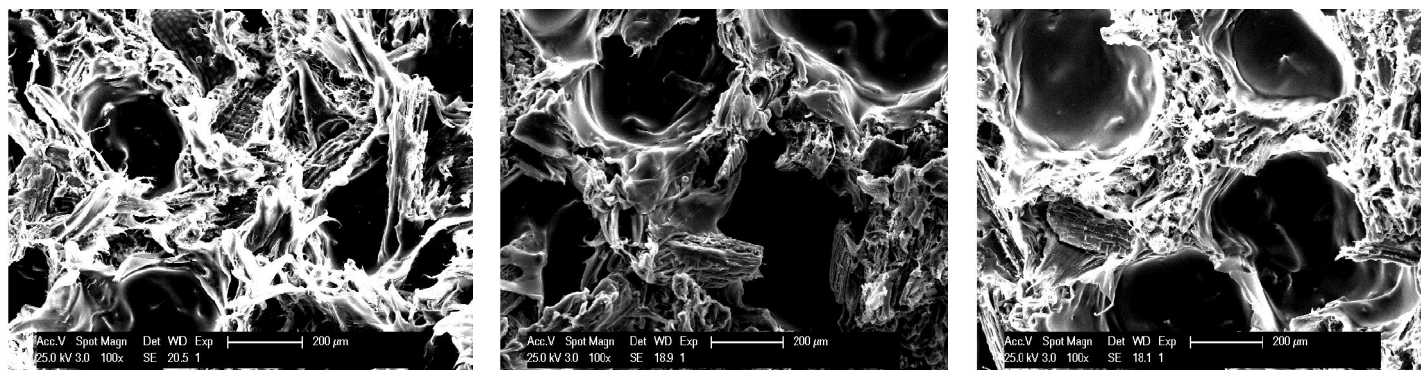


Figure III.37. MEB des composites PP/20% GE ($\times 100$): (a) GE non traitée; (b) GE traitée par NaOH (48h); (c) GE traitée par VTMS.

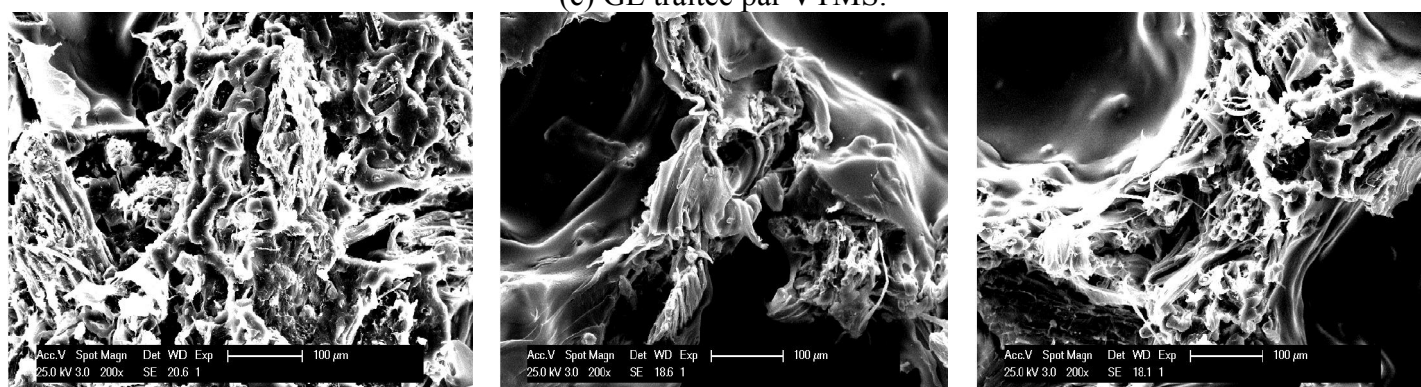


Figure III.38. MEB des composites PP/20% GE ($\times 200$): (a) GE non traitée; (b) GE traitée par NaOH (48h); (c) GE traitée par VTMS.

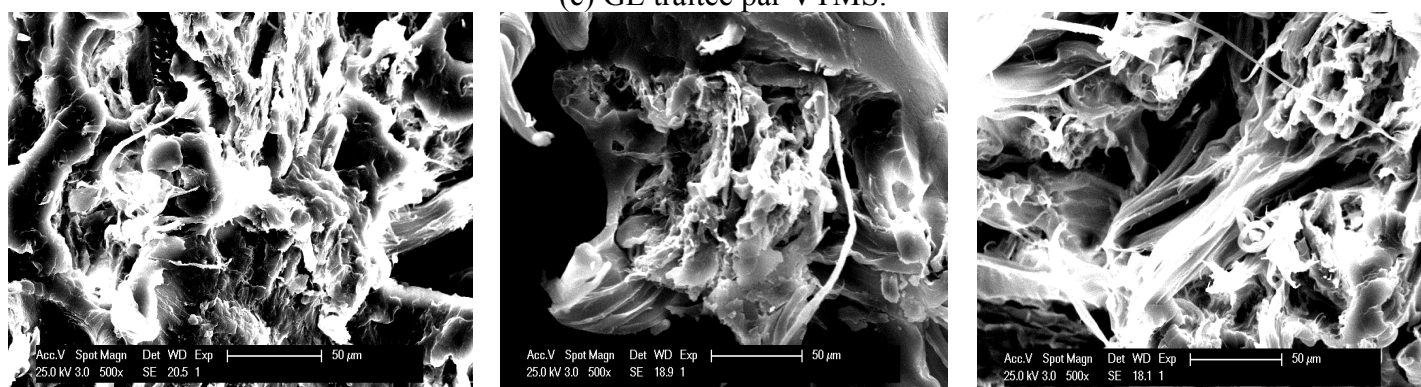


Figure III.39. MEB des composites PP/20% GE ($\times 500$): (a) GE non traitée; (b) GE traitée par NaOH (48h); (c) GE traitée par VTMS.

Les micrographies MEB des composites contenant 20 % de GE non traitée et traitée sont présentées sur les **Figures III.37 à III.39**. D'après les micrographies de la surface de rupture du composite PP/GE à farine non traitée présentées sur les **Figures (37.a, 38.a et 39.a)**, on peut dire qu'il y a une mauvaise adhérence entre la matrice et la farine de GE, ou les particules de GE

ne montrent aucun matériau adhérent. Certaines cavités sont observées là où la farine a été arrachée. La présence de ces cavités signifie que la liaison interfaciale entre la farine et la matrice polymère est faible; ce mode de défaillance est une indication claire d'un transfert de charge inefficace entre la matrice et la farine de GE. Ce comportement n'est pas évident dans les **Figures (37.b, 38.b et 39.b)**, qui présentent une micrographie MEB de la surface de rupture de composite contenant de la farine GE-NaOH. Le traitement alcalin de la farine a donné des macropores, ce qui a conduit à une meilleure orientation des molécules, ce qui a contribué à une augmentation de l'adhésion matrice-farine en augmentant la surface interfaciale de contact. Selon la littérature, la formation des macropores est une indication de la bonne adhésion interfaciale farine-matrice [47, 49]. Lorsque la farine a subi à un traitement de surface par l'agent de couplage (VTMS), la surface de rupture est également différente des deux cas précédents. D'après les **Figures (37.c, 38.c et 39.c)**, la micrographie MEB de composite à farine traitée par le silane a montré que la matrice PP adhérait à la surface de la farine, ce qui indique l'amélioration de l'adhésion interfaciale PP/GE. L'augmentation de la surface spécifique de la farine a provoqué un plus grand contact farine-matrice. Par conséquent, les groupements hydroxyle sur la cellulose peuvent mieux interagir avec l'agent de couplage par les forces d'attraction de Van Der Waals en raison de l'augmentation du nombre de site réactionnels, induisant ainsi une interaction chimique entre la farine et la matrice. Dans ce contexte, des études récentes ont montré que les fibres de cacao modifiées avec 3 % d'agent de couplage présentent une meilleure adhésion avec le polypropylène [59]. Les travaux d'**Asumani** et col. [49] et **Tan** et col. [26] ont montré une mauvaise adhésion interfaciale entre les fibres non traitées et les matrices polymériques. **Valadez-Gonzalez** et col. [50] ont vérifié que la modification chimique des fibres de henequen par les organosilanes entraîne une amélioration importante des interactions polymère-fibre. D'autre part, le traitement combiné (NaOH-silane) semble être plus efficace que le traitement alcalin ou encore par le silane seul [49].

III.2.6. Etude de l'absorption d'eau des composites PP/GE

Le processus d'absorption d'eau dans les composites, consiste à la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur des micro-vides entre les chaînes du polymère. Les autres mécanismes sont à l'interface entre la farine et le polymère.

a. Effet du taux de farine

La **Figure III.40** qui représente les variations du taux d'absorption d'eau en fonction du temps des composites PP/farine de GE non traitée montre que les cinétiques de diffusion de l'eau dans le polymère pur diffèrent de celles obtenues pour le polymère renforcé. La forte

hydrophobicité des polyoléfines, explique le faible pouvoir hygroscopique du PP. On remarque aussi que la vitesse d'absorption d'eau des composites au début est rapide dans l'intervalle de temps (0-24 heures), puis elle diminue au fur et à mesure que le temps augmente jusqu'à la saturation après 225 h d'immersion dans l'eau à 25 °C où le taux d'absorption d'eau devient constant. Le caractère hydrophilique de la farine de Genêt d'Espagne est responsable de l'absorption d'eau dans les composites. Ainsi, les composites PP/GE à un taux de farine élevé ont le taux d'absorption d'eau le plus élevé.

La structure macromoléculaire et en particulier les groupes hydroxyles des polysaccharides, fortement hydrophiles, peuvent également accueillir des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogènes et de Van der Waals. L'insertion des molécules d'eau au sein des macromolécules hydrophiles entraîne le gonflement du matériau. Notons que les courbes d'absorption d'eau des composites PP/GE présentent une partie initiale relativement linéaire et un plateau à saturation.

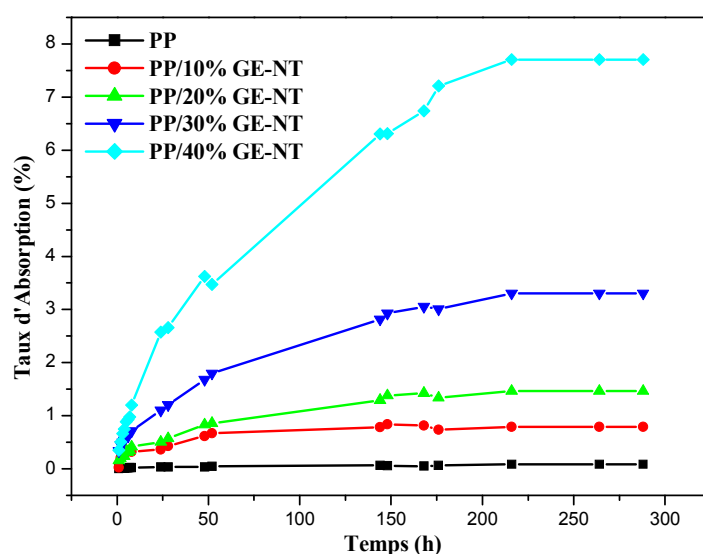


Figure III.40. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE à farine non traitée en fonction du temps.

b. Effet du traitement

Les **Figure III.41 et III.42** illustrent les courbes d'évolution du taux d'absorption d'eau en fonction du temps des composites PP/GE préparés à base de farine traitée par le VTMS et par le NaOH à différents temps.

Le traitement et sa durée contribuent à une croissance du taux d'absorption d'eau des composites. Ce comportement est dû au traitement de mercerisation qui conduit à une cellulose (cellulose II) ayant une structure cristalline différente de celle de la cellulose native (cellulose I). La cellulose II a une capacité d'absorption d'eau plus élevée que la cellulose I. Sous l'effet de l'humidité, une dimension du réseau de la cellulose II augmente du fait de l'entrée de l'eau dans le réseau cristallin. Ceci ne peut pas se produire dans la cellulose I à cause d'un arrangement différent des molécules de cellulose. La reprise d'eau de la cellulose I se produit uniquement à la surface de la cellulose cristalline et de ce fait est relativement limitée. Même si la cellulose amorphe absorbe plus d'eau que la forme cristalline, la présence de la cellulose cristalline II à la place de la cellulose I se traduit donc par une reprise d'eau bien plus élevée [37]. Nous pensons aussi que la structure du polymère qui est un copolymère favorise la pénétration de l'eau dans le matériau, ainsi le taux d'absorption d'eau augmente. En effet, les propriétés de chaque polymère sont variables, et par conséquent la matrice n'apporte pas les mêmes performances, qu'il s'agisse de polyéthylène haute densité, basse densité, de polypropylène ou de PVC. D'après les travaux de **Husseinsyah** et col. [60] l'incorporation des fibres a contribué à l'absorption d'eau élevée des composites. Cette augmentation est proportionnelle avec le taux de charge et au temps d'immersion.

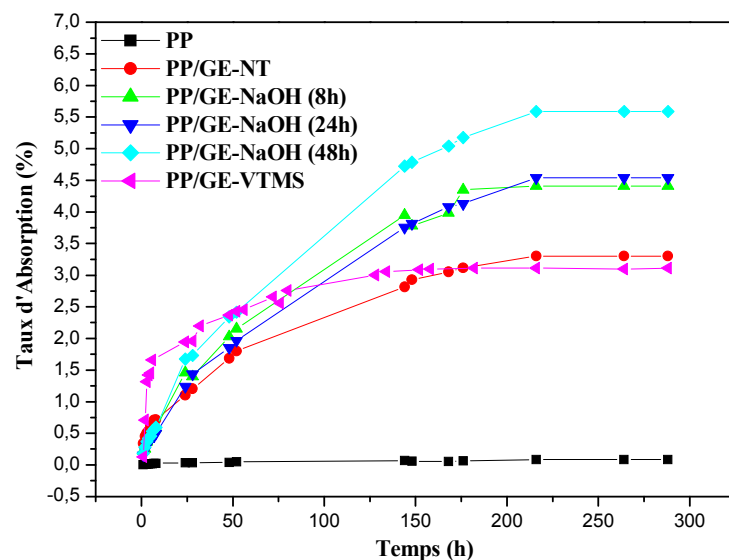


Figure III.41. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PP/30% GE en fonction du temps.

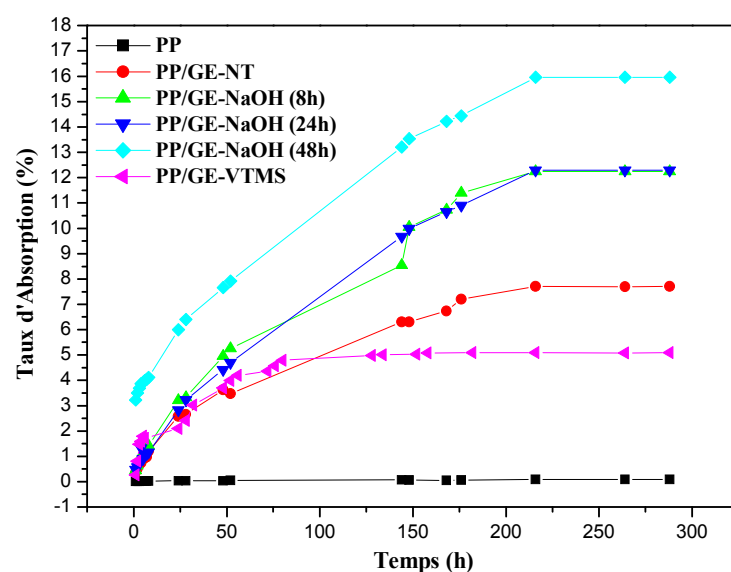


Figure III.42. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PP/40% GE en fonction du temps.

En outre, la nature du traitement a une influence sur l'absorption d'eau des composites. Les composites contenant la farine GE-VTMS ont montré une absorption d'eau faible, confirmant une meilleure adhésion interfaciale entre la farine GE et le PP. D'après la littérature, les agents de couplage forment des liaisons d'hydrogène ou covalentes avec certains groupes hydroxyles libres de la cellulose, ce qui réduit la capacité d'absorption d'eau des fibres végétales [5, 21].

Bibliographie

- [1] M. GOPAL, S. K. BHADURI, S. K. BANERJEE et K. P. SAO, « **Acetylation of Jute and infrared spectra of acetylated Jute** ». Indian Journal of Textile Research, (1985), Vol. 10, N° 2, pp. 68-70.
- [2] F. CORRALES, F. VILASECA, M. LLOP, J. GIRONÈS, J. A. MÉNDEZ et P. MUTJÈ, « **Chemical modification of jute fibers for the production of Green-Composites** ». Journal of Hazardous Materials, (2007), Vol. 144, N° 3, pp. 730-735.
- [3] S. K. RAMAMOORTHY, M. SKRIFVARS et M. RISSANEN, « **Effect of alkali and silane surface treatments on regenerated Cellulose fibre type (Lyocell) intended for composites** ». Cellulose, (2015), pp. 1-18.
- [4] A. ROY, S. CHAKRABORTY, S. P. KUNDU, R. K. BASAK, S. B. MAJUMDER et B. ADHIKARI, « **Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali**

treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model ». Bioresource Technology, (2012), Vol. 107, pp. 222-228.

[5] A. RACHINI, M. LE TROEDEC, C. PEYRATOUT et A. SMITH, « **Chemical modification of Hemp fibers by silane coupling agents** ». Journal of Applied Polymer Science, (2012), Vol. 123, pp. 601-610.

[6] X. MA, J. YU et J. F. KENNEDY, « **Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites** ». Carbohydrate Polymers, (2005), Vol. 62, pp. 19-24.

[7] A. AMASH et P. ZUGENMAIER, « **Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites** ». Polymer, (2000), Vol. 41, N° 4, pp. 1589-1596.

[8] M. LE TROEDEC, D. SEDAN, C. PEYRATOUT, J. P. BONNET, A. SMITH, R. GUINEBRETIERE, V. GLOAGUEN et P. KRAUSZ, « **Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2008), Vol. 39, pp. 514-522.

[9] G. W. BECKERMANN et K. L. PICKERING, « **Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2008), Vol. 39, pp. 979-988.

[10] V. S. SREENIVASAN, S. SOMASUNDARAM, D. RAVINDRAN, V. MANIKANDAN et R. NARAYANASAMY, « **Microstructural, physico-chemical and mechanical characterisation of Sansevieria cylindrical fibres – An exploratory investigation** ». Materials and Design, (2011), Vol. 32, pp. 453-461.

[11] E. ABRAHAM, B. DEEPA, L. A. POTHAN, M. JACOB, S. THOMAS, U. CVELBAR et R. ANANDJIWALA, « **Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach** ». Carbohydrate Polymer, (2011), Vol. 86, N° 4, pp. 1468-1475.

[12] B. M. CHERIAN, L. A. POTHAN, T. NGUYEN-CHUNG, G. MENNIG, M. KOTTAISAMY et S. THOMAS, « **A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization** ». Journal of Agricultural and Food Chemistry, (2008), Vol. 56, N° 14, pp. 5617-5627.

[13] V. S. SREENIVASAN, D. RAVINDRAN, V. MANIKANDAN et R. NARAYANASAMY, « **Influence of fibre treatments on mechanical properties of short Sansevieria cylindrica/polyester composites** ». Materials and Design, (2012), Vol. 37, pp. 111-121.

- [14] B. WIELAGE, T. LAMPKE, G. MARX, K. NESTLER et D. STARKE, « **Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene** ». *Thermochimica Acta*, (1999), Vol. 337, pp. 169-177.
- [15] S. NEKKAA, N. HADDAOUI, A. C. GRILLET et G. MERLE, « **Thermal, thermomechanical, and morphological properties of spartium junceum fiber reinforced polypropylene composites** ». *International Journal of Polymeric Materials*, (2006), Vol. 55, N° 11, pp. 837-853.
- [16] V. A. ALVAREZ et A. VAZQUEZ, « **Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites** ». *Polymer Degradation and Stability*, (2004), Vol. 84, pp. 13-21.
- [17] W. H. CHEN et P. C. KUO, « **A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry** ». *Energy*, (2010), Vol. 35, pp. 2580-2586.
- [18] D. KATOVIĆ, A. KATOVIĆ et A. ANTONOVIĆ, « **Extraction methods of Spanish Broom (Spartium Junceum L.)** ». *Drvna Industrija*, (2011), Vol. 62, N° 4, pp. 255-261.
- [19] S. BOUHANK, « **Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne : Formulations et caractérisations** ». Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas –Sétif 1, Algérie, (2017), 130p.
- [20] S. IKHLEF, S. NEKKAA, M. GUESSOUM et N. HADDAOUI, « **Effects of alkaline treatment on the mechanical and rheological properties of Low-Density Polyethylene/Spartium Junceum flour composites** ». *International Scholarly Research Network: Polymer Science*, (2012), Vol. 2012, pp.1-7.
- [21] H. DEMIR, U. ATIKLER, D. BALKËSE et F. TIHMINLIOGLU, « **The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of Polypropylene-Luffa fiber composites** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2006), Vol. 37, N° 3, pp. 447-456.
- [22] V. FIORE, T. SCALICI et A. VALENZA, « **Characterization of a new natural fiber from Arundo donax L. as potential reinforcement of polymer composites** ». *Carbohydrate Polymers*, (2014), Vol. 106, pp. 77-83.
- [23] T. T. L. DOAN, H. BRODOWSKY et E. MADER, « **Jute fibre/polypropylene composites II. Thermal, hydrothermal and dynamic mechanical behaviour** ». *Composite Science and Technology*, (2007), Vol. 67, pp. 2707-2714.

- [24] S. M. B. NACHTIGALL, G. S. CERVEIRA et S. M. L. ROSA, « **New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites** ». *Polymer Testing*, (2007), Vol. 26, pp. 619-628.
- [25] N. LU et S. OZA, « **Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications** ». *Composite Part B: Engineering*, (2013), Vol. 44, pp. 484-490.
- [26] C. TAN, I. AHMAD et M. HENG, « **Characterization of polyester composites from recycled polyethylene terephthalate reinforced with empty fruit bunch fibers** ». *Material Design*, (2011), Vol. 32, pp. 4493-4501.
- [27] E. Y. ISHIDI, I. K. ADAMU, E. G. KOLAWALE, K. O. SUNMONU et M. K. YAKUBU, « **Morphology and thermal properties of alkaline treated Palm Kernel Nut Shell – HDPE composites** ». *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences*, (2011), Vol. 2, N° 2, pp. 346-350.
- [28] G. GEORGE, K. JOSEPH, E. R. NAGARAJAN, E. TOMLAL JOSE et M. SKRIFVARS, « **Thermal, calorimetric and crystallisation behaviour of polypropylene/jute yarn bio-composites fabricated by commingling technique** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2013), Vol. 48, pp. 110-120.
- [29] S. M. LUZ, A. R. GONÇALVES, A. P. DEL'ARCO et P. M. C. FERRÃO, « **Composites from Brazilian natural fibers with polypropylene: Mechanical and thermal properties** ». *Composite Interfaces*, (2008), Vol. 15, N° 7-9, pp. 841-850.
- [30] H. QUAN, Z. M. LI, M. B. YANG et R. HUANG, « **On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites** ». *Composites Science and Technology*, (2005), Vol. 65, pp. 999-1021.
- [31] P. V. JOSEPH, K. JOSEPH, S. THOMAS, C. K. S. PILLAI, V. S. PRASAD, G. GROENINCKX et M. SARKISSOVA, « **The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2003), Vol. 34, N° 3, pp. 253-266.
- [32] J. XIAN, Z. HE, M. LI, Z. LIN, J. CHEN, Q. YANG, L. XIAO et W. LI, « **Preparation and properties of coral/ β -polypropylene biocomposites** ». *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, (2015), Vol. 122, pp. 1005-1011.
- [33] M. RAMESH, « **Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) fibre based bio-materials: A review on processing and properties** ». *Progress in Materials Science*, (2016), Vol. 78-79, pp. 1-92.
- [34] S. NEKKAA, M. GUESSOUM, F. CHEBIRA et N. HADDAOUI, « **Effect of fiber content and chemical treatment on the thermal properties of spartium junceum fiber-**

reinforced polypropylene composites ». International Journal of Polymeric Materials, (2008), Vol. 57, N° 8, pp. 771-784.

[35] M. BENGTSSON et K. OKSMAN, « **Silane crosslinked wood plastic composites: Processing and properties** ». Composites Science and Technology, (2006), Vol. 66, pp. 2177-2186.

[36] C. JIAO, Z. WANG, X. LIANG et Y. HU, « **Non-isothermal crystallization kinetics of silane crosslinked polyethylene** ». Polymer Testing, (2005), Vol. 24, N° 1, pp. 71-80.

[37] M. BENGTSSON et K. OKSMAN, « **The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2006), Vol. 37, pp. 752-765.

[38] B. TAN, J. P. QU, L. M. LIU, Y. H. FENG, S. X. HU et X. C. YIN, « **Non-isothermal crystallization kinetics and dynamic mechanical thermal properties of poly(butylene succinate) composites reinforced with cotton stalk bast fibers** ». Thermochimica Acta, (2011), Vol. 525, pp. 141-149.

[39] P. V. JOSEPH, G. MATHEW, K. JOSEPH, G. GROENINCKX et S. THOMAS, « **Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2003), Vol. 34, pp. 275-290.

[40] S. BOUHANK et S. NEKKAA, « **Effects of chemical treatments on the structural, mechanical and morphological properties of poly(vinyl chloride)/Spartium junceum fiber composites** ». Cellulose Chemistry and Tehnology, (2015), Vol. 49, N° 3-4, pp. 375-385.

[41] M. ABDELMOULEH, S. BOUFI, M. N. BELGACEM, A. P. DUARTE, A. BEN SALAH et A. GANDINI, « **Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: Development of surface properties** ». International Journal of Adhesion and Adhesives, (2004), Vol. 24, N° 1, pp. 43-54.

[42] W. ZHOU, C. WANG, T. AI, K. WU, F. ZHAO et H. GU, « **A novel fiber-reinforced polyethylene composite with added silicon nitride particles for enhanced thermal conductivity** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2009), Vol. 40, pp. 830-836.

[43] M. IDICULA, A. BOUDENNE, L. UMADEVI, L. IBOS, Y. CANDAU et S. THOMAS, « **Thermophysical properties of natural fiber reinforced polyester composites** ». Composite Science and Technology, (2006), Vol. 66, pp. 2719-2725.

[44] S. A. PAUL, A. BOUDENNE, L. IBOS, Y. CANDAU, K. JOSEPH et S. THOMAS, « **Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana**

fiber/polypropylene commingled composite materials ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2008), Vol. 39, pp. 1582-1588.

[45] R. AGRAWAL, N. S. SAXEENA, M. S. SREEKALA et S. THOMAS, « **Effect of treatment on the thermal conductivity and thermal diffusivity of oil-palm-fiber-reinforced phenolformaldehyde composites** ». Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, (2000), Vol. 38, pp. 916-921.

[46] P. J. HERRERA FRANCO et A. VALADEZ-GONZÁLEZ, « **Fiber-Matrix adhesion in natural fiber composites** ». In: A. K. MOHANTY, M. MISRA et L. T. DRZAL, « **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites** ». Taylor & Francis Group, New York, USA, (2005), pp. 189-242.

[47] P. A. SREEKUMAR, S. P. THOMAS, J.M.SAITER, K. JOSEPH, G. UNNIKRISHNAN et 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: Applied Science and Manufacturing, (2009), Vol. 40, pp. 1777-1784.

[48] S. MISHRA et J. B. NAIK, « **Effect of treatment of maleic anhydride on mechanical properties of natural fiber: polystyrene composites** ». Polymer Plastics Technology and Engineering, (2005), Vol. 44, N° 4, pp. 663-675.

[49] O. M. L. ASUMANI, R. G. REID et R. PASKARAMOORTHY, « **The effects of alkali-silane treatment on the tensile and flexural properties of short fibre non-woven kenaf reinforced polypropylene composites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2012), Vol. 43, pp. 1431-1440.

[50] A. VALADEZ-GONZALEZ, J. M. CERVANTES-UC, R. OLAYO et P. J. HERRERA-FRANCO, « **Chemical modification of Henequén fibers with an organosilane coupling agent** ». Composites Part B: Engineering, (1999), Vol. 30, pp. 321-331.

[51] C. F. KUAN, H. C. KUAN, C. C. M. MA et C. M. HUANG, « **Mechanical, thermal and morphological properties of water-crosslinked wood flour reinforced linear low-density polyethylene composites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2006), Vol. 37, N° 10, pp. 1696-1707.

[52] V. S. SREENIVASAN, D. RAVINDRAN, V. MANIKANDAN et R. NARAYANASAMY, « **Mechanical properties of randomly oriented short Sansevieria cylindrical fiber/polyester composites** ». Materials and Design, (2011), Vol. 32, pp. 2444-2455.

- [53] A. ARBELAIZ, B. FERNANDEZ, G. CANTERO, R. LLANO-PONTE, A. VALEA et I. MONDRAGON, « **Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2005), Vol. 36, N° 12, pp. 1637-1644.
- [54] T. PAUNIKALLIO, M. SUVANTO et T. T. PAKKANEN, « **Grafting of 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate onto polypropylene and use as a coupling agent in viscose fiber/polypropylene composites** ». Reactive and Functional Polymers, (2008), Vol. 68, pp. 797-808.
- [55] E. PARPARITA, R. N. DARIE, C. M. POPESCU, M. AZHAR UDDIN et C. VASILE, « **Structure–morphology–mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites** ». Materials and Design, (2014), Vol. 56, pp. 763-772.
- [56] F. LAOUTID, E. ESTRADA, R. M. MICHELL, L. BONNAUD, A. J. MÜLLER et P. DUBOIS, « **The influence of nanosilica on the nucleation, crystallization and tensile properties of PP-PC and PP-PA blends** ». Polymer, (2013), Vol. 54, pp. 3982-3993.
- [57] N. CORDEIRO, C. GOUVEIA et M. JACOB JOHN, « **Investigation of surface properties of physico-chemically modified natural fibres using inverse gas chromatography** ». Industrial Crops and Products, (2011), Vol. 33, pp. 108-115.
- [58] L. DÁNYÁDI, T. JANECSKA, Z. SZABÓ, G. NAGY, J. MÓCZÓ et B. PUKÁNSZKY, « **Wood flour filled PP composites: Compatibilization and adhesion** ». Composites Science and Technology, (2007), Vol. 67, N° 13, pp. 2838-2846.
- [59] K. S. CHUN et S. HUSSEINSYAH, « **Comparison study on green coupling agents from different type of plants oil for agrowaste-based thermoplastic composites** ». Journal of Thermoplastic Composite Materials, (2015), pp. 1-12.
- [60] S. HUSSEINSYAH, K. S. CHUN, C. M. YENG et A. ISMAIL, « **Tensile, thermal and water absorption properties of corn stalk filled low density polyethylene composites: Effect of coconut oil coupling agent** ». Sains Malaysiana, (2016), Vol. 45, N° 11, pp. 1733-1739.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude constitue une contribution à la recherche de nouveau matériau originaire des ressources naturelles végétales afin de lutter contre la pollution des plastiques d'une part et de valoriser nos ressources naturelles délaissées comme le Genêt d'Espagne. Etant donné le manque de compatibilité entre le renfort et la matrice un traitement de surface a été effectué dans le but d'améliorer l'adhésion interrassiale. La caractérisation de la farine de Genêt d'Espagne et des composites a inclue l'étude des comportements structurales, thermiques, dynamiques mécaniques et l'observation de la morphologie avant et après le traitement.

Les résultats obtenus en infrarouge ont montré que la structure de la fibre de Genêt d'Espagne a changé après le processus de traitement. Le pic à 1650 cm^{-1} assigné à la vibration $\text{C}=\text{C}$ du cycle aromatique présent dans la lignine est réduit après traitement. On note aussi la disparition du pic à 1737 cm^{-1} après 48h de traitement alcalin.

Les résultats de l'analyse par la diffraction des rayons X ont montré une augmentation du taux de cristallinité de la farine de GE après le traitement alcalin ou par le silane (VTMS) et ce taux est important pour un temps de traitement alcalin de 48 heures.

L'analyse thermogravimétrique de la farine non traitée et traitée a montré trois stades de dégradation. Une augmentation de la température de début de décomposition (T_{dd}) de la farine de GE après les modifications chimiques a été observée.

La caractérisation rhéologique des différents composites a montré une diminution de l'indice de fluidité avec l'augmentation du taux de farine non traitée. Par ailleurs, le traitement alcalin de la farine a montré une diminution des valeurs de l'indice de fluidité des composites et cette diminution est importante pour les composites à farine de GE traitée par le VTMS.

L'analyse thermogravimétrique des composites a montré que l'ajout de farine de GE a diminué la stabilité thermique des composites. Par contre, les procédés de traitement ont amélioré cette dernière.

D'après les études thermiques par DSC, l'incorporation de la charge de Genêt d'Espagne non traitée ou traitée à la matrice du polypropylène n'a pas d'influence sur la valeur de la température de fusion et de cristallisation, mais une augmentation du taux de cristallinité est observée. La surface de la farine agit comme des sites de nucléation qui modifient la cinétique de cristallisation du polypropylène.

La caractérisation thermomécanique a montré l'existence de deux relaxations (β) et (α). Le pic dominant (β) représente la transition des parties amorphes du PP, et la température du maximum du pic de perte est attribuée à la température de transition vitreuse (T_g) à $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Une

autre relaxation apparaît vers 75 °C est dû à la transition liée à la formation de cristallites. Les résultats ont indiqué que les traitements chimiques affectent significativement le module de conservation des composites.

L'étude thermo-physique a montré un abaissement de la conductivité thermique des composites à farine GE traitée pour des taux de farine inférieurs à 20 %. Ces résultats peuvent être confirmés par les fortes augmentations des différences de températures totales montrant ainsi le pouvoir isolant des composites PP/GE par rapport au PP. Les composites contenant le GE-VTMS possèdent de faibles conductivités par rapport à ceux à base de GE-NaOH.

L'étude des propriétés mécaniques (traction) a montré que le module d'élasticité croît progressivement avec l'augmentation du taux de farine GE. En outre, une augmentation du module associé aux traitements alcalin ou par le silane est attribuée aux bonnes interactions entre la farine GE et la matrice PP.

Les résultats des propriétés au choc ont montré un abaissement de la résilience avec l'augmentation du taux de GE. Le traitement de la farine GE a amélioré la compatibilité et a favorisé la capacité à dissiper l'énergie lors de la fracture.

L'étude morphologique a montré que le PP utilisé était composé uniquement de α -monocristal. Tous les pics observés sont attribués à la partie cristalline du PP, sauf le pic situé à $2\theta = 18,5^\circ$ qui est attribué aux zones cristallines de la fraction amorphe. La farine GE a modifié la cinétique de cristallisation du PP où la farine GE joue un rôle important dans la nucléation hétérogène du PP. En outre, les composites à farine GE non traitée possèdent de faibles tailles des cristallites et que le traitement chimique de la farine GE l'a augmenté.

Les micrographies MEB des composites PP/GE-NT ont montré une mauvaise adhérence entre la matrice et la farine GE non traitée, où les particules de GE ne montrent aucun matériau adhérent. Le traitement de la farine GE a donné des macropores, ce qui a contribué à l'amélioration de l'adhésion interfaciale GE-PP.

Le taux d'absorption d'eau dépend du temps et du taux de farine de Genêt d'Espagne dans le matériau composite. Les composites à des taux de farine élevés ont les taux d'absorption les plus élevés. La nature du traitement a un effet considérable sur l'absorption d'eau des composites. Les composites contenant la farine GE-VTMS ont montré une absorption d'eau la plus faible de tous les composites.

Perspectives

Pour compléter et développer mieux cette étude, nous recommandons:

- Ajouter de faible taux de charges minérales pour améliorer les propriétés des composites PP/GE.
- Etudier l'effet de la farine GE sur les performances d'isolation phonétique des composites PP/GE.
- Etudier des matériaux hybrides à base de farine GE contenant de faible taux de fibres synthétiques.

Annexes

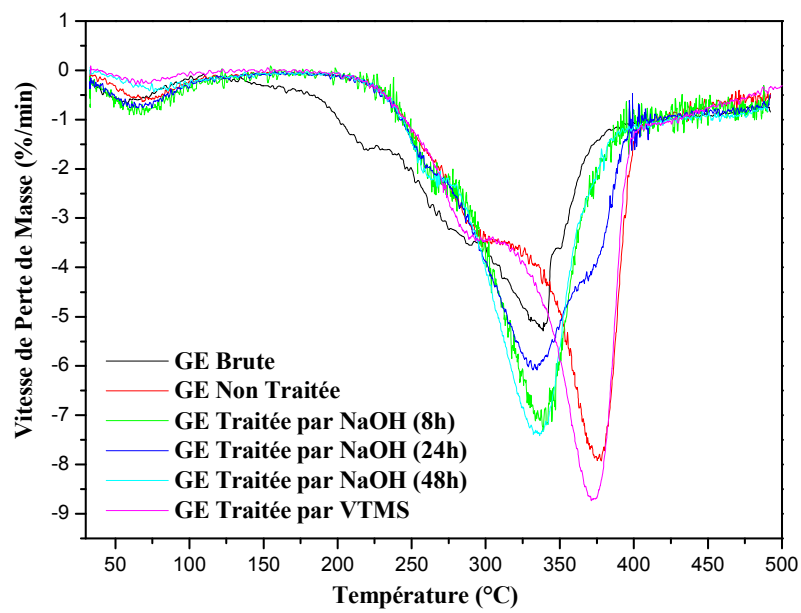


Figure 1. Thermogrammes DTG de la farine du Genêt d'Espagne brute, non traitée et traitée.

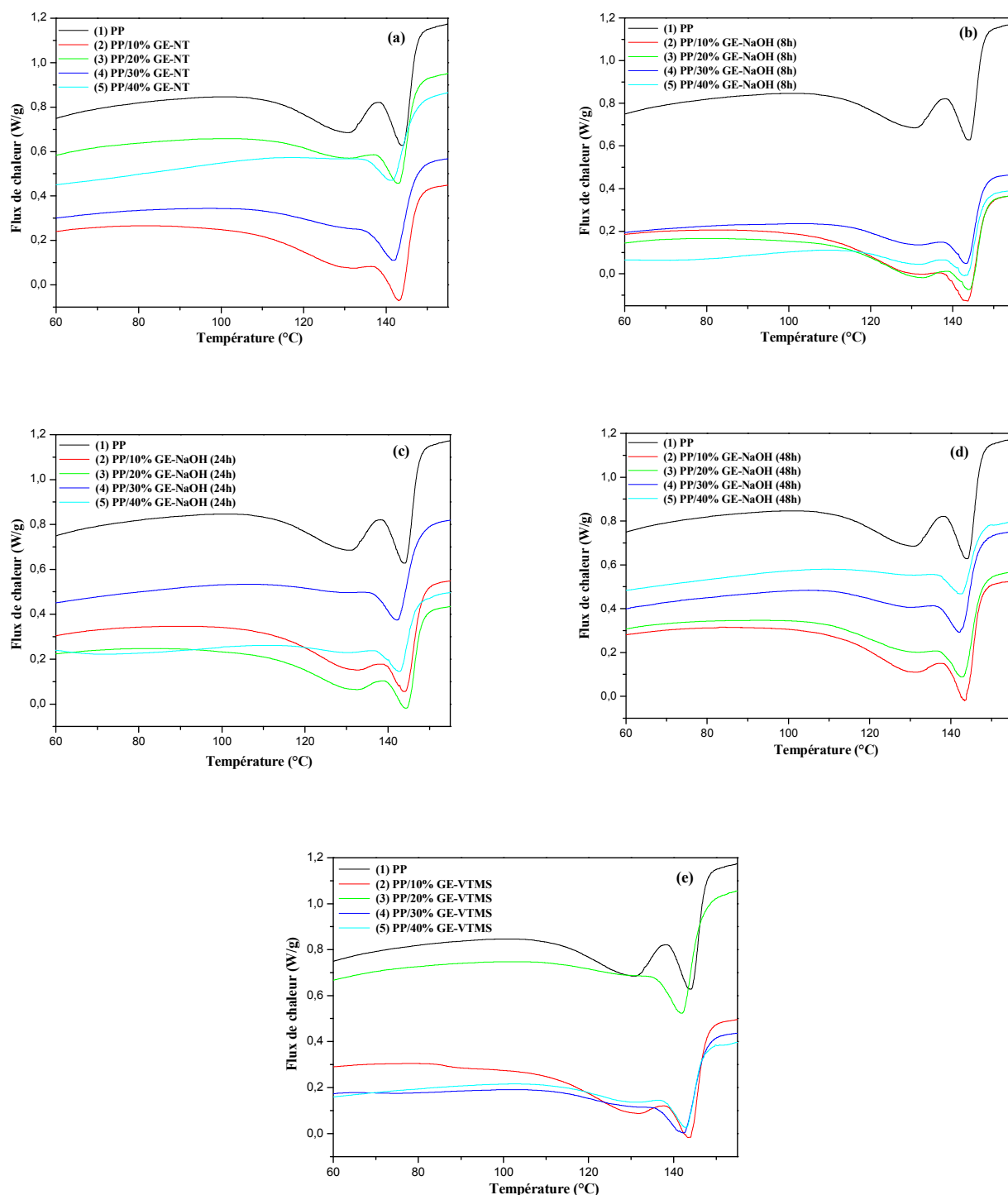


Figure 2. Thermogrammes DSC du 1^{er} Chauffage du PP et des composites PP/GE à farine non traitée et traitée: **(a)** GE-NT ; **(b)** GE-NaOH (8h) ; **(c)** GE-NaOH (24h) ; **(d)** GE-NaOH (48h) ; **(e)** GE-VTMS.

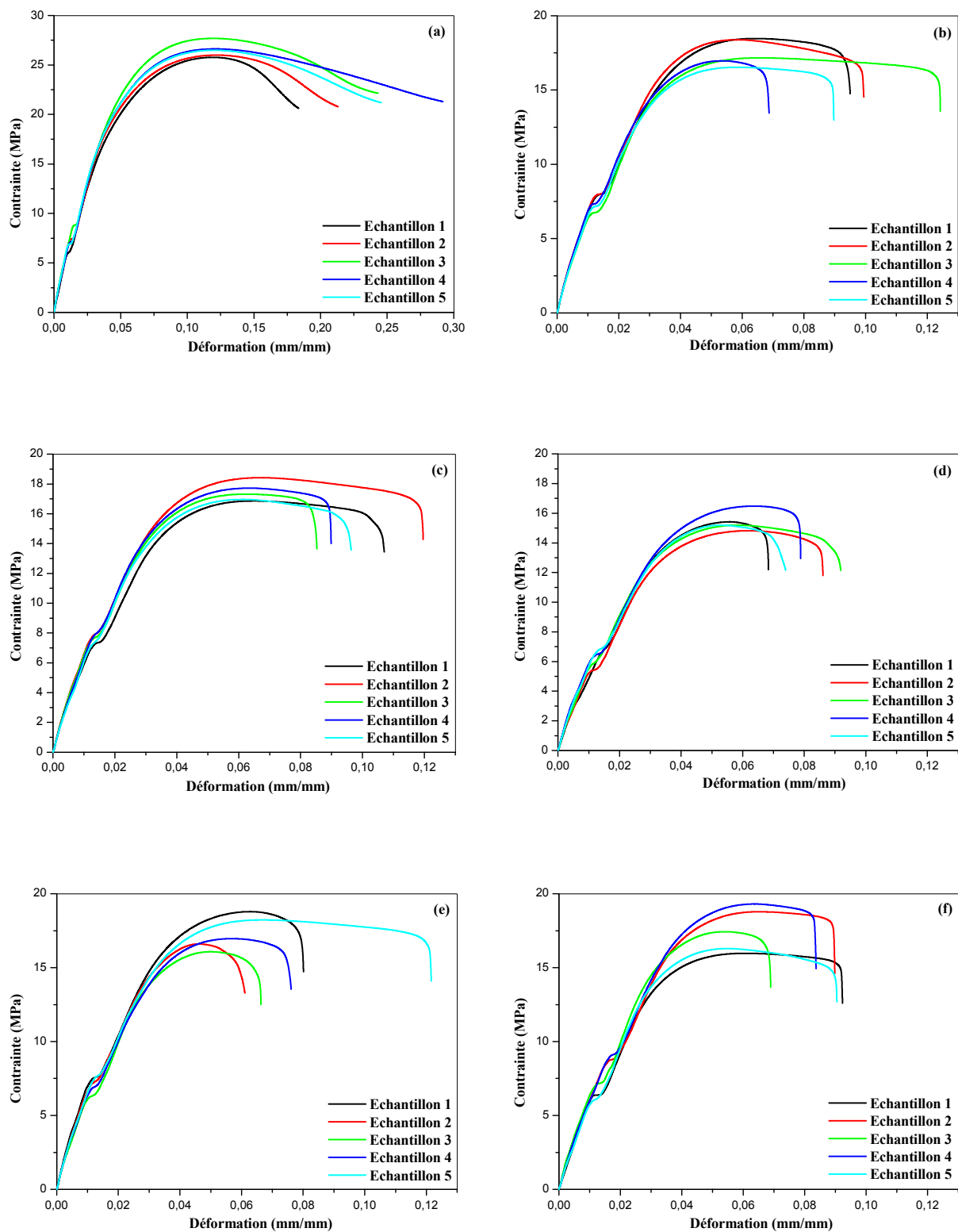


Figure 3. Variations de la contrainte du PP et des composites PP/20% GE en fonction de la déformation : (a) PP ; (b) PP/20% GE-NT ; (c) PP/20% GE-NaOH (8h) ; (d) PP/20% GE-NaOH (24h) ; (e) PP/20% GE-NaOH (48h) ; (f) PP/20% GE-VTMS.

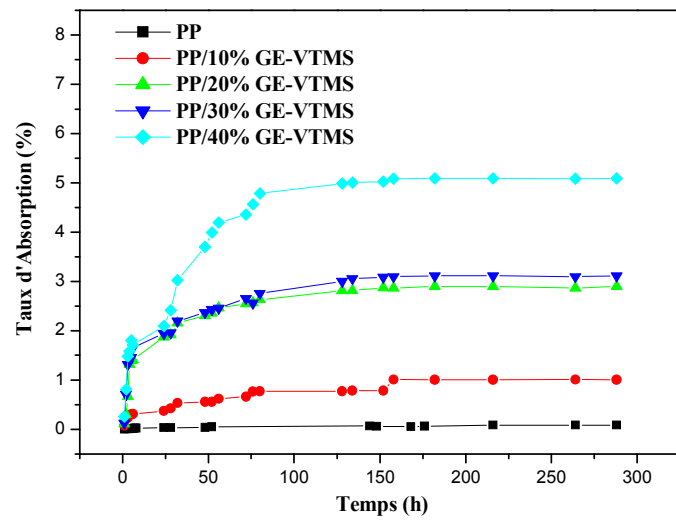


Figure 4. Variations du taux d'absorption d'eau du PP et des composites PP/GE à farine traitée par VTMS en fonction du temps.

Tableau 1: Les différents paramètres mesurés lors de l'ATG du PP et des composites PP/GE.

Matériau	T_{ad} (°C)	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{dmax} (°C)	Residue (%) à T = 650 °C
PP	446	438	466	473	0,24
PP/ 10% GE-NT	281 / 441	415,45	465,45	470	1,21
PP/ 20% GE-NT	260 / 452	360,09	466,94	473	3,30
PP/ 30% GE-NT	237 / 450	340,44	465,75	473	4,88
PP/ 40% GE-NT	235 / 451	316,33	469,62	472	7,43
PP/ 10% GE-NaOH (8h)	278 / 411	379,84	434,46	447	2,13
PP/ 20% GE-NaOH (8h)	262 / 448	346,23	463,87	470	3,88
PP/ 30% GE-NaOH (8h)	246 / 451	322,42	464,71	472	6,78
PP/ 40% GE-NaOH (8h)	235 / 458	305,62	466,68	474	9,57
PP/ 10% GE-NaOH (24h)	286 / 447	406,45	462,20	470	2,06
PP/ 20% GE-NaOH (24h)	261 / 450	326,35	463,88	471	5,77
PP/ 30% GE-NaOH (24h)	251 / 449	313,46	462,19	471	6,57
PP/ 40% GE-NaOH (24h)	243 / 451	307,30	463,88	474	8,52
PP/ 10% GE-NaOH (48h)	283 / 449	405,61	463,32	471	1,92
PP/ 20% GE-NaOH (48h)	274 / 454	352,96	466,68	473	6,31
PP/ 30% GE-NaOH (48h)	255 / 455	320,74	466,40	474	6,98
PP/ 40% GE-NaOH (48h)	254 / 451	314,28	461,90	474	10,06
PP/ 10% GE-VTMS	297 / 446	411,99	463,43	469	0,96
PP/ 20% GE-VTMS	277 / 450	356,44	465,07	472	3,01
PP/ 30% GE-VTMS	258 / 454	332,64	465,89	475	4,78
PP/ 40% GE-VTMS	254 / 456	313,76	463,71	475	6,55

Tableau 2: Les propriétés thermiques du PP et des composites PP/GE lors du 1^{er} chauffage.

Matériau	Cycle 1 (Chauffage)	
	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)
PP	49	130 / 144
PP/10 % GE-NT	58	131 / 143
PP/20 % GE-NT	39	131 / 143
PP/30 % GE-NT	32	142
PP/40 % GE-NT	18	141
PP/20 % GE-NaOH (8h)	49	132 / 144
PP/20 % GE-NaOH (24h)	47	131 / 144
PP/10 % GE-NaOH (48h)	55	131 / 143
PP/20 % GE-NaOH (48h)	46	131 / 143
PP/30 % GE-NaOH (48h)	33	130 / 142
PP/40 % GE-NaOH (48h)	20	143
PP/10 % GE-VTMS	61	131 / 144
PP/20 % GE-VTMS	40	142
PP/30 % GE-VTMS	34	130 / 142
PP/40 % GE-VTMS	26	130 / 143

Tableau 3: Résultats du module d'Young du PP et des composites PP/GE.

	Module d'Young (MPa)					
	PP	PP/GE-NT	PP/GE-NaOH (8h)	PP/GE-NaOH (24h)	PP/GE-NaOH (48h)	PP/GE-VTMS
0 %	647,20 ± 20,30					
10 %		611,46 ± 30,57	572,92 ± 9,03	581,92 ± 9,03	560,00 ± 46,12	586,50 ± 41,42
20 %		731,70 ± 34,96	694,01 ± 40,02	712,72 ± 26,26	748,14 ± 39,30	757,76 ± 11,42
30 %		825,76 ± 50,29	773,08 ± 28,78	800,09 ± 37,88	855,91 ± 58,87	834,33 ± 23,24
40 %		915,06 ± 67,30	827,86 ± 53,24	900,86 ± 76,98	924,12 ± 40,91	963,88 ± 75,90

Tableau 4: Résultats de la contrainte maximale du PP et des composites PP/GE.

	Contrainte Maximale (MPa)					
	PP	PP/GE-NT	PP/GE-NaOH (8h)	PP/GE-NaOH (24h)	PP/GE-NaOH (48h)	PP/GE-VTMS
0 %	26,51 ± 0,74					
10 %		19,67 ± 0,56	17,87 ± 0,71	19,56 ± 1,05	20,29 ± 0,84	19,63 ± 0,50
20 %		17,50 ± 0,87	17,46 ± 0,63	15,58 ± 0,61	17,33 ± 1,14	17,95 ± 1,48
30 %		16,85 ± 0,45	15,08 ± 0,56	14,66 ± 0,49	17,47 ± 0,60	17,61 ± 0,52
40 %		15,09 ± 1,53	14,70 ± 1,24	13,75 ± 1,30	16,24 ± 1,14	17,19 ± 1,68

Tableau 5: Résultats de la résistance au choc (Izod) du PP et des composites PP/GE (éprouvettes lisses).

	La resilience a_n (KJ/m²)					
	PP	PP/GE-NT	PP/GE-NaOH (8h)	PP/GE-NaOH (24h)	PP/GE-NaOH (48h)	PP/GE-VTMS
0 %	Pas de rupture					
10 %		35,49 ± 4,82	21,49 ± 0,66	23,88 ± 2,07	29,26 ± 4,83	36,22 ± 4,01
20 %		13,28 ± 0,86	13,82 ± 0,56	14,42 ± 4,30	10,89 ± 2,89	18,60 ± 2,51
30 %		11,47 ± 0,81	14,07 ± 1,35	18,39 ± 2,75	10,89 ± 0,59	18,25 ± 2,46
40 %		8,33 ± 0,41	11,90 ± 3,81	8,38 ± 0,24	10,26 ± 4,69	15,33 ± 3,91

Tableau 6: Résultats de la résistance au choc (Izod) du PP et des composites PP/GE (éprouvettes entaillées).

	La resilience a_k (KJ/m²)					
	PP	PP/GE-NT	PP/GE-NaOH (8h)	PP/GE-NaOH (24h)	PP/GE-NaOH (48h)	PP/GE-VTMS
0 %	Pas de rupture					
10 %		9,29 ± 2,83	9,19 ± 1,86	10,50 ± 1,10	9,34 ± 0,40	9,06 ± 0,78
20 %		11,42 ± 0,59	7,21 ± 1,15	6,40 ± 0,62	19,81 ± 1,02	6,54 ± 0,47
30 %		4,69 ± 0,12	5,38 ± 0,24	7,50 ± 1,45	5,91 ± 0,34	4,69 ± 0,29
40 %		4,43 ± 0,20	4,34 ± 0,25	4,66 ± 0,15	4,15 ± 0,29	4,46 ± 0,50

Valorisation des activités scientifiques

1. Publications

Y. NOUAR*, S. NEKKAA, M. FERNÁNDEZ-GARCÍA et D. LÓPEZ, "The thermal and thermomechanical behaviors of Spartium junceum flour reinforced polypropylene composites: Effects of treatment and flour content". Composite Interfaces Vol. 25, N° 12 (2018), pp. 1067-1089.

2. Communications

Y. NOUAR*, F. ZOUAOUI, R. BENAMARA, S. BOUHANK et S. NEKKAA, "The effects of surface modification of Spartium Junceum flour on the thermal, mechanical, and water uptake properties of Polypropylene/ Spartium Junceum flour biocomposites" Journées d'Etudes des Matériaux Polymères (JEMP'2013), 02 - 03 Octobre 2013, Béjaïa.

Y. NOUAR*, S. NEKKAA, F. ZOUAOUI et M. FERNANDEZ-GARÇIA, "Thermal, mechanical and morphological behaviors of Polypropylene/Spartium Junceum flour biocomposites" Congrès International sur les Matériaux et l'Energie (CIMATEN2016), 17-19 Décembre 2016, Sousse, Tunisie.

Y. NOUAR*, S. NEKKAA, F. ZOUAOUI et M. FERNANDEZ-GARÇIA, "Rheological and mechanical behaviors of Polypropylene/Spanish Broom flour biocomposites" Conférence Internationale sur les Matériaux Polymères et leurs Composites (CIMPC'17), 25-27 Avril 2017, Tlemcen, Algérie.

Y. NOUAR*, S. NEKKAA et F. ZOUAOUI, "Characterization of Polypropylene/Spanish Broom flour biocomposites: Effects of surface modification of Spanish Broom flour on different properties " International Workshop on Chemical Engineering (IWCE 2017), 02-03 Décembre 2017, Sétif, Algérie.

Y. NOUAR*, S. NEKKAA et F. ZOUAOUI, "Thermal insulating behaviors of Polypropylene/Spanish Broom flour composites " International Conference on Materials Science (ICMS2018), 12-14 Septembre 2018, Sétif, Algérie.

Résumé:

L'objectif principal de ce travail était de développer et de caractériser un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par la farine de Genêt d'Espagne. Les effets de la teneur en farine de Genêt d'Espagne et sa modification de surface sur les performances des composites Polypropylène/farine de Genêt d'Espagne (PP/GE) ont été étudiés. Le problème de l'incompatibilité d'interface farine de Genêt d'Espagne/polypropylène a été remédié par un traitement alcalin (NaOH) et par l'utilisation d'un agent de couplage le vinyle triméthoxysilane (VTMS). L'étude par ATG a montré que le traitement a amélioré la stabilité thermique de la farine de GE. D'autre part, l'analyse par DSC a montré que l'ajout de la farine de GE a augmenté le taux de cristallinité X_c . Les résultats de l'analyse dynamique mécanique (DMA) ont montré que les traitements chimiques ont affecté significativement le module de conservation des composites.

Mots Clés: Composites, Polypropylène, Genêt d'Espagne, Traitement de surface, Stabilité thermique, Adhésion interfaciale.

Abstract:

The main aim of this work is to develop and to characterize a new composite material polypropylene reinforced by the *Spartium junceum* flour. The effects of *Spartium junceum* (SJ) flour content and its surface modification on the performance of Polypropylene/*Spartium junceum* flour (PP/SJ) composites were studied. The problem of the incompatibility of interface *Spartium junceum* flour/polypropylene has been remedied by an alkaline treatment (NaOH) and by the use of coupling agent vinyltrimethoxysilane (VTMS). The TGA study shows that the treatment improves the thermal stability of SJ flour. On other hand, DSC analysis measurements illustrates that the addition of SJ flour increase the degree of crystallinity X_c . The results of the mechanical dynamic analysis showed that the chemical treatments significantly affected the composites storage modulus.

Keywords: Composites, Polypropylene, *Spartium junceum*, Surface treatment, Thermal stability, Interfacial adhesion.

ملخص :

يستعرض هذا العمل الأبحاث الحالية في مجال المركبات الخضراء. الهدف الرئيسي منه هو تطوير وتوصيف مادة مركبة جديدة مصنوعة من مادة البولي بروبيلين معززة ببودرة الطرطاق. تمت دراسة تأثير محتوى بودرة الطرطاق و المعالجة السطحية على خصائص المادة المركبة البولي بروبيلين/بودرة الطرطاق (PP/GE). تم معالجة مشكلة عدم توافق واجهة بودرة الطرطاق/البولي بروبيلين من خلال المعالجة القلوية لبودرة الطرطاق بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، بالإضافة إلى المعالجة باستخدام عامل اقتران فينيل تريميثوسيليلين (VTMS). أظهرت نتائج التحليل بالتقنيات الحرارية (ATG) أن المعالجة الكيميائية حسنت الاستقرار الحراري لبودرة الطرطاق. من ناحية أخرى، أظهر تحليل DSC أن إضافة بودرة الطرطاق زادت معدل التبلور X_c للمادة المركبة (البولي بروبيلين/بودرة الطرطاق)، وأظهرت نتائج التحليل الديناميكي الميكانيكي (DMA) أن المعالجات الكيميائية أثرت بشكل كبير على معامل الحفظ للمواد المركبة.

كلمات مفتاحية: مواد مركبة، البولي بروبيلين، بودرة الطرطاق، المعالجة السطحية، الاستقرار الحراري، التلاحم البيني.