

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Abderrahmane Mira Bejaïa
Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En : Génie des Procédés
Option : Génie des Polymères

Présenté et soutenu par Meriama BEZTOUT
Le 24/11/2010

Thème

**ÉTUDE DE L'EFFET DU TRAITEMENT CHIMIQUE DE LA
CELLULOSE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-
MÉCANIQUES DES COMPOSITES PVC/CELLULOSE**

JURY :

Président: M. KACI, Professeur, Université A. Mira Bejaïa.

Examineurs: H. DJIDJELLI, Professeur, Université A. Mira Bejaïa.

F. REZGUI, Maître de conférences A, Université A. Mira Bejaïa.

Rapporteur: A. BOUKERROU, Maître de conférences A, Université A. Mira Bejaïa.

2009/2010

Remerciements

*Je tiens à remercier le Professeur **T. SADOUN**, Directeur du Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de l'Université A. Mira de Bejaia, au sein duquel ce travail a été réalisé.*

*Je tiens à remercier mon promoteur **Dr. A. BOUKERROU**, pour m'avoir confié ce travail. Sa gentillesse et sa disponibilité m'ont permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions. Merci pour les précieux conseils et soutiens.*

*Je tiens à remercier aussi le Professeur **H.DJIDJELLI** pour sa gentillesse et ses conseils.*

*Je remercie également le **Pr. M. KACI** d'avoir accepté de présider le jury. Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel des deux entreprises **CABEL** et **CATEL** ainsi qu'aux messieurs:*

- ***Y. ALLOUCHE**, Responsable du laboratoire de l'entreprise **CATEL**.*
- ***R. BELHOCINE**, Responsable du laboratoire de l'entreprise **CABEL**.*
- ***A. MAUCHE** et **K. MOKHTARI**, Techniciens au laboratoire de l'entreprise **CABEL**.*

J'aimerais remercier l'ensemble du personnel du Laboratoire des Matériaux Organiques pour les contacts que nous avons pu partager.

Je tiens à remercier aussi tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de cette étude et plus spécifiquement mes parents, mes frères, mes sœurs, ma tante et ses enfants.

*Je remercie mes amis, et plus particulièrement ma meilleure amie **DALILA**, pour tous les moments agréables, son respect et son support moral.*

RÉSUMÉ

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

A ce titre ce présent travail a pour objectif, la modification chimique de la cellulose par l'anhydride acétique et par l'huile de soja époxydée pour améliorer la compatibilité entre la cellulose et la matrice en vue d'étudier son effet sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/cellulose. Après traitement chimique de la cellulose, les composites PVC/cellulose ont été préparés avec des taux de renfort variant de 10 à 30%.

Les composites élaborés ont été caractérisés par les différents tests (mécaniques, physiques, morphologiques, thermiques et diélectriques).

L'allongement et la contrainte à la rupture des composites élaborés avec la cellulose non traitée ont subi une diminution drastique par rapport au PVC vierge. En revanche les traitements chimiques proposés et notamment avec l'huile de soja époxydée ont permis l'amélioration de ces propriétés. Le module d'Young subit une augmentation avec l'accroissement du taux de cellulose non traitée, cependant les traitements ont provoqué sa diminution.

Les propriétés diélectriques (permittivité et pertes diélectriques) ont augmenté avec l'incorporation de la cellulose non traitée et traitée par l'huile de soja et le traitement par l'anhydride a permis l'amélioration de ces propriétés. Ces résultats peuvent être la conséquence de l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la matrice PVC et la cellulose confirmée par la microscopie électronique à balayage. La rigidité diélectrique des composites a diminué avec l'augmentation du taux de cellulose traitée et non traitée.

Mots clés : cellulose, polychlorure de vinyle, acétylation, composites, adhésion interfaciale.

ABSTRACT

The cohesion between vegetable fibers and the polymeric matrix remains one of the technological bolts of the development of composite materials. Indeed, the cellulose, principal constituting of vegetable fibers, is not generally or not very compatible with the thermoplastic matrices. Many studies thus related to the improvement of these properties, in particular by the means of physical or chemical treatments of fibers.

For this reason, this present work aims is the chemical modification of cellulose by acetic anhydride and the epoxidized soybean oil to improve compatibility between cellulose and the matrix in order to studied its effect on the physic-mechanical properties of the PVC/cellulose composites. After chemical treatment of cellulose, the PVC/cellulose composites were prepared with reinforcement varying from 10 to 30%.

The elaborate composites were characterized by the various tests (mechanical, physical, morphological, thermal and dielectric).

The elongation and the strength at break of the composites prepared out with untreated cellulose underwent a drastic reduction compared to virgin PVC. On the other hand the chemical treatments, particular the treatment with the epoxidized soybean oil suggested an improvement of these properties. The Young modulus undergoes an increase with the increase in the untreated cellulose rate; however the treatments caused its reduction.

The dielectric properties (permittivity and losses dielectric) increased with the incorporation of untreated cellulose and treated by the epoxidized soybean oil. The treatment by anhydride acetic allowed the improvement of these properties. These results can be the consequence of the improvement of interfacial adhesion between matrix PVC and cellulose confirmed by electronic scan microscopy. The dielectric rigidity of the composites decreased with the increase in the tenor of treated and untreated cellulose.

Keywords: cellulose, Poly (vinyl chloride), acetylation, composites, interfacial adhesion, etherification.

Sommaire

<i>Introduction</i>	1
---------------------------	---

Chapitre I *Généralités sur les composites à fibres naturelles*

I.1. Historique.....	4
I.2. Définition des matériaux composites.....	5
I.2.1. Matrice.....	6
I.2.1.1. Résines thermodurcissables.....	7
I.2.1.2. Résines thermoplastiques.....	7
I.2.1.2.1. Définition du polychlorure de vinyle (PVC).....	7
I.2.1.2.2. Polymérisation du PVC.....	8
I.2.1.2.3. Mécanisme de polymérisation du PVC.....	9
I.2.1.2.4. Adjuvants du PVC.....	10
a. Stabilisants.....	10
b. Lubrifiants.....	12
c. Plastifiants.....	12
d. Charges.....	12
e. Colorants et pigments.....	12
I.2.1.2.5. Propriétés du PVC.....	13
a. Propriétés physiques.....	13
b. Propriétés mécaniques.....	13
c. Propriétés électriques.....	13
d. Propriétés thermiques.....	14
I.2.1.2.7. Domaines d'applications du PVC.....	14
I.2.2. Renfort.....	14
I.2.2.1. Fibres naturelles.....	15
I.2.2.1.1. Cellulose.....	15
I.2.2.1.2. Hémicellulose.....	17
I.2.2.1.3. Lignine.....	18
I.3. Domaines d'applications des matériaux composites à charges naturelles.....	18

I.4. Interface matrice-renfort dans un matériau composite.....	19
I.4.1. Modification des fibres cellulosiques.....	20
I.4.1.1. Modifications physiques.....	20
I.4.1.2. Modifications chimiques.....	20
I.4.1.2.1. Estérification.....	21
I.4.1.2.2. Traitement alcalin.....	22
I.4.1.2.3. Traitement par les silanes.....	23
I.4.1.2.4. Traitement chimique en utilisant les agents compatibilisants.....	23

Chapitre II

Revue bibliographique

Revue bibliographique.....	26
----------------------------	----

Chapitre III

Matériaux et techniques de caractérisation

III.1. Présentation des produits utilisés.....	39
III.1.1. Polychlorure de vinyle (PVC).....	39
III.1.2. Cellulose.....	40
III.1.3. Réactifs.....	40
III.1.3.1. Huile de soja époxydée (HSE).....	40
III.2. Modification chimique de la cellulose par l'anhydride acétique et par l'huile de soja époxydée.....	42
III.2.1. Traitement par l'anhydride acétique.....	42
III.2.2. Traitement par l'huile de soja époxydée.....	42
III.3. Élaboration des composites.....	43
III.4. Techniques de caractérisation.....	45
III.4.1. Caractérisation spectroscopique.....	45
III.4.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	45
III.4.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	46
III.4.2. Titration chimique.....	46
III.4.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	47
III.4.4. Analyse Thermogravimétrique ATG/DTG).....	47

III.4.5. Caractérisation physique.....	47
III.4.5.1. Densité.....	47
III.4.5.1.1. Densité de la cellulose traitée et non traitée.....	47
III.4.5.1.2. Densité des composites.....	48
III.4.5.2. Test d'absorption d'eau.....	48
III.4.6. Caractérisation mécanique.. ..	49
III.4.6.1. Test de dureté.....	49
III.4.6.2. Test de traction.....	49
III.4.7. Caractérisation diélectrique.....	50
III.4.7.1. Permittivité.....	50
III.4.7.2. Test de claquage.....	51

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Caractérisation de la cellulose traitée et non traitée.....	53
IV.1.1. Caractérisation physique (test de densité).....	53
IV.1.2. Caractérisation spectrale.....	54
IV.1.2.1. Analyse spectrale IRTF.....	54
IV.1.2.2. Diffraction des rayons X de la cellulose.....	57
IV.1.3. Test de mouillabilité.....	59
IV.1.4. Titrage chimique.....	59
IV.1.5. Caractérisation thermique (analyse thermogravimétrique ATG et DTG).....	60
IV.2. Caractérisation des composites.....	62
IV.2.1. Caractérisation physique.....	62
IV.2.1.1. Densité.....	62
IV.2.1.2. Test d'absorption d'eau.....	63
a. Effet du taux de charge.....	63
b. Effet du traitement chimique.....	64
IV.2.2. Diffraction des rayons X des composites.....	66
IV.2.3. Caractérisation morphologique (MEB).....	69
IV.2.4. Caractérisation mécanique.....	69
IV.2.4.1. Test de dureté shore D.....	69
IV.2.4.2. Test de traction.....	70

a. Contrainte à la rupture.....	70
b. Allongement à la rupture.....	72
c. Module d'Young.....	73
IV.2.5. Caractérisation thermique (analyse thermogravimétrique).....	75
IV.2.5.1. Analyse thermogravimétrique du PVC.....	75
IV.2.5.2. Effet du taux de cellulose non traitée sur le comportement thermique des composites.....	76
IV.2.5.3. Effet du traitement chimique de la cellulose sur le comportement thermique des composites PVC/cellulose.....	77
IV.2.6. Caractérisation diélectrique.....	80
IV.2.6.1. Test de permittivité.....	80
IV.2.6.1. Test de claquage.....	82
Conclusion	84
Perspectives	86
Références bibliographiques	87
Annexes	

Liste des abréviations

AA : Anhydride acétique.

AM: Anhydride maléique.

AHSE: Acrylate d'huile de soja époxydée.

ATG/DTG : Analyse thermogravimétrique et sa dérivée.

CMCr: Cellulose microcristalline.

CTHSE: Cellulose traitée par l'huile de soja époxydée.

CNT: Cellulose non traitée.

CTAA: Cellulose traitée par l'anhydride acétique.

CMO : Composites à matrices organiques.

CMC: Composites à matrices céramiques.

CMM: Composites à matrices métalliques.

DS: Degré de substitution.

DP: Degré de polymérisation.

DSC: Analyse calorimétrique différentielle.

DRX : Diffraction des rayons X.

DOP: Dioctylphtalate.

EBAGMA: Éthylène-butyl acrylate glycidyl méthacrylate

FB: Fibres de bagasse.

F0: Formulation PVC vierge.

F10N, F20N, F30N: Formulations des composites à 10, 20 et 30 % de cellulose non traitée.

F10H, F20H, F30H: Formulations des composites à 10, 20 et 30 % de cellulose traitée par l'HSE.

F10A, F20A, F30A: Formulations des composites à 10, 20 et 30 % de cellulose traitée par l'AA.

F10, F20, F30: Formulations des composites à 10, 20 et 30 % de cellulose traitée ou non traitée.

HP : Composites hautes performances.

HSE : Huile de soja époxydée.

HS : Huile de soja.

IRTF : Infrarouge à transformée de fourier.

GD : Composites de grande diffusion.

GA: Taux de greffage.

GO: Grignon d'olive.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

PVC : Polychlorure de vinyle.

PE: Polyéthylène.

PP: Polypropylène.

PS: Polystyrène.

PHB: Polyhydroxybutyrate.

PEBD : Polyéthylène basse densité.

PEHD: Polyéthylène haute densité.

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

TD: Matrice thermodurcissable.

Tg: Température de transition vitreuse.

WPC: Composites bois/plastique.

Liste des tableaux

<i>Tableau. 1: Propriétés mécaniques du PVC.....</i>	13
<i>Tableau. 2: Propriétés électriques du PVC.....</i>	13
<i>Tableau. 3: Propriétés thermiques du PVC.....</i>	14
<i>Tableau. 4: Composition en cellulose de quelques fibres naturelles.....</i>	16
<i>Tableau. 5: Degré de polymérisation de quelques fibres naturelles.....</i>	16
<i>Tableau. 6: Propriétés du PVC SE-1200.....</i>	39
<i>Tableau. 7: Propriétés du stabilisant et du plastifiant du PVC.....</i>	40
<i>Tableau. 8: Propriétés physiques de l'HSE-100S.....</i>	41
<i>Tableau. 9: Propriétés d'anhydride acétique.....</i>	41
<i>Tableau. 10: Formulation du PVC compound.....</i>	43
<i>Tableau. 11: Composition massique des différentes formulations.....</i>	45
<i>Tableau. 12: Densité de la cellulose traitée et non traitée.....</i>	54
<i>Tableau. 13: Principales bandes d'absorption de la cellulose.....</i>	54
<i>Tableau. 14: Taux de cristallinité de la cellulose traitée et non traitée.....</i>	58
<i>Tableau. 15: Taux de greffage des groupements acétyl sur la cellulose.....</i>	59
<i>Tableau. 16 : Température et vitesse de dégradation de la cellulose traitée et non traitée.....</i>	62
<i>Tableau. 17: Taux de cristallinité des différents composites.....</i>	68
<i>Tableau. 18: Comportements thermiques des composites.....</i>	80

Liste des schémas

<i>Schéma. 1 : Mécanisme de polymérisation du PVC.....</i>	10
<i>Schéma. 2 : Formule de la cellulose.....</i>	16
<i>Schéma. 3 : Structure des hémicelluloses.....</i>	17
<i>Schéma. 4 : Formule de la lignine.....</i>	18
<i>Schéma. 5 : Réaction d'estérification de la cellulose par le chlorure d'oleoyle.....</i>	29
<i>Schéma. 6 : Structure chimique de l'HSE.....</i>	40
<i>Schéma.7 : Structure chimique de l'anhydride acétique.....</i>	41
<i>Schéma. 8 : Réaction d'acétylation entre la cellulose et l'AA.....</i>	56
<i>Schéma. 9 : Réaction entre la cellulose et l'HSE</i>	57

Liste des figures

Figure. 1 : Développement de la production des WPC entre 2000 et 2010.....	5
Figure. 2 : Nombre de publications et de brevets sur les composites à base de fibres lignocellulosiques (1995-2007).....	5
Figure. 3 : Répartition des polymères utilisés dans les composites bois/plastique en Europe (2005).....	8
Figure. 4 : Domaines d'application des composites WPC (2002).....	19
Figure. 5 : Installation de modification chimique de la cellulose	43
Figure. 6 : Mélangeur Gunther Pepmelier.....	44
Figure. 7 : Mélangeur à deux cylindres.....	44
Figure. 8 : Presse Fontjine.....	45
Figure. 9 : Forme des composites.....	45
Figure. 10 : Schéma du protocole expérimental de la détermination de la densité.....	48
Figure. 11: Appareil de mesure de la permittivité.....	51
Figure. 12 : Appareil de mesure de la tension de claquage.....	52
Figure. 13 : Spectres IRTF de la cellulose non traitée et traitée par l'AA.....	55
Figure. 14 : Spectres IRTF de la cellulose non traitée et traitée par l'huile de soja époxydée	56
Figure. 15 : Spectres de diffraction des rayons X de la cellulose traitée et non traitée.	58
Figure. 16: Test de mouillabilité.....	59
Figure. 17: Thermogrammes ATG et DTG de la cellulose non traitée	60
Figure. 18: Thermogrammes ATG de la CNT, CTAA et CTHSE.....	61
Figure. 19 : Thermogrammes DTG de la CNT, CTAA et CTHSE	61
Figure. 20 : Évolution de la densité des composites en fonction du taux de la cellulose traitée et non traitée.....	63
Figure. 21 : Évolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC/CNT à différents taux de charge en fonction du temps d'immersion	64
Figure. 22 : Effet des traitements chimiques sur le taux d'absorption d'eau (formulation F10)	65
Figure. 23 : Effet des traitements chimiques sur le taux d'absorption d'eau (formulation F20)	65
Figure. 24 : Effet des traitements chimiques sur le taux d'absorption d'eau (formulation F30)	66

Figure. 25: Spectres de diffraction des rayons X du PVC et des composites chargés de cellulose non traitée.....	67
Figure. 26 : Spectres de diffraction des rayons X du PVC et des composites de formulation F10.....	67
Figure. 27: Spectres de diffraction des rayons X du PVC et des composites de formulation F20.....	68
Figure. 28 : Spectres de diffraction des rayons X du PVC et des composites de formulation F30.....	68
Figure. 29 : Microscopie électronique à balayage (MEB) des composites	69
Figure. 30 : Évolution de la dureté shore D des composites PVC/cellulose en fonction du taux de charge traitée et non traitée	70
Figure. 31 : Évolution de la contrainte à la rupture des composites PVC/cellulose en fonction du taux de charge traitée et non traitée	72
Figure. 32 : Évolution de l'allongement à la rupture des composites PVC/cellulose en fonction du taux de charge traitée et non traitée	73
Figure. 33: Évolution du module d'Young des composites PVC/cellulose en fonction du taux de charge traitée et non traitée	74
Figure. 34: Thermogrammes ATG et DTG du polychlorure de vinyle (PVC)	76
Figure. 35 : Thermogrammes ATG des composites PVC/CNT à différents taux de charge.....	77
Figure. 36 : Thermogrammes DTG des composites PVC/CNT à différents taux de charge.....	77
Figure. 37 : Thermogrammes ATG des composites PVC/cellulose traitée et non traitée à différents taux de charge	79
Figure.38 : Thermogrammes DTG des composites PVC/cellulose traitée et non traitée à différents taux de charge	79
Figure. 39 : Évolution de la permittivité en fonction du taux de charge	81
Figure. 40: Évolution des pertes diélectriques en fonction du taux de charge	82
Figure. 41 : Évolution de la rigidité diélectrique en fonction du taux de charge	83

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION

Les polymères sont de plus en plus présents dans la vie quotidienne. De tout temps l'homme a cherché à les exploiter pour produire de l'énergie, pour construire, améliorer et agrémenter son habitat, pour se protéger et se vêtir, pour se déplacer et transporter, mais aussi pour décorer [1].

Le développement et les changements rapides des pratiques technologiques et industrielles sont accompagnés par de nouvelles générations de matériaux [2] qui allient à la fois une rigidité, une résistance mécanique, une ténacité élevée et une grande légèreté. Aucun matériau simple ne permet de combiner ces caractéristiques physiques, et pour atteindre cet objectif il faut nécessairement utiliser un matériau composite à matrice métallique, organique ou céramique [3].

Face aux problèmes écologiques, environnementaux et énergétiques, les matériaux d'origine biologique sont l'objet de nombreuses investigations tant au niveau académique qu'industriel. Les fibres végétales cumulent de nombreux atouts: ressources renouvelables et abondantes, faible coût et propriétés mécaniques spécifiques élevées. C'est l'ensemble de ces qualités qui justifie leur utilisation dans la fabrication des composites.

Les composites à fibres naturelles et matrice organique sont déjà utilisés dans l'industrie automobile, la plasturgie et dans le secteur de la construction. Une forte augmentation de leur utilisation industrielle a été envisagée (quantité multipliée par 40 à l'horizon 2015 et 75 à l'horizon 2030 par rapport à 2005, en France) [4].

Les composites sont des matériaux peu coûteux, avec un impact réduit sur le milieu ambiant et des propriétés mécaniques excellentes qui s'obtiennent seulement aux conditions d'une bonne adhésion à l'interface polymère-fibre naturelle et d'une dispersion homogène des fibres dans la matrice thermoplastique. L'efficacité du renforcement des fibres naturelles dépend surtout de la capacité de transférer l'effort de la matrice polymère aux fibres [5].

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

Les méthodes physiques telles que les traitements thermiques induisent un changement des propriétés structurelles et surfaciques de la fibre cellulosique. Les traitements par décharges électriques, très efficaces sur les polymères non actifs comme les polyoléfinés, ont été essayés avec succès pour la modification des fibres cellulosiques dans les composites à fibres végétales, mais ils représentent une solution coûteuse. La modification de la surface par des méthodes chimiques permet le couplage entre les fibres cellulosiques fortement hydrophiles et les polymères hydrophobes. Les agents de couplage les plus utilisés sont les agents organiques (isocyanates, anhydride maléique, acide acrylique et méthacrylique, triazine et ses dérivés...) [5].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la modification chimique de la cellulose par l'anhydride acétique (AA) et par l'huile de soja époxydée (HSE) sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/cellulose microcristalline.

Pour atteindre cet objectif trois types de composites avec différents taux de cellulose (10, 20 et 30%) ont été élaborés :

- Composites PVC/cellulose non traitée.
- Composites PVC/cellulose acétylée.
- Composites PVC/cellulose traitée par l'HSE.

La cellulose traitée et non traitée a été caractérisée par l'analyse spectrale Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) afin de mettre en évidence les modifications chimiques, par la diffraction des rayons X (DRX) et par l'analyse thermogravimétrique et sa dérivée ATG/DTG.

Après élaboration des composites, un certain nombre de caractérisations a été effectué à savoir : la caractérisation mécanique (dureté shore D et test de traction), la caractérisation physique (test d'absorption d'eau et densité), la caractérisation thermique (ATG/DTG), la caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX) et la caractérisation diélectrique (permittivité et test de claquage).

Le mémoire s'articule en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à quelques généralités sur les matériaux composites.
- Le second chapitre présente une revue bibliographique des travaux réalisés sur les composites polymère/fibres naturelles.

- Le troisième chapitre concerne les matériaux utilisés, les méthodes de traitement chimique de la cellulose, la préparation des composites PVC/cellulose et les différentes techniques de caractérisation utilisées.
- La discussion des résultats est réalisée dans le quatrième chapitre.

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

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSITES
À FIBRES NATURELLES

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSITES À FIBRES NATURELLES

I.1 HISTORIQUE

L'association des matériaux présente un intérêt évident pour cumuler les propriétés. Le bois fut le premier matériau composite naturel utilisé, ensuite le torchis a été utilisé en construction pour ses propriétés d'isolation et de coût. Parmi les premiers composites fabriqués par l'homme, on trouve également les arcs Mongols (2000 ans avant J.C.).

En 1823 Charles crée l'imperméable en associant du caoutchouc avec des tissus comme le coton et en 1892 François dépose le brevet du béton armé [7].

L'utilisation des fibres comme renfort dans les polymères a commencé en 1908 où les résines phénoliques ont été renforcées par les fibres de verre. Dans les années 40 les fibres de verre ont été utilisées comme renfort du polyester pour former des composites employés dans plusieurs domaines tels que l'emballage, l'électronique et l'aéronautique.

Les composites à base des fibres minérales tels que le verre, le talc ou le mica prennent des années pour se dégrader, ce qui provoque des problèmes pour l'environnement; c'est pour cela qu'il y a apparition des fibres naturelles qui se caractérisent par leur biodégradabilité et leurs avantages soit au niveau économique (faible coût), soit au niveau des propriétés mécaniques [8].

Dans les années 70, les composites bois/pastique (WPC) prennent leur essor, et ceci a débuté en Italie puis s'est popularisé en Amérique du Nord dans les années 90. Au début du 21ème siècle elle a touché l'Inde, le Japon et la Chine [9].

Le développement de la production des WPC entre 2000 et 2010 dans les différents pays du monde est présenté en figure. 1.

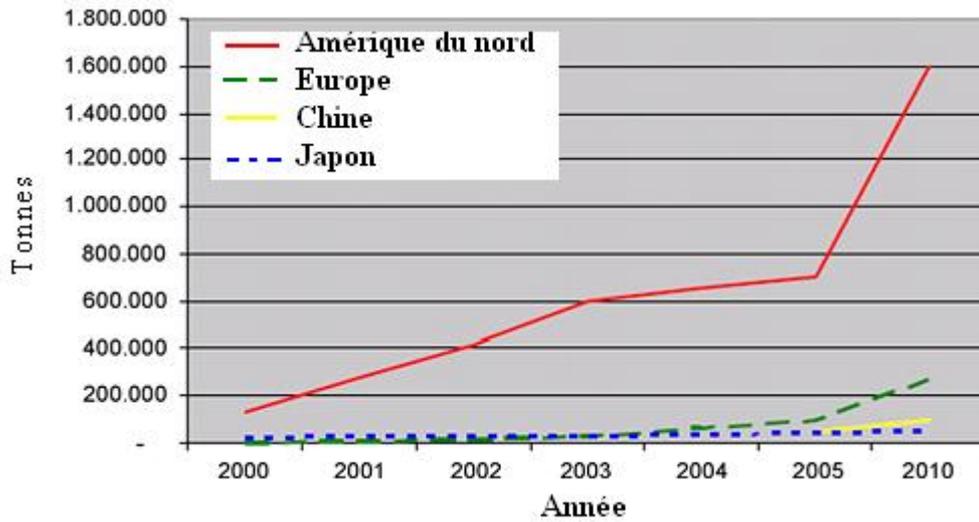


Figure. 1 : Développement de la production des WPC entre 2000 et 2010 [10].

L'importance de ces nouveaux matériaux apparaît dans le nombre croissant de publications, y compris des revues et brevets comme le montre la figure. 2.

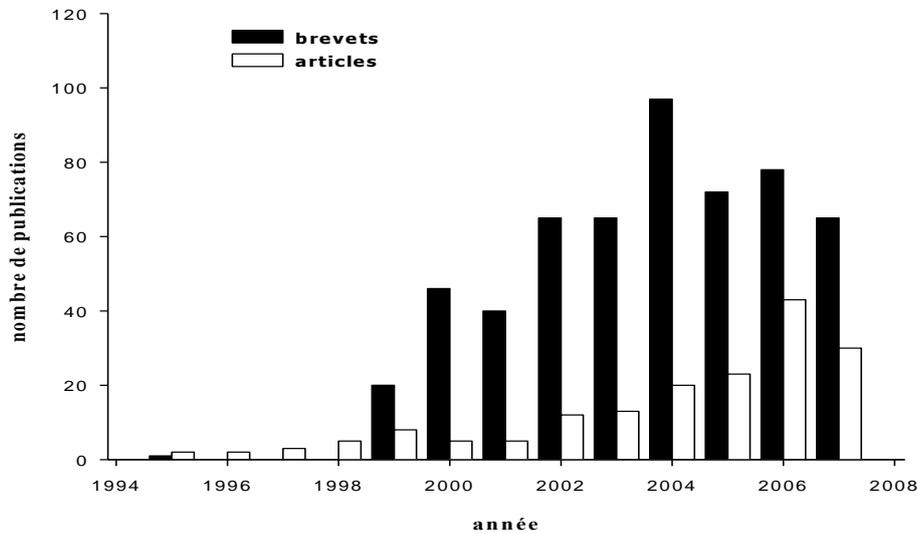


Figure. 2 : Nombre de publications et de brevets sur les composites à base des fibres lignocellulosiques (1995 –2007) [11].

I.2. DEFINITION D'UN MATERIAU COMPOSITE

Les matériaux composites sont des matériaux solides hétérogènes et anisotropes, constitués par l'association d'au moins deux matériaux non miscibles aux caractéristiques complémentaires [12]. Ils ont des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. On les appelle de façon courante des arrangements de renforts (appelés aussi charges), qui sont noyés dans une matrice qui assure la cohésion et

l'orientation de la charge et qui permet également de transmettre à la charge les sollicitations auxquelles est soumis le composite [1].

On distingue généralement, deux grandes familles de composites à matrice polymère:

- Les composites de grande diffusion (GD), peu coûteux, occupant une large part du marché.
- Les composites hautes performances (HP), assez onéreux, dont le marché est encore réduit.

Contrairement aux matières premières classiques dont on connaît à l'avance les caractéristiques mécaniques, celles des composites ne sont réellement connues qu'après fabrication [13]; elles sont influencées par la nature de la matrice et de la charge, la forme et la proportion de la charge, la qualité de l'interface et le procédé de production utilisé [1].

Les matériaux composites présentent plusieurs propriétés:

- Ils ne se plastifient pas: leur limite élastique correspond à la limite de rupture.
- Ils sont très résistants à la fatigue.
- Ils ne se corrodent pas.
- Ils ont une meilleure tenue au feu que les alliages légers pour une épaisseur (faible) identique.

Les matériaux composites connaissent un large succès. Leurs principaux avantages (légereté et performances mécaniques) intéressent des applications de plus en plus nombreuses [14].

I.2.1. Matrice

La matrice a pour rôle de lier les fibres, répartir les contraintes et donner la forme désirée au produit final [3].

Il existe un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles, en fonction de la nature de la matrice:

- Les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle.
- Les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines : spatial, nucléaire et militaire [12].

- Les composites à matrices métalliques (CMM) ; étant donné leur prix très élevé, ils sont réservés au domaine de l'aérospatial, civil et militaire, au matériel médical et orthopédique [14].

Dans cette étude, on s'intéresse aux composites à matrices organiques, qu'on peut classer en deux grandes familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables [12].

I.2.1.1. Résines thermodurcissables

Les thermodurcissables durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible [1] ; ils ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois mais possèdent des propriétés mécaniques et thermomécaniques élevées par rapport aux thermoplastiques [12].

Les résines thermodurcissables principalement utilisées actuellement sont les polyesters insaturés, les vinyesters, les résines époxy (ou époxydes), les résines phénoliques et les polyuréthanes. D'autres résines thermodurcissables sont utilisées pour des applications particulières comme par exemple la silicone (bonnes qualités électrique, thermique et chimique), les poly-imides (composites hautes performances pour une bonne stabilité à la température). En Europe, les composites à matrice thermodurcissables (TD) représentent 70% de la totalité des composites transformés [13].

I.2.1.2. Résines thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des chaînes polymères reliées entre elles par de faibles liaisons, il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer, et cette opération est réversible, ils représentent le plus grand tonnage en termes de production à cause de leur facilité de mise en œuvre et leurs coûts faibles.

Les thermoplastiques ont de faibles propriétés mécaniques, mais un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une bonne stabilité dimensionnelle, et une tenue thermique et mécanique améliorée. Les résines thermoplastiques les plus courantes sont le polychlorure de vinyle (PVC), le polyacétate de vinyle, le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) et le polystyrène (PS) [1,12].

I.2.1.2.1. Définition du polychlorure de vinyle (PVC)

Le polychlorure de vinyle (PVC) est une matière thermoplastique de synthèse obtenue par polymérisation du monomère chlorure de vinyle. Il est constitué de 43%

d'éthylène issu du pétrole (ressource fossile) et 57% du chlore issu du sel (ressource renouvelable). Il représente 14% de l'ensemble des polymères utilisés dans les composites bois/plastique (voir la figure.3) [15].

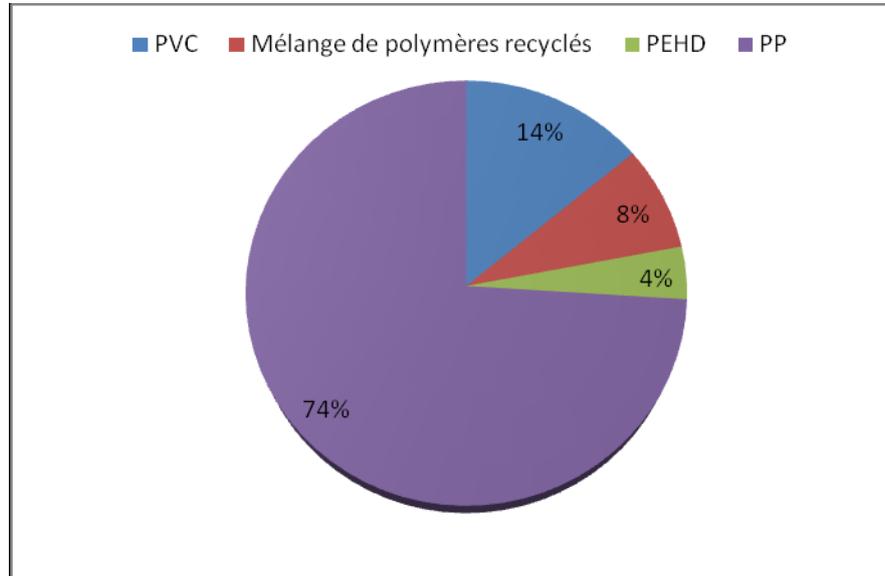


Figure. 3 : Répartition des polymères utilisés dans les composites bois/plastique en Europe (2005) [15].

La synthèse du polychlorure de vinyle est réalisée par voie radicalaire au moyen d'initiateurs appropriés. La découverte de cette réaction de polymérisation par le chimiste français Régnault date de 1835.

I.2.1.2.2. Polymérisation du PVC

Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du PVC et on peut citer les suivants: polymérisation en suspension, en masse et en émulsion.

➤ Polymérisation en suspension

La réaction aura lieu dans des gouttelettes en suspension dans un milieu dispersant, ce type de polymérisation permet d'obtenir des résines de granulométrie de l'ordre de 130 μm , qui sont ensuite transformées sur des machines fournissant à la fois du cisaillement et de la chaleur.

➤ Polymérisation en masse

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en absence totale d'eau et d'agent dispersant, l'initiateur organosoluble est ajouté au chlorure de vinyle. Le PVC, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation, sa granulométrie est d'ordre de 130 μm .

Les performances des résines obtenues par le procédé en masse sont en général très voisines de celles des résines fabriquées par le procédé en suspension.

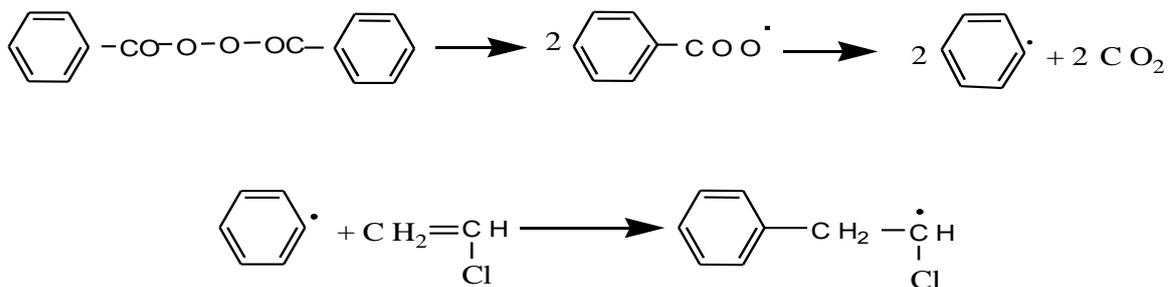
➤ **Polymérisation en émulsion**

Le monomère est mis dans un milieu aqueux comportant un agent tensioactif, la polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble, après évaporation d'eau, la résine obtenue possède une granulométrie d'ordre de 10 µm [16,17].

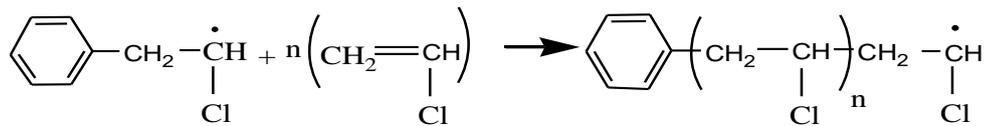
I.2.1.2.3. Mécanisme de polymérisation du PVC

Le mécanisme de polymérisation du PVC est réalisé selon les étapes suivantes :

➤ **Amorçage** : c'est dans cette étape que les radicaux se forment.

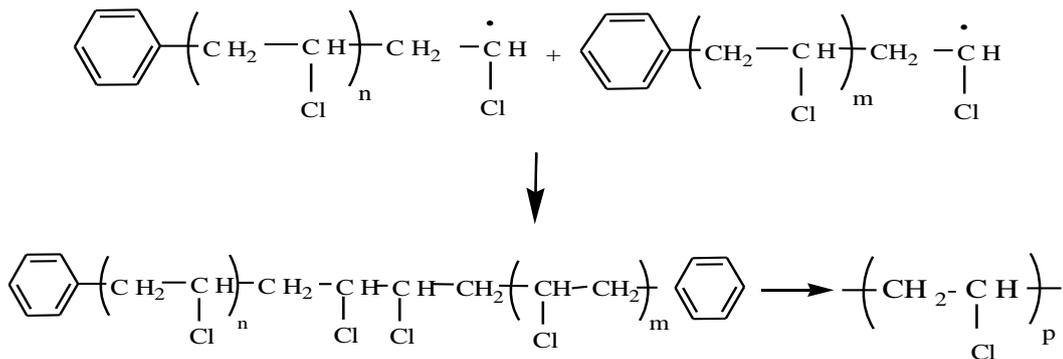


➤ **Propagation** : dans cette étape il y a formation de macroradicaux.



➤ **Terminaison** : la propagation des chaînes moléculaires s'arrête par désactivation des radicaux, elle se fait selon deux mécanismes.

a. Terminaison par duplication:



b. Terminaison par dismutation :

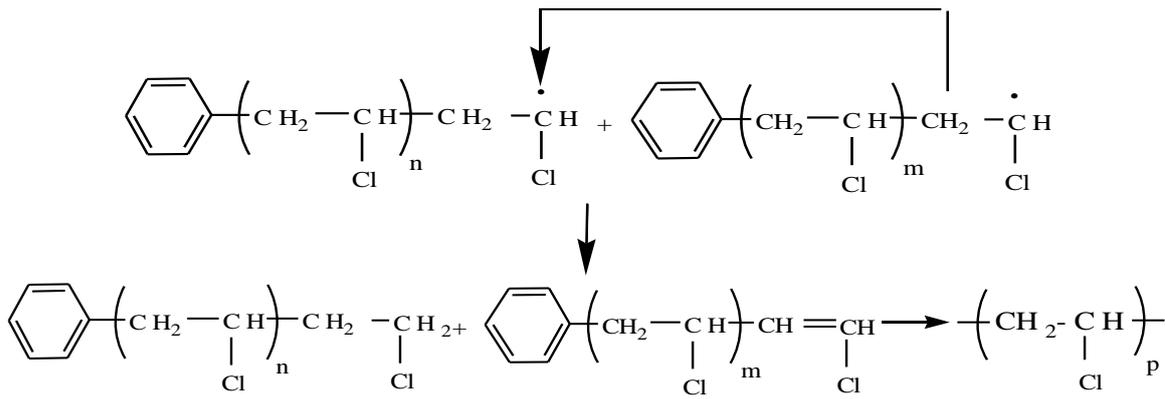


Schéma .1: Mécanisme de polymérisation du PVC [18].

I.2.1.2.4. Adjuvants du PVC

Les polymères de chlorure de vinyle se présentent sous forme de résines, elles ne sont en réalité jamais utilisées telles quelles. Pour faciliter leur mise en œuvre et obtenir des propriétés particulières de l'objet fini, il est nécessaire de leurs adjoindre certains adjuvants spécifiques.

Les adjuvants sont choisis en fonction :

- Des propriétés recherchées pour l'objet fini (cas des plastifiants, des charges, des pigments, ...).
- Du procédé de mise en œuvre et des contraintes thermiques qui en résultent (cas des stabilisants, des lubrifiants, ...) [16].

Les adjuvants se classent dans différentes familles :

a. Stabilisants

Ces produits sont destinés à prévenir les effets néfastes de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, sur la molécule du PVC [16], ils sont classés selon leurs modes d'actions en : antioxydants, anti UV ...

La stabilisation du PVC consiste à ralentir la propagation de la déshydrochloruration en chaînes et à éliminer l'acide chlorhydrique libéré (protection des outils de transformation et inhibition de l'effet autocatalytique du HCl) [19].

Parmi les stabilisants du PVC on peut citer les suivants:

➤ **Composés mercaptostanniques**

Ce sont les stabilisants les plus efficaces aussi bien pour freiner l'apparition de la coloration que pour retarder le noircissement, mais ils ont pour défaut leur odeur caractéristique de composés soufrés qui les rend impropres à certaines applications (par exemple, les emballages alimentaires) [19].

➤ **Carboxylates métalliques**

Parmi ces stabilisants on a :

➤ **Stabilisants au plomb** : la stabilisation au plomb est d'une grande efficacité mais n'est pas utilisable pour la stabilisation de produits transparents. En outre la toxicité du plomb pose des problèmes de manipulation en atelier [19].

➤ **Stabilisants à l'étain** : certains stabilisants à l'étain sont autorisés dans le PVC au contact des aliments.

➤ **Stabilisants mixtes**

C'est une classe particulière de stabilisants qui associe deux métaux, parmi ces stabilisants on a : les stabilisants baryum-cadmium, les stabilisants baryum-zinc et les stabilisants calcium-zinc [19].

➤ **Stabilisants organiques**

Les stabilisants organiques sont principalement utilisés en complément des stabilisants des systèmes mixtes qui ne peuvent pas atteindre seuls les performances des sels de plomb ou des mercaptoétains. Ce type de stabilisant permet d'avoir une stabilisation à long terme et une coloration acceptable et ils englobent les composés époxydés, les phosphites organiques et les polyols [19].

➤ **Echangeurs anioniques minéraux**

Ces produits sont capables de capter l'acide chloridrique et peuvent assurer des stabilités à long terme remarquables. Ce sont principalement des hydroxycarbonates d'aluminium et de magnésium, ils peuvent remplacer l'huile de soja époxydée quand on veut diminuer la concentration en adjuvants liquides pour améliorer les propriétés thermomécaniques [19].

➤ Antioxydants

Parmi les antioxydants généralement utilisés, on peut citer les antioxydants phénoliques tel que le ditertiobutyl -2,6- paracrésol (BHT). Il existe d'autres antioxydants phénoliques comme les monophénols, bisphénols et thiobisphénols [19].

b. Lubrifiants

Ils sont généralement classés en lubrifiants externes et lubrifiants internes suivant la nature de leur action qui est soit d'éviter l'adhésion de la matière plastique aux parois métalliques des machines de transformation, soit de modifier les propriétés rhéologiques des mélanges fondus [16].

c. Plastifiants

Ces produits se présentent sous forme de liquides plus ou moins visqueux (ce sont généralement des composés organiques de types ester), ils sont ajoutés à la résine à des taux variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis [16].

d. Charges

Ce sont des adjuvants incorporés aux mélanges pour améliorer certaines propriétés (résistance électrique, résistance aux chocs, tenue à la chaleur, etc.). Les plus utilisés sont les charges minérales telles que :

- Carbonates de calcium
- Kaolin calciné
- Talc
- Sulfate de baryum

Les charges organiques telles que :

- Les charges lignocellulosiques [16].

e. Colorants et pigments

Ces produits sont ajoutés à faibles doses, ils peuvent être:

- Des colorants organiques (azoïques, anthraquinoniques)
- Des pigments minéraux (oxydes métalliques, de titane, de fer, de chrome, de manganèse, de cobalt, etc.)
- Des composés organométalliques.
- Des noirs de carbone [16].

I.2.1.2.5. Propriétés du PVC

a. Propriétés physiques

Le PVC est un polymère amorphe, présentant une très faible cristallinité (de l'ordre de 7%), sa masse volumique est de l'ordre de $1,4 \text{ g/cm}^3$ pour les mélanges non plastifiés et de l'ordre de $1,2$ à $1,3 \text{ g/cm}^3$ pour les mélanges plastifiés.

b. Propriétés mécaniques

Le PVC présente une bonne rigidité à température ambiante ainsi qu'une excellente résistance à l'abrasion. Il présente par contre une certaine fragilité au froid. Les propriétés mécaniques du PVC sont indiquées dans le tableau .1

Tableau .1 : Propriétés mécaniques du PVC [17].

Type du PVC propriétés	PVC rigide	PVC souple
Contrainte à la rupture (MPa)	50	10-20
Allongement à la rupture (%)	10-50	200 à 500
Résistance à la flexion (MPa)	70-80	-
Module de traction (MPa)	2400	-
Module de flexion (MPa)	2000	-
Dureté shore D	70-80	20-40

c. Propriétés électriques

Le PVC présente de bonnes qualités d'isolation électrique. Le tableau .2 résume les propriétés électriques du PVC.

Tableau .2 : Propriétés électriques du PVC [17].

Type du PVC propriétés	PVC rigide	PVC souple
Résistivité transversale ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{16}	10^{11}
Permittivité relative (de 50 à 10^5 Hz)	3,4	3 à 5
Facteur de pertes diélectriques (de 50 à 10^4 Hz)	70×10^{-4}	0,1 à 0,15

d. Propriétés thermiques

Le PVC présente une température de transition vitreuse (Tg) entre 75 et 80 °C ; à température ambiante il est donc rigide mais il devient caoutchouteux au-delà de la Tg.

L'addition de plastifiants diminue la Tg et permet d'obtenir un PVC souple à température ambiante. Le tableau .3 résume les propriétés thermiques du PVC.

Tableau .3 : Propriétés thermiques du PVC [17].

Type du PVC	PVC rigide	PVC souple
Température de fusion (°C)	160-170	140-170
Température de transition vitreuse (°C)	75-105	-40
Température de fragilisation (°C)	-	-30
Retrait (%)	0,1 à 0,5	0,8 à 3
Conductivité thermique W/(m.K)	0,16	0,16

I.2.1.2.6. Domaines d'application du PVC

Le PVC se recycle facilement comme la plupart des polymères, il est utilisé dans la plupart des grands secteurs industriels suivants :

- **Emballage** : bouteilles, flacons, ...
- **Bâtiments** : profilés (encadrements des fenêtres et portes), canalisation, revêtements des sols, ...
- **Automobile** : tableaux de bord, revêtements de sièges.
- **Bagagerie, chaussures** : valises, sacs, talons de chaussures.
- **Câblerie** : isolation de câbles moyenne et basse tension.
- **Loisirs** : articles de camping et de plage.
- **Plasticulture** : films agroalimentaires, tuyaux d'irrigation [17].

I.2.2. Renfort

Le renfort est le squelette supportant les efforts mécaniques. Il peut se présenter sous de nombreuses formes: fibres courtes ou fibres continues (tissus ou textures multidirectionnelles) en fonction de l'application envisagée [14]. Ils contribuent à améliorer la résistance mécanique et la rigidité des matériaux composites. Il y a plusieurs types de renforts tels que les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres aramides et les

fibres naturelles (lin, coton, chanvre, farine de bois, jute, cellulose, ...). Les fibres naturelles peuvent constituer une alternative intéressante aux fibres de verre en raison de leur plus grande facilité de recyclage et leur caractère écologique [13], ainsi que leurs différents avantages tels que:

- Faible coût.
- Biodégradabilité.
- Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres.
- Ressource renouvelable.
- Demande peu d'énergie pour être produite.
- Propriétés mécaniques importantes.
- Non abrasif pour les outillages [20].

I.2.2.1. Fibres naturelles

Les fibres naturelles sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. Dans une proportion beaucoup plus faible, elles contiennent aussi des protéines et certains composés inorganiques. Les fibres lignocellulosiques sont des fibres dures, elles représentent 90% de la production mondiale. La proportion d'holocellulose (cellulose, hémicelluloses) et de lignine varie beaucoup selon les fibres naturelles. Chaque fibre se présente sous 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 [2].

I.2.2.1.1 Cellulose

La cellulose est un polymère de la famille des polysaccharides. Elle représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. Elle constitue environ la moitié de la matière organique issue de la fixation du gaz carbonique par des organismes photosynthétiques tels que les algues, les plantes et certaines bactéries. La cellulose est un élément structural de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales, elle est l'élément constitutif majeur du bois. Elle est le constituant majoritaire du coton et d'autres fibres textiles comme le lin, le chanvre, le jute et la ramie [13].

Le tableau .4 présente la composition en cellulose de quelques fibres naturelles.

Tableau .4: Composition en cellulose de quelques fibres naturelles [13].

Fibre	% de cellulose
coton	82,7
Jute	64,4
Lin	64,1
Ramie	68,6
Sisal	65,8

Le degré de polymérisation de la cellulose dépend du type de fibre. Il peut être de 14000 pour la cellulose native, mais les procédures de purification le réduisent très fortement [21].

Tableau .5: Degré de polymérisation de quelques fibres naturelles [21].

Fibres	DP
Coton	7000
Lin	8000
Ramie	6500

➤ Structure de la cellulose

La cellulose est constituée d'un enchaînement de monomères (cellobiose) formés 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 garantissent une meilleure stabilité. Les groupements terminaux de la cellulose sont des fonctions alcool et aldéhyde.

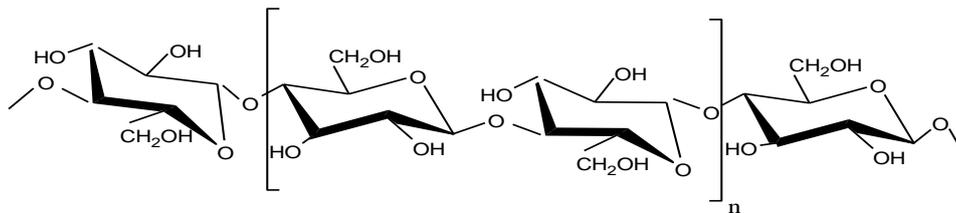


Schéma.2 : Formule de la cellulose [2].

► Types de cellulose

Dans la structure de la cellulose, les macromolécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes. Suivant l'organisation des chaînes moléculaires, on distingue deux types de cellulose : native (cellulose I) et régénérée (cellulose II).

Cellulose native : lors de la cristallisation toutes les extrémités alcools se retrouvent du même côté et les aldéhydes de l'autre.

Cellulose régénérée : provient du traitement chimique de la cellulose native par la soude suivie d'un séchage. En effet, la structure semi cristalline de la cellulose native évolue et forme d'autres structures amorphes. Des traitements chimiques permettent de passer d'une structure à une autre [2].

I.2.2.1.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont intimement liées à la cellulose. Ils sont des polyoses, dont les unités sont des pentoses, hexoses, acides hexauroniques et désoxyoses. Elles diffèrent de la cellulose par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et par des ramifications sur la chaîne principale. En général, les hémicelluloses ont une structure amorphe. On distingue différents types d'hémicelluloses : les xylanes, les mannanes, les glucanes, les galactanes et les pectines [22].

Le schéma.3 illustre la structure de deux types différents d'hémicellulose.

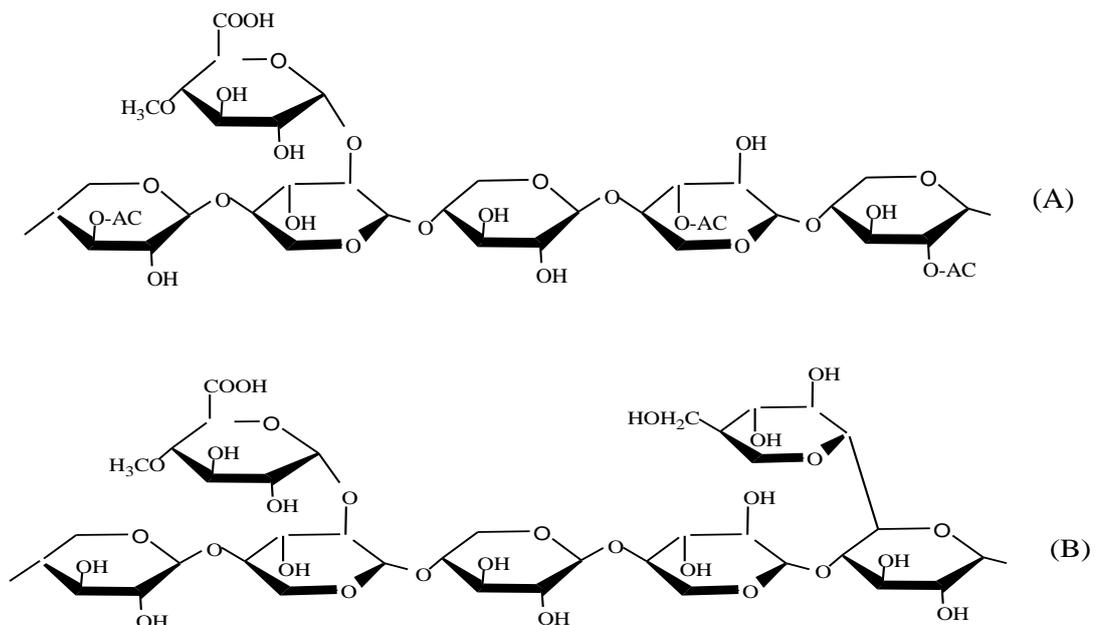


Schéma. 3 : Structure des hémicelluloses : (A) O-acétyl-4-O-méthylglucuronoxylane de feuilles et (B) Arabino-4-O-méthylglucuronoxylane de résineux. [22]

I.2.2.1.3 Lignine

La lignine est l'un des constituants du bois, sa proportion varie entre 15 et 30%. En considérant le bois comme un matériau composite, la lignine représente la matrice. Elle aide à la conservation de l'humidité dans les plantes. La lignine est responsable de la rigidité et de la dureté du bois. 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.

La lignine est un polymère tridimensionnel 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 [12]. La formule chimique de la lignine est présentée en schéma 4.

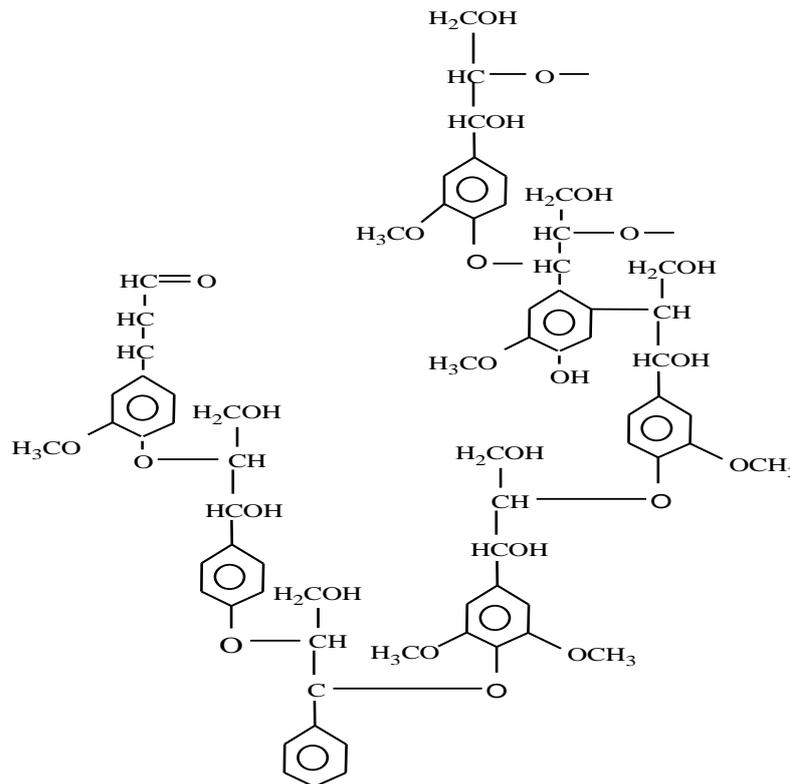


Schéma. 4: Formule de la lignine [22].

I.3. DOMAINE D'APPLICATION DES MATERIAUX COMPOSITES À CHARGES NATURELLES

Les composites bois/plastique (WPC) sont utilisés dans un grand nombre d'applications: automobile, construction, marine, électronique et aérospatial.

Les composites renforcés par les fibres de verre et d'aciers ont été remplacés par les composites bois/plastique dans beaucoup d'applications, telles que les tableaux de bord de l'automobile, les panneaux de porte, coussins de siège et pour l'isolation thermique et

acoustique. La figure.4 montre les différents domaines d'application des composites bois/plastique [9].

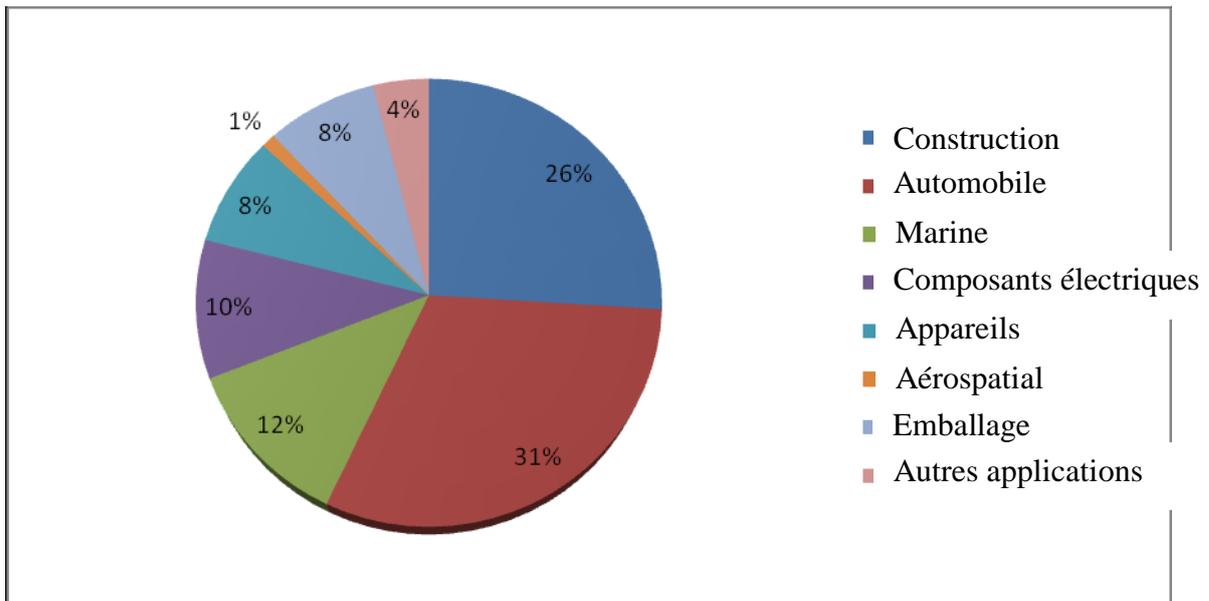


Figure 4. Domaines d'application des composites bois/polymère en 2002 [9].

I.4. INTERFACE MATRICE-RENFORT DANS UN MATERIAU COMPOSITE

Les propriétés d'un composite dépendent non seulement des propriétés de ses constituants (matrice et charge), mais aussi de la qualité de l'interface entre ces deux matériaux [1], influencée directement par la nature de leur surface qui conditionne fortement les possibilités de liaisons chimiques ou physiques, représentant l'adhésion à l'interface entre deux matériaux. Ces liaisons créées à l'interface déterminent les propriétés physico- chimiques des matériaux composites.

Il y a deux types d'adhésion :

Adhésion mécanique : Repose sur la corrélation entre la rugosité d'une surface et la résistance de l'ensemble. Les pores et les aspérités du renfort (au niveau microscopique) constituent les points d'ancrage de la matrice.

Adhésion chimique : La théorie d'adhésion chimique postule que les liaisons interfaciales sont covalentes, donc de forte énergie et le concept de mouillabilité considère que l'adhésion est due à des forces intramoléculaires de types Van der Waals (forces de dispersion de London et interactions polaires) et liaisons hydrogènes.

L'interaction entre deux constituants peut se décrire par le travail d'adhésion qui correspond à la somme des énergies superficielles des deux composants.

Les fibres cellulosiques présentent une énergie de surface très importante d'où la nécessité de leur modification, cette modification apporte des propriétés hydrophobes très efficaces et une diminution considérable d'énergie de surface ce qui facilite le mouillage de la fibre et génère une adhésion optimale avec les matrices thermoplastiques.

I.4.1. Modifications des fibres cellulosiques

Les fibres cellulosiques peuvent être soumises à plusieurs types de modifications : physiques ou chimiques.

I.4.1.1. Modifications physiques

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 très utilisées pour le traitement de surface des fibres cellulosiques [12].

L'ensemble de ces méthodes physiques propose une gamme de solutions plus ou moins faciles à mettre en œuvre. Leur intérêt 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. De nouvelles techniques sont utilisées de plus en plus comme les irradiations laser, UV ou même par les rayons γ .

I.4.1.2. Modifications chimiques

La modification de la surface par des méthodes chimiques a pour objectif de rendre compatibles deux matériaux par l'introduction d'un troisième aux propriétés intermédiaires. Le couplage réalisé permet l'association des fibres cellulosiques fortement hydrophiles avec des polymères hydrophobes [2].

Les réactions chimiques possibles avec la fibre de cellulose sont les mêmes que celles que l'on peut obtenir avec les alcools. On retrouve principalement les réactions d'oxydation, d'estérification, d'éthérification et des réactions de copolymérisation ou greffage de chaînes de polymères linéaires ou de molécules organiques simples. Dans tous les cas de figure, on fait appel aux hydroxyles et notamment ceux en position C6. Malheureusement, le caractère cristallin prononcé des fibres de cellulose est un facteur limitant l'accessibilité des hydroxyles par les réactifs.

I.4.1.2.1. Estérification

L'estérification de la cellulose est le plus souvent réalisée dans un milieu acide avec des anhydrides correspondant à l'acide dans la plupart des cas. Elle permet d'obtenir les sulfates, phosphates et acétates de cellulose et d'autres types de cellulose esters [12].

Beaucoup de travaux sont orientés vers ce type de modification et on peut citer les suivants :

A. Bessadok et al ont étudié l'effet du traitement chimique des fibres Alfa (*Stipa tenacissima*) sur l'absorption d'eau. Pour cela divers traitements chimiques ont été faits. Ces traitements font appel à une estérification, ils sont réalisés à l'aide des produits chimiques suivants : l'anhydride acétique, l'acide acrylique et l'anhydride maléique. L'effet des traitements sur la fibre a été étudié au moyen de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier, la microscopie électronique à balayage et l'énergie superficielle.

Les résultats d'analyse IRTF ont confirmé l'existence des groupements ester sur la fibre et la diminution des groupements hydroxyles d'où la réduction de la prise d'eau des fibres d'Alfa.

Dans le domaine des composites renforcés par des fibres naturelles, l'intérêt des traitements chimiques est double, d'abord ils améliorent l'effet barrière des fibres vis-à-vis de l'eau, et ils améliorent l'adhésion entre les fibres modifiées et la matrice polymère [23].

V. Tserki et al ont fait une étude dans laquelle deux méthodes de traitement (acétylation et propionylation) ont été appliquées sur des fibres de lin, de chanvre et du bois. L'effet d'estérification entre les groupements acétyles ou propionyles et les groupements hydroxyles de la fibre a été mis en évidence par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et par la spectroscopie de photoélectron des rayons X (XPS), alors que le taux de greffage a été évalué par titrage chimique.

La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été employées pour caractériser la cristallinité et la morphologie des fibres traitées et non traitées. Les deux méthodes spectroscopiques ont indiqué que la surface des fibres a été modifiée après traitement et cela apparaît dans la présence des liaisons ester sur la surface des fibres. Les résultats du MEB ont indiqué que les deux traitements ont provoqué l'élimination des substances cireuses. Il a été également montré que la cristallinité des fibres a diminué légèrement en raison de l'estérification [24].

I.4.1.2.2. Traitement alcalin

Parmi les traitements chimiques utilisés pour l'amélioration d'interface entre les fibres naturelles et la matrice polymère, on a le traitement alcalin, *P. Threepopnatkul et al* ont fait une étude qui englobe ce type de traitement, dans laquelle ils ont étudié l'effet du traitement chimique sur les performances des composites polycarbonate/fibre de feuille d'ananas.

La surface de la fibre de feuille d'ananas a été traitée préalablement avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) et modifiée avec deux agents différents, γ -aminopropyl triméthoxy silane (Z-6011) et γ -methacryloxy propyl triméthoxy silane (Z-6030). L'effet du taux de charge et du traitement chimique de la fibre a été étudié par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage et les tests mécaniques.

Les résultats des différentes analyses ont montré que:

- ✓ Les propriétés mécaniques des composites renforcés par les fibres de feuille d'ananas modifiées sont améliorées.
- ✓ Le module de Young a subi une augmentation après le traitement alcalin.
- ✓ la résistance à la traction et la résistance au choc sont plus élevées pour les composites renforcés par les fibres traitées par les silanes (Z-6011).
- ✓ Les résultats d'analyse thermogravimétrique ont prouvé que la stabilité thermique des composites est inférieure à celle de la résine de polycarbonate et elle a diminué avec l'augmentation du taux de charge [25].

Une autre étude qu'on peut citer est celle d'*A.M.Mohd Edeerozey et al*, qui ont étudié l'effet de la concentration de la solution alcaline sur les fibres de Kénaf.

Les fibres de kénaf ont été modifiées par des solutions de NaOH à des concentrations variantes (3, 6 et 9%).

Les changements structuraux et morphologiques des fibres ont été étudiés en utilisant la microscopie électronique à balayage et les propriétés mécaniques par le test de traction. Les résultats obtenus sont les suivants :

- ✓ Amélioration de l'état de surface des fibres par le traitement alcalin et le meilleur résultat est obtenue avec la concentration la plus élevée (9%).
- ✓ La solution alcaline à 6% a amélioré les propriétés mécaniques, par contre la concentration élevée a endommagé les fibres en provoquant une grande diminution des propriétés mécaniques des fibres [26].

I.4.1.2.3. Traitement par les silanes

M. Matuana et al ont fait une étude sur l'influence des interactions interfaciales sur les propriétés des composites PVC/fibres cellulosiques. Pour améliorer l'adhésion entre le PVC et les fibres naturelles, ils ont fait un traitement par l'aminosilane, l'anhydride phtalique, dichlorodiethylsilane et ils ont utilisé aussi un agent compatibilisant PP-g-MA. D'après les résultats, il a été montré que le traitement par l'aminosilane est le plus adéquat; il a augmenté l'adhésion interfaciale d'où l'amélioration de la résistance à la traction [27].

Maya Jacob John et al ont étudié l'effet de la modification chimique de la surface des fibres de sisal utilisées comme renfort dans les composites caoutchouc naturel/fibres de sisal. Des composites ont été préparés en utilisant des fibres traitées avec des concentrations variables de solution de NaOH (0,5 ; 1 ; 2 et 4%) et de différents agents de couplage (fluorosilane (F8261), 3-aminopropyltri-ethoxy silane (A1100) et vinyl triethoxy silane (A151). L'efficacité du renforcement des composites avec des fibres traitées chimiquement a été comparée à celle des fibres non traitées et les résultats obtenus sont les suivants :

- ✓ Le traitement alcalin a augmenté la résistance à la traction des composites et le meilleur résultat a été observé pour le traitement avec une concentration de 4%.
- ✓ Parmi les silanes utilisés, c'est le traitement avec le fluorosilane qui a permis d'obtenir de meilleures performances mécaniques [28].

I.4.1.2.4. Traitement chimique en utilisant les agents compatibilisants

Parmi les traitements chimiques utilisés pour l'amélioration de l'adhésion interfaciale, on a les agents compatibilisants. Il y a pas mal d'auteurs qui ont travaillé sur ce type de traitement.

M. Kaci et al ont étudié l'effet du traitement chimique avec l'anhydride maléique de grignon d'olive (GO) et l'effet d'utilisation d'un agent compatibilisant, le terpolymère éthylène-butyl acrylate- glycidyl méthacrylate (EBAGMA) sur les propriétés mécaniques des composites PEBD/GO.

Les changements de la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques sont mises en évidence par IRTF, MEB et le test de traction respectivement.

Les résultats expérimentaux indiquent que les deux méthodes de traitement améliorent les interactions entre les deux constituants du composite, permettent une meilleure dispersion de la fibre dans la matrice et réduisent l'absorption d'eau [29].

Livia Dányádi et al ont fait une étude sur l'effet des modifications chimiques de la farine du bois sur les propriétés des composites PP/farine du bois.

Ils ont étudié l'effet de quatre types de modification: l'utilisation du polypropylène maleaté (MAPP), l'utilisation de deux agents tensio-actifs (acide stéarique et palmitate de cellulose) et la modification chimique de la farine du bois par benzylation sur l'adhésion interfaciale, l'homogénéité ainsi que l'absorption d'eau.

Les résultats trouvés sont les suivants :

- ✓ L'adhésion interfaciale est améliorée avec l'addition d'agents de couplage.
- ✓ L'homogénéité, la viscosité et l'absorption d'eau n'ont pas été modifiées par l'ajout de l'agent de couplage.
- ✓ les agents tensio-actifs améliorent l'homogénéité.
- ✓ la modification chimique du bois par benzylation a provoqué une diminution significative du taux d'absorption l'eau [30].

CHAPITRE II
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE II REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Au cours de ces dernières années, l'intérêt significatif des recherches a été consacré à l'étude des composites à matrices polymères renforcées par des fibres lignocellulosiques. Les fibres celluloses sont beaucoup plus avantageuses que les fibres inorganiques.

La difficulté principale de l'utilisation des fibres lignocellulosiques dans les matrices thermoplastiques est leur caractère fortement hydrophile, qui provoque une faible adhésion avec les matrices hydrophobes.

Pour remédier à ce problème, on fait appel à des modifications chimiques soit de la fibre ou bien de la matrice. La modification chimique appropriée réduit la tendance d'absorption d'humidité et facilite les interactions entre la matrice et la fibre, ce qui a pour conséquence l'amélioration des propriétés mécaniques des composites.

Plusieurs travaux ont été réalisés dans ce cadre et on peut citer les suivants:

Md. Nazrul Islam et al (2010): ont étudié les propriétés physico-mécaniques des composites polypropylène/fibre de noix de coco. Pour cela ils ont élaboré des composites PP/fibres non traitées et traitées par le sel o-hydroxybenzene diazonium.

Les propriétés mécaniques des composites préparés à partir des fibres de noix de coco chimiquement traitées s'avèrent plus importantes comparées à celles des composites préparés à base des fibres non traitées. Les résultats obtenus à propos des propriétés mécaniques étudiées dans ce travail sont :

- ✓ La résistance à la traction des composites PP/fibres de noix de coco non traitées et chimiquement traitées a montré une tendance décroissante avec l'augmentation du taux de renfort, mais reste toujours meilleure pour les composites traités
- ✓ La résistance à la flexion, le module de flexion et la dureté des composites traités s'avèrent beaucoup plus importants que ceux des composites à base des fibres non traitées.
- ✓ Les résultats du test d'absorption d'eau montrent que la quantité d'eau tiède (25°C) ou chaude (75°C) absorbée par les composites PP/fibres traitées est inférieure à celle absorbée par les composites PP/fibres non traitées et cela peut être expliqué par la réduction du caractère hydrophile des fibres par le traitement chimique.

- ✓ amélioration de l'adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice avec le traitement chimique, d'où l'amélioration des propriétés mécaniques et diminution du taux d'absorption d'eau. Ceci est soutenu par les images de la microscopie électronique à balayage [31].

H. Djidjelli et al (2006): ont fait une étude sur la préparation et caractérisation des composites Poly chlorure de vinyle/fibres de sisal traitées et non traitées.

Afin de suivre les changements des propriétés mécaniques, stabilité thermique, capacité d'absorption d'eau et pour voir l'efficacité du traitement chimique de la fibre de sisal par l'anhydride maléique des composites PVC/fibres de sisal, cinq formulations ont été élaborées avec un taux de charge variant de 0 à 30% en poids.

Les résultats des différents tests sont les suivants :

- ✓ Le module d'Young et la dureté des composites préparés avec les fibres de sisal non traitées sont plus élevés que ceux du PVC vierge.
- ✓ Réduction de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction avec l'incorporation des fibres non traitées et cela est attribué à la présence d'humidité et à la mauvaise adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice.
- ✓ Réduction de la quantité d'eau absorbée après traitement chimique de la fibre avec l'anhydride maléique.
- ✓ Amélioration des propriétés mécaniques des composites avec le traitement chimique des fibres de sisal par l'anhydride maléique.

D'après les résultats trouvés, on peut conclure que le traitement a permis l'amélioration de la compatibilité entre les fibres de sisal et le PVC, qui se traduit par l'amélioration des différentes propriétés [32].

Steven Spoljaric et al (2009): ont travaillé sur les composites polypropylène/cellulose microcristalline (PP/CMCr).

Pour améliorer la dispersion et la compatibilité entre la fibre et la matrice, deux types de traitements chimiques ont été effectués: traitement de la matrice en utilisant un agent compatibilisant (PP-g-MA) et traitement de la fibre par l'huile de silicone, l'acide stéarique et l'alkyle titanate.

Les traitements chimiques ont été confirmés par l'analyse spectrale infrarouge à transformée de fourrier.

La stabilité thermique du PP est légèrement améliorée par l'incorporation de la CMCr traitée et non traitée, cette amélioration est plus prononcée lors de l'utilisation du PP-g-MA.

Le test contrainte-déformation indique que le module d'Young a été augmenté avec l'utilisation du PP-g-MA, et avec le traitement par l'alkyle titanate et l'acide stéarique. Le module d'Young le plus élevé est celui des composites PP/CMCr traitée par l'alkyle titanate [33].

Jue Lu et al (2008) : leur étude concerne la modification chimique de la cellulose pour des applications dans les composites époxy/cellulose.

La modification chimique de la cellulose par trois différents agents de couplage (3-aminopropyltriéthoxysilane, 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane, et le titanate) a été effectuée avec succès et cela est confirmé par différents tests tels que la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), la diffraction des rayons X et les mesures d'angle de contact (énergie de surface).

Ces traitements chimiques ont modifié le caractère hydrophile de la cellulose en un caractère hydrophobe. Le meilleur résultat est obtenu avec l'agent de couplage titanate, ce résultat est confirmé par la mesure d'angle de contact entre le film cellulosique traité et la molécule d'eau, il a été observé que cet angle a augmenté de 15° à 110°. Par contre la structure cristalline de la cellulose n'a pas été affectée par les traitements.

Les résultats montrent qu'il y a une meilleure et plus forte adhésion entre la cellulose traitée et la matrice polymère, ce qui a comme conséquence des meilleures propriétés mécaniques.

Les résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG) de la cellulose non traitée et traitée par l'agent de couplage titanate montre que la cellulose traitée est moins stable thermiquement que la cellulose non traitée parce que la surface modifiée se décompose à une plus basse température que la surface non modifiée, ce qui confirme la réussite du greffage du titanate sur la cellulose [34].

F. Corrales et al (2007) : Le but de leur étude est la modification chimique des fibres de jute en utilisant un dérivé d'acide gras (chlorure d'oleoyle) pour conférer une hydrophobicité et résistance aux fibres naturelles.

Cette réaction a été réalisée dans deux solvants différents : la pyridine et le dichlorométhane. La formation des groupements ester, résultants de la réaction du chlorure d'oleoyle avec les groupements hydroxyles de la cellulose, a été étudiée par l'analyse élémentaire et par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). La réaction peut être schématisée comme suit :

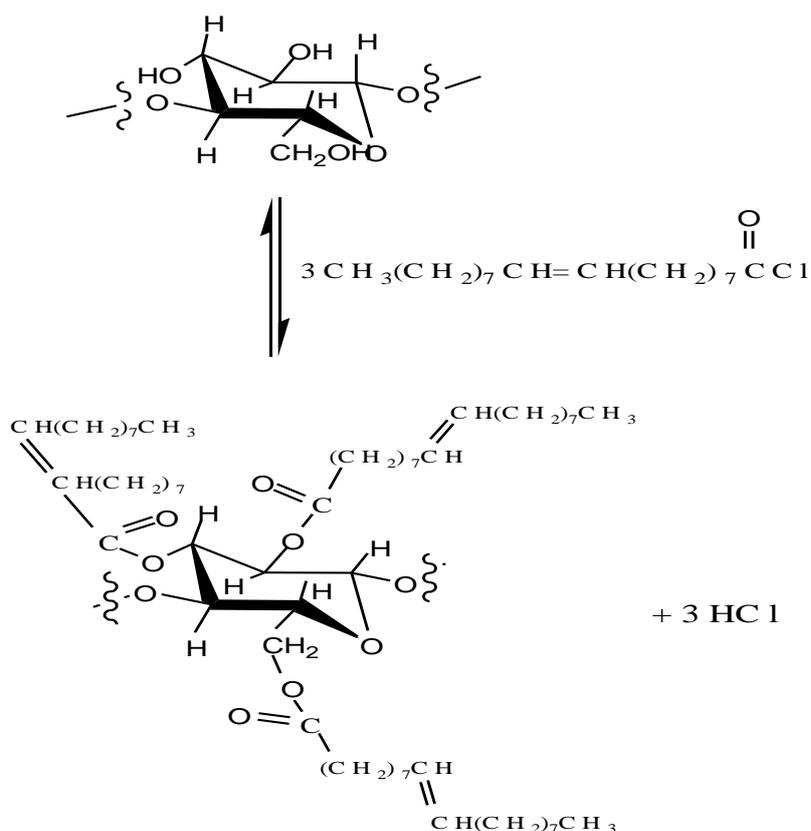


Schéma.5 : Réaction d'estérification de la cellulose par le chlorure d'oleoyle

La microscopie électronique à balayage (MEB) a prouvé l'efficacité de la réaction d'estérification, et l'image donnée par cette analyse a montré que la rugosité de la fibre est devenue plus importante après modification chimique avec le chlorure d'oleoyle.

L'efficacité de la réaction d'estérification dépend de la polarité du solvant et il a été montré que le degré d'estérification est plus élevé lors de l'utilisation de la pyridine.

La chaîne du carbone incorporée avec le dérivé d'acide gras induit l'hydrophobicité de la surface des fibres, ce qui améliore l'adhésion entre la fibre et la matrice polymère [35].

E. Tronc et al (2007): ont mené une étude sur l'estérification des fibres d'agave par un mélange d'anhydride acétique avec l'acide octanoïque et l'utilisation de ces fibres dans les composites.

Les techniques spectroscopiques ont indiqué l'occurrence de la réaction d'estérification, des pics qui correspondent aux groupements carbonyles (à 1750 cm^{-1}) ont été détectés par IRTF. La caractérisation des propriétés mécaniques a prouvé que la modification chimique a été réalisée avec succès. Ce traitement améliore le module d'élasticité et la résistance au choc des composites.

Les images de la microscopie électronique à balayage montrent que les fibres modifiées chimiquement sont mieux attachées à la matrice, ce qui indique qu'il y a une amélioration des interactions interfaciales entre la fibre et la matrice PEHD, attribuée à la réduction de la polarité de la fibre par l'estérification [36].

Viviana P. Cyras et al (2009) : leur étude est orientée vers les biocomposites basés sur des ressources renouvelables. Ils ont étudié les composites polyhydroxybutyrate (PHB)/cellulose acétylée et non acétylée.

Les composites ont été préparés à partir du film de (PHB) et de cellulose issue du carton par compression, avec des proportions de 5, 10, 15 et 20 % en poids de PHB.

L'effet du taux de PHB sur l'absorption d'humidité, l'absorption d'eau et la perméabilité à la vapeur d'eau des films a été étudié et les résultats obtenus sont les suivants :

- ✓ Les composites à 15% de PHB ont montré une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau, du contenu d'humidité et de la polarité.
- ✓ Le module d'élasticité, la résistance à la traction et la contrainte à la rupture des biocomposites dépendent du taux de PHB où le meilleur comportement à la traction uniaxiale est obtenu avec des taux de PHB supérieur à 15%.
- ✓ Amélioration de l'adhésion entre le PHB et la cellulose par acétylation de cette dernière, ce qui permet la diminution du taux d'humidité absorbée [37].

Yu-Tao Zheng et al (2007) : ont fait une étude sur la modification chimique de la surface de la fibre de bagasse (FB) par l'acide benzoïque et les propriétés mécaniques de leurs composites avec le PVC.

Les composites ont été préparés en mélangeant du PVC, FB, acide benzoïque et d'autres additifs dans un mélangeur à deux cylindres suivi d'une compression. Les résultats expérimentaux ont indiqué que le rapport PVC/FB, la teneur de l'acide benzoïque et le traitement thermique ont un effet significatif sur les propriétés mécaniques des composites.

L'acide benzoïque est un agent de modification efficace pour l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les fibres de bagasse et le PVC et qui a des conséquences sur les propriétés mécaniques des composites.

Le traitement chimique a amélioré d'une manière significative la résistance à la traction et il a une légère influence sur la résistance au choc des composites. À titre d'exemple, la résistance à la traction varie entre 42 et 52 MPa pour les composites PVC/FB traitée, tandis que la résistance à la traction des composites PVC/FB non traitée est de l'ordre de 38 MPa. La résistance au choc varie entre 8,3 et 9,2 kJ/m² pour les composites PVC/FB traitée tandis que la résistance au choc des composites PVC/FB non traitée est de l'ordre de 7,5 kJ/m² [38].

P.A. Sreekumar et al (2009): leur but est d'étudier l'effet de modification de la surface des fibres sur les caractéristiques mécaniques et sur l'absorption d'eau des composites polyester/fibres de sisal.

Les fibres de sisal ont subi diverses modifications chimiques telles que le mercerisage, le traitement par les permanganates, le traitement par les silanes et la benzylation, aussi, des modifications physiques telles que le traitement thermique par chauffage à 100 °C afin d'améliorer les interactions interfaciales entre la fibre et la matrice.

La résistance au choc, à la traction et à la flexion ont été examinées et les résultats sont les suivants :

- ✓ Les composites polyester/fibres mercerisées ont montré une augmentation de la résistance à la traction de 36% et une augmentation du module d'Young de 53%.
- ✓ le traitement par les permanganates a provoqué une augmentation de la résistance à la flexion de 25%.
- ✓ les traitements chimiques de la fibre ont causé une réduction de la résistance au choc des composites et le mercerisage a présenté la plus basse résistance.
- ✓ le test d'absorption d'eau à différentes températures a indiqué que la quantité d'eau absorbée par les composites polyester/fibres de sisal traitées est moins importante que la quantité absorbée par les composites polyester/fibres de sisal non traitées.

- ✓ La microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée pour compléter les résultats émanant de l'évaluation des propriétés mécaniques des composites polyester/fibres de sisal ; les résultats montrent que les traitements chimiques ont permis l'augmentation de la porosité des fibres, ce qui provoque leur fibrillation [39].

H.D. Rozman et al (2003): ont effectué une étude concernant les propriétés d'impact et de flexion des composites à base du polypropylène (PP) renforcé par la fibre du fruit d'un paumier (FP) ainsi que l'effet de la modification chimique du renfort par l'anhydride maléique (AM).

La modification chimique a eu lieu par réaction entre la fibre et l'AM (dissous dans le diméthylformamide) à 90°C. Cette réaction a été mise en évidence à l'aide de l'analyse spectrale infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), les changements de surface entre la fibre traitée et non traitée apparaissent dans les pics à 1630 cm⁻¹ et 1730 cm⁻¹ et qui correspondent aux liaisons C=C et C=O respectivement.

Les composites renforcés par des fibres traitées ont montré une résistance au choc et une résistance à la flexion plus élevées que celles des composites préparés à base des fibres non traitées.

La modification chimique avait sensiblement amélioré le module de flexion et la dureté des composites. Ceci peut être attribué à l'amélioration de l'adhésion entre la matrice et la fibre traitée par de l'AM, comme c'est montré par la microscopie électronique à balayage (MEB) [40].

Zita Dominkovics et al (2007) : leur étude est consacrée pour les composites PP/farine de bois et l'effet de la modification chimique de la farine de bois sur les propriétés de ces composites.

La surface de la farine de bois utilisée comme renfort dans des composites PP/farine de bois a été modifiée par benzylolation dans une solution de NaOH à une concentration de 20 % en poids à 105 °C. Le temps de la réaction a été varié entre 5 et 360 minutes dans plusieurs étapes. La progression de la modification a été suivie par la mesure de l'augmentation du poids et par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).

La structure de la farine du bois a été caractérisée par la diffraction des rayons X (DRX) et par la mesure de sa tension superficielle déterminée par la chromatographie en phase gazeuse.

Des composites de PP contenant 20 % en poids de la farine de bois modifiée ont été préparés et leur comportement mécanique a été caractérisé par l'essai de traction.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- ✓ La majorité des groupements hydroxyles sur la surface ont été remplacés par des groupements benzyliques, dans environ 2h de réaction.
- ✓ Réduction de la tension superficielle de la farine de bois qui a apporté des changements significatifs des interactions entre la fibre et la matrice ayant pour résultat une diminution considérable du taux l'absorption d'eau, qui est l'avantage principal de cette modification.
- ✓ Toutes les propriétés mécaniques mesurées des composites ont diminué légèrement avec l'augmentation du degré de modification [41].

Daniel Pasquini et al (2006) : ils ont réalisé une étude sur la modification de la surface des fibres cellulosiques par estérification et sa caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et par la mesure d'angle de contact.

La modification chimique de la cellulose microcristalline et des fibres cellulosiques de la canne à sucre a été effectuée par le chlorure d'octadecanoyle et dodecanoyle.

Les surfaces modifiées ont acquis un caractère apolaire, approprié à leur incorporation en tant qu'agents de renforcement dans les matrices polymères. Ces modifications chimiques ont été évaluées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse élémentaire, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure d'angle du contact.

Les résultats des différents tests sont les suivants :

- ✓ Apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 1735 cm^{-1} dans le spectre de la cellulose traitée et qui correspond à la bande d'absorption des groupements carbonyles ce qui confirme le succès de la modification chimique.
- ✓ Augmentation de l'angle de contact avec l'eau sous l'effet de la modification chimique, due à l'augmentation de l'hydrophobicité des fibres cellulosiques estérifiées.
- ✓ Les résultats du MEB montrent que l'utilisation du chlorure d'acide en excès provoque une dégradation des fibres cellulosiques [42].

Behbood Mohebbi et al (2009) : ils ont étudié l'effet des défauts d'épaisseur des fibres de bois acétylées utilisées comme renfort dans les composites sur leurs différentes propriétés.

Les fibres ont été acétylées en utilisant l'anhydride acétique et employées pour la préparation des composites sous forme de panneaux.

Les résultats obtenus lors de la caractérisation des composites sont les suivants :

- ✓ La teneur en humidité et le gonflement des composites ont été réduits avec l'augmentation du gain de poids des fibres après acétylation.
- ✓ L'augmentation des défauts d'épaisseur et la réduction du module d'élasticité sont liées à l'augmentation du degré d'acétylation.
- ✓ Les défauts d'épaisseur augmentent avec l'augmentation du gain de poids des fibres.

D'après les résultats cités ci-dessus on peut conclure que la perte des propriétés des composites à base des fibres acétylées est fortement corrélée avec les défauts d'épaisseur qui sont liés au degré d'acétylation [43].

Daniel Pasquini et al (2008) : ont fait une étude sur l'estérification des fibres cellulosiques et la caractérisation des composites polyéthylène basse densité (PEBD)/fibres cellulosiques.

Le PEBD a été renforcé par des fibres cellulosiques de canne à sucre. Les fibres ont été employées après modification chimique avec le chlorure d'octadécanoyl et dodécanoyl.

La morphologie, les propriétés thermiques, les propriétés mécaniques et le test d'absorption d'eau des composites ont été examinés. L'effet de la modification chimique des fibres est vérifié par la diffraction des rayons X (DRX).

Les résultats de cette étude sont les suivants :

- ✓ La modification chimique des fibres cellulosiques a eu comme conséquences l'amélioration de l'adhésion interfaciale ainsi que la dispersion des fibres dans la matrice.
- ✓ Les propriétés mécaniques ne sont pas affectées par le traitement chimique. Il n'y a aucune amélioration de ces propriétés et cela est attribué à la forte diminution du degré de polymérisation des fibres cellulosiques.
- ✓ le traitement chimique a eu comme conséquence une meilleure résistance à l'absorption d'eau [44].

Carmen S.R. Freire et al (2008) : ils ont fait une étude sur les composites polyéthylène basse densité/fibres cellulosiques, ils ont étudié l'effet du taux de renfort, le degré de substitution et la longueur des chaînes d'acide gras sur les propriétés finales des composites.

Le polyéthylène basse densité a été renforcé par des fibres d'eucalyptus non modifiées et modifiées par des acides gras (hexanoïque, dodecanoïque, octadécanoïque et docosanoïque).

Les propriétés thermiques et mécaniques, la morphologie et l'absorption d'eau des composites ont été étudiées et les résultats sont les suivants :

- ✓ La modification chimique des fibres cellulosiques avec les acides gras a amélioré l'adhésion interfaciale avec la matrice et par conséquent les propriétés mécaniques des composites. L'estérification des fibres a permis la diminution de leur capacité de prise d'eau.
- ✓ Les meilleures propriétés mécaniques sont enregistrées pour les composites préparés à base des fibres estérifiées qui ont un degré de substitution (DS) faible.
- ✓ L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que la stabilité thermique des composites est moins importante que celle du PEBD vierge.
- ✓ La dégradation thermique des composites PEHD/fibres non modifiées était une somme de celle des composants séparés, indiquant qu'ils sont dégradés indépendamment. Ces résultats étaient clairement une évidence de la faible compatibilité et de la mauvaise adhésion interfaciale entre les fibres non modifiées et la matrice.
- ✓ Les composites à fibres cellulosiques estérifiées ont montré un comportement thermique intermédiaire, qui a impliqué les différentes pertes en masse prévues liées aux deux éléments du composite, mais également une augmentation considérable de la stabilité thermique des fibres, accompagnée d'une légère diminution dans la température à la vitesse maximale de décomposition de la matrice. Ces résultats étaient une indication de la bonne adhésion entre les fibres estérifiées et le PEBD [45].

Ada Ruth Bertoti et al (2009): leur étude s'intéresse à l'effet de l'acétylation en phase vapeur et le mercerisage des fibres de canne à sucre sur leurs propriétés.

La modification chimique de la fibre de canne à sucre a été réalisée par la réaction d'estérification par l'anhydride acétique et par mercerisage.

L'effet des traitements chimiques sur les fibres est étudié par différents tests tels que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats trouvés sont les suivants :

- ✓ La longueur et le diamètre des fibres ont été réduits après modifications chimiques.
- ✓ La stabilité thermique mesurée par l'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a augmenté après l'acétylation et diminué après mercerisage.
- ✓ Diminution de la résistance à la traction de la fibre acétylée due à sa fibrillation.
- ✓ Augmentation de la porosité des fibres par l'acétylation ce qui facilite la migration des chaînes de polymère dans la structure des fibres, et ainsi il y aura augmentation de l'adhésion entre la fibre et la matrice.
- ✓ Diminution des propriétés hydrophiles des fibres après acétylation [46].

S.M. Luz et al (2008): ont étudié l'effet de l'acétylation de la cellulose et de la cellulignine sur les propriétés mécaniques et thermiques de leurs composites avec le polypropylène (PP).

Durant ce travail, la cellulose est modifiée chimiquement par acétylation et l'effet de cette modification sur les interactions entre la cellulose et le PP a été étudié.

L'efficacité de la modification chimique et les aspects morphologiques des fibres ont été vérifiés par l'analyse spectrale IRTF et par la microscopie électronique à balayage (MEB) respectivement. L'influence du taux de fibres modifiées dans les composites est étudiée par les tests mécaniques (traction, cisaillement et flexion) et thermiques (analyse thermogravimétrique et analyse calorimétrique différentielle).

Les résultats obtenus sont les suivants :

- ✓ La réaction d'acétylation est mise en évidence par l'IRTF qui a montré l'apparition des groupements acétyles et réduction des groupements hydroxyles.
- ✓ La microscopie électronique à balayage a prouvé que l'acétylation a changé la morphologie de la cellulose, ayant pour résultat la diminution des propriétés mécaniques, probablement en raison du nouvel aspect morphologique.
- ✓ La caractérisation thermique des composites PP/cellulose et PP/cellulignine non traités et traités a présenté une stabilité intermédiaire entre la matrice et la fibre.
- ✓ Les résultats de la DSC ont indiqué que les composites sont plus cristallins que le PP vierge.
- ✓ L'addition des fibres non traitées et traitées à la matrice a eu comme conséquence des composites avec une résistance à la traction inférieure à celle du PP.

- ✓ Augmentation du module d'Young des composites PP/cellulose et PP/cellulignin par rapport au PP vierge, cette augmentation est plus remarquable pour un taux de renfort égale à 20% et cela est dû à l'augmentation de la rigidité de ces composites.
- ✓ Réduction du module d'Young des composites après acétylation des fibres.
- ✓ La résistance à la flexion des composites est plus élevée que celle du PP. Cette propriété a été diminuée par le traitement chimique [47].

Md. Rezaur Rahman et al (2009): ont étudié les propriétés mécaniques des composites polypropylène/abaca.

Dans la présente étude, l'abaca a été chimiquement traité avec le sel du benzène diazonium afin de réduire le caractère hydrophile de la cellulose des fibres pour améliorer les propriétés mécaniques des composites PP/abaca. Des fibres traitées et non traitées sont utilisées pour la fabrication des composites dont leur caractérisation a permis d'obtenir les résultats suivants :

- ✓ Les propriétés mécaniques des composites traités s'avèrent plus importantes que celles des composites non traités.
- ✓ La résistance à la traction des composites à base des fibres traitées ou non traitées a montré une tendance à diminuer avec l'augmentation de la teneur en fibres.
- ✓ l'incorporation de l'abaca traité conduit à une augmentation de la résistance à la traction comparée au PP vierge pour toutes les formulations.
- ✓ Amélioration des interactions interfaciales entre l'abaca et le PP ainsi que la distribution du renfort dans la matrice par le traitement chimique. Ce résultat est soutenu par les images de la microscopie électronique à balayage (MEB).
- ✓ Le module d'Young, la résistance à la flexion, le module de flexion, la résistance au choc et la dureté augmentent avec l'augmentation du taux de charge, et les valeurs s'avèrent plus hautes pour les composites PP/ abaca traité comparées à celles des composites non traités.
- ✓ Réduction du caractère hydrophile des fibres qui se traduit par la diminution du taux d'absorption d'eau des composites traités comparés aux composites non traités [48].

Zengshe Liu et al (2006): cette étude est faite sur les composites "verts" obtenus à partir d'un mélange d'huile de soja époxydée et de résine époxy : 1,1,1-tris(p-hydroxyphenyl) éther triglycidyl éthane (THPE-GE), renforcé par la fibre de lin textile.

Les composites ont été préparés par moulage par compression et quatre agents de couplage sont utilisés, le triéthylentetramine, le diéthylentriamine, la jeffamine D-230 et la jeffamine EDR-148.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- ✓ Le triéthylentetramine et le diéthylentriamine fournissent de meilleures propriétés physiques des composites que les agents de Jeffamine D-230 et EDR-148.
- ✓ Le module de flexion et le module de traction des composites augmentent avec l'augmentation de la quantité de la résine THPE-GE.
- ✓ Le module de flexion des composites augmente avec l'augmentation de la teneur en fibres jusqu'à 10 % en poids et au delà de 10 % le module diminue.
- ✓ Le module de traction augmente avec l'augmentation du taux de fibre jusqu'à 13,5 %, et au-delà de cette valeur il diminue.
- ✓ La longueur des fibres affecte les propriétés mécaniques des composites, plus la longueur de la fibre est grande plus les propriétés mécaniques sont meilleures [49].

CHAPITRE III
MATÉRIAUX ET TECHNIQUES DE
CARACTÉRISATION

CHAPITRE III MATÉRIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Ce présent chapitre donne un aperçu sur:

- les matériaux utilisés dans cette étude,
- les méthodes et les étapes de modification chimique de la cellulose,
- les procédures expérimentales employées pour l'élaboration des composites,
- les techniques de caractérisation de la cellulose et des composites.

III.1. PRESENTATION DES PRODUITS UTILISÉS

III.1.1. Polychlorure de vinyle (PVC)

Dans ce travail, le PVC de type SE-1200 est utilisé comme matrice pour l'élaboration des composites, le tableau.6 résume les principales propriétés du PVC.

Tableau. 6 : Propriétés du PVC SE-1200.

Propriété	Valeur	Norme
Viscosité (Cst)	0.99-1.030	ASTM D 1243
densité	0.481-0.561	ASTM D 1885
K- wert	70.2-72	DIN 53726

La résine utilisée pour l'élaboration des composites est préparée à partir du PVC plastifié par l'addition de 30% de di-2-éthylhexylphtalate qui s'appelle aussi DOP (dioctylphtalate), stabilisé par 4% Ca/Zn et lubrifié par 0,5% d'acide stéarique. Ces produits sont fournis gracieusement par l'entreprise *CABEL* (câblerie électrique) d'Alger. Le tableau. 7 illustre quelques propriétés de Ca/Zn et du DOP.

Tableau. 7 : Propriétés du stabilisant et du plastifiant du PVC

Produits	Propriétés	Valeurs	Normes
Ca/Zn	Densité	0,37	-
	Teneur en Zn (%)	2,25	-
DOP	Aspect	Huileux limpide	-
	Densité à 20°C	0,982-0,986	ASTM D 1298-90
	Acidité (mg KOH/g)	< 0,1	ASTM D 1045-86
	Teneur en ester (%)	99-99,8	-
	Viscosité à 20°C (Cst)	75-85	ASTM D 445-88
	Viscosité à 25°C (Cst)	57-61	ASTM D 445-88
	Teneur en eau (ppm)	≤1000	ASTM E 203-92
Indice de réfraction	1,485-1,487	ASTM D-1045	

III.1.2. Cellulose

Le renforcement du PVC a été effectué par la cellulose microcristalline du type Avicel[®], Art 2330 Merk Darmstadt.

III.1.3. Réactifs

Les différents réactifs utilisés pour la modification chimique de la cellulose sont les suivants :

III.1.3.1. Huile de soja époxydée (HSE)

L'huile de soja époxydée est une huile utilisée dans les formulations du PVC rigide et plastifié, son action est double en tant que plastifiant et stabilisant, en produisant un fort effet synergiste avec les stabilisants en performant la stabilité à la chaleur de ces derniers, et en plus il a un effet lubrifiant sur les formulations.

L'huile de soja époxydée est un produit totalement non-toxique et compatible avec tous les plastifiants, sa formule chimique est la suivante :

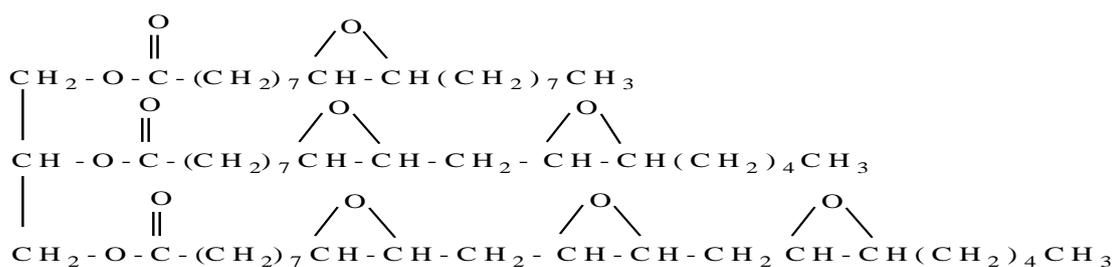


Schéma.6 : Structure chimique de l'HSE [50].

L'huile de soja époxydée employée comme agent de modification chimique de la cellulose est de type HSE-100 S produite par la société *BETAQUIMICA, SA*. Le tableau. 8 résume les principales propriétés physiques de l'HSE-100 S.

Tableau. 8 : Propriétés physiques de l'HSE-100 S

Propriétés	Valeur
Apparence	Liquide visqueux
Indice de réfraction	1,4760
Fonction oxirane (%)	6,5
Pourcentage en iode (%)	3
Densité	1,002

III.1.3.2. Anhydride acétique

L'anhydride acétique est le réactif utilisé pour l'acétylation de la cellulose, il est fourni par *PR NORMAPUR AR* et sa formule chimique est la suivante :

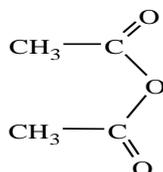


Schéma.7 : Structure chimique de l'anhydride acétique

Les propriétés d'anhydride acétique sont présentées dans le tableau. 9.

Tableau. 9 : Propriétés d'anhydride acétique

Propriétés	Valeur
Pureté (%)	98
Masse moléculaire (g/mol)	102,09
Point d'ébullition (°C)	140
Densité	1,08

III.2. MODIFICATION CHIMIQUE DE LA CELLULOSE PAR L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE ET PAR L'HUILE DE SOJA EPOXYDÉE

La cellulose a subi deux types de traitements : estérification par l'anhydride acétique et éthérisation par l'huile de soja époxydée.

III.2.1. Traitement par l'anhydride acétique

Cette modification chimique a été effectuée selon le protocole expérimental suivant :

15g de la cellulose microcristalline ont été placés dans un ballon avec 72,5ml (76g) d'acide acétique glacial, le ballon a été mis dans un bain thermostatique à 35°C durant 45 mn sous agitation magnétique continue, ensuite 24 ml (25g) d'acide acétique glacial et 0,1 ml de H₂SO₄ concentré ont été ajoutés ; la réaction continue durant 1h à 35°C. Après refroidissement du mélange à température ambiante, 41 ml d'anhydride acétique et 0,6 ml de H₂SO₄ ont été ajoutés, le contenu du ballon est maintenu à température ambiante durant 15 mn, ensuite la température a été augmentée pour atteindre 50 à 55°C, et la réaction continue durant 3h.

Finalement le mélange a été filtré, lavé par l'eau distillée, séché à température ambiante ensuite dans l'étuve à 50°C durant 24h pour obtenir l'acétate de cellulose. Ce protocole expérimental a été tiré du travail de **S.M. Luz et al** [47].

III.2.2. Traitement par l'huile de soja époxydée

Ce traitement chimique est réalisé comme suit :

La cellulose microcristalline et l'huile de soja époxydée ont été mélangées avec une proportion de 1/3 en masse. Le mélange a été mis dans un ballon avec l'acétone utilisé comme solvant à une température de 55°C pendant 30 mn, ensuite le mélange est filtré et étuvé à 50°C pendant 24h.

Ce protocole expérimental a été tiré du travail de **ZENG SHE LIU et al** [49].

L'installation utilisée pour la réalisation des deux traitements chimiques est schématisée en figure.5.



Figure. 5: Installation de modification chimique de la cellulose.

III.3. ÉLABORATION DES COMPOSITES

L'élaboration des composites a été effectuée selon la procédure suivante :

Le PVC et ces additifs (stabilisant thermique (Cu/Zn) et lubrifiant (acide stéarique)) ont été introduits dans un mélangeur de marque *Gunther pepmelier* de type *TG6HK8* (figure.6) tournant à une vitesse de 2000 tr/mn. Après 2 à 3 mn, on ajoute le plastifiant (DOP) à travers un orifice placé dans la partie supérieure du mélangeur dont la température augmente sous l'effet des frottements issus de la vitesse de rotation. Le mélange continue de façon à ne pas dépasser une température de 80°C. On obtient ainsi un mélange à sec qui s'appelle aussi le compound utilisé pour la préparation des différentes formulations.

Le tableau 10 présente composition massique du PVC compound.

Tableau. 10 : Formulation du PVC compound.

Constituants	Teneurs (%)
PVC	100
DOP	30
Ca/Zn	4
Acide stéarique	0,5



figure.6 : Mélangeur *Gunther pepmelier*

La préparation des composites se fait en introduisant le compound dans un mélangeur à deux cylindres de marque *LE SCUYER* de type *A 80* (figure. 7).

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



figure.7 : Mélangeur à deux cylindres

Chaque formulation est ensuite soumise à un moulage par compression à chaud sous une pression de 250KN et à une température de 170°C pendant 5mn, à l'aide d'une

presse de marque *FONTJINE* de type *TP400*. Les plaques ainsi obtenues de dimension $(300 \times 300 \times 2)$ mm³ sont refroidies à température ambiante.



figure.8 : Presse *FONTJINE*



figure. 9 : Forme des composites

La composition des différentes formulations est reportée sur le tableau. 11.

Tableau. 11: Composition massique des différentes formulations.

Composants	Formulations									
	F0 (%)	F10N (%)	F20N (%)	F30N (%)	F10A (%)	F20A (%)	F30A (%)	F10H (%)	F20H (%)	F30H (%)
PVC	100	90	80	70	90	80	70	90	80	70
CNT	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0
CTAA	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0
CTHSE	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30

III.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III.4.1. Caractérisation spectroscopique

III.4.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels qui apparaissent sous forme de bande d'absorption. Les spectres IR de la cellulose traitée et non traitée ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de modèle *SHIMADZU FTIR-8400S*, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm⁻¹, dans la région 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de pastilles préparées sous une pression de l'ordre de 100 KN d'un mélange constitué de 37 mg de KBr et 3mg de l'échantillon à caractériser (cellulose

traitée ou non traitée). Cette analyse est faite dans le but de confirmer la réaction d'estérification et d'éthérisation de la cellulose modifiée par l'anhydride acétique et l'huile de soja époxydée respectivement.

III.4.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

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

III.4.2. Titrage chimique

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

Le dosage de la cellulose actylée permet de déterminer le taux de greffage de l'anhydride acétique sur la cellulose dont la méthode est décrite par **G. Rodrigues Filho et al** [51]. Cette méthode consiste à mettre 0,1g de l'acétate de cellulose dans une solution constituée de 5ml de NaOH à 0,25 mol/l et de 5ml d'éthanol. Le mélange est laissé pendant 24h à température ambiante, ensuite 10 ml d'une solution de HCl de concentration 0,25 mol/l est ajoutée, après 30 mn le titrage a été effectué par une solution de NaOH à 0,25 mol/l, en utilisant la phenolphthaline comme indicateur coloré.

Le taux de greffage des groupements acétyles sur la cellulose est donné par la formule suivante :

$$\%GA = \frac{[(V_{bi} + V_{bt}) \mu_b - V_a \mu_a] \cdot 43 \cdot 100}{m_{ca}}$$

Avec :

V_{bi} : volume de NaOH ajouté au mélange au début.

V_{bt} : volume de NaOH ajouté lors du titrage.

μ_b : concentration de NaOH.

V_a : volume de HCl ajouté.

μ_a : concentration de HCl.

43 : masse molaire du groupement acétyle.

m_{ca} : prise d'essai de l'acétate de cellulose.

III.4.3. Caractérisation morphologique

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

III.4.4. Caractérisation thermique (Analyse thermogravimétrique)

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

III.4.5. Caractérisation physique

III.4.5.1 Test de densité

III.4.5.1.1. Test de densité de la cellulose traitée et non traitée

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

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

Avec :

d : densité de la cellulose.

ρ : densité d'éthanol (0.79 g/cm³).

m_0 : masse du pycnomètre de 10 ml vide.

m_1 : masse du pycnomètre contenant 1g de cellulose soit modifiée ou non.

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

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

III.4.5.1.2. Test de densité des composites

La densité des matériaux composites a été déterminée au niveau de l'entreprise *CABEL* à Alger selon la norme *MTDDSM* par un appareil de type *DSM LHOMARGY 4162* en utilisant le protocole expérimental schématisé en figure 10:

- Amener l'échelle graduée à sa position extrême droite à l'aide du bouton (1).
- Dégager le bécber en faisant pivoter le plateau.
- Suspendre l'éprouvette de 5g.
- Amener l'aiguille entre les repères A et B à l'aide du bouton (2) en tenant la tige (3).
- Amener le repère A de l'échelle graduée en coïncidence avec l'aiguille.
- Tremper éventuellement l'éprouvette dans un mouillant qui est l'eau distillée.
- Immerger l'éprouvette dans le bécber au $\frac{3}{4}$ plein d'eau distillée (à 20°C) et amener la pointe du repère en contact avec l'eau à l'aide du bouton (4).
- Lire la densité.

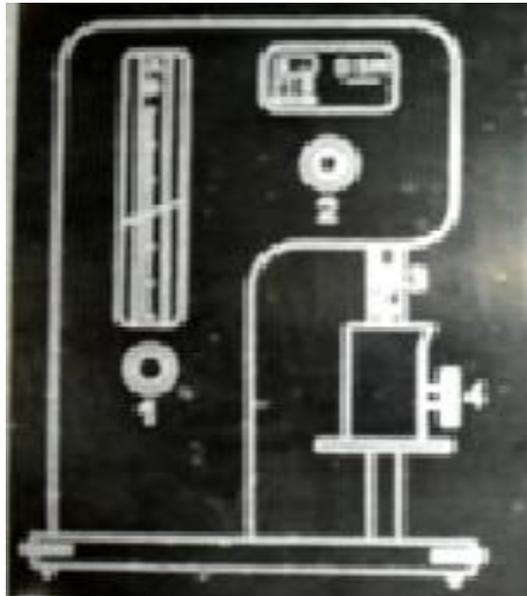


Figure. 10: Schéma du protocole expérimental de la détermination de la densité

III.4.5.2. Test d'absorption d'eau

Le test est réalisé selon la norme *ASTM D570* sur des échantillons sous forme de carrés de dimension (2cm×2cm), trois essais pour chaque formulation ont été réalisés. Les échantillons ont été étuvés à 50°C pendant 24h ensuite refroidis dans un dessiccateur, puis pesés.

Les spécimens sont immergés dans l'eau distillée à 23°C, sous agitation magnétique. La pesée des échantillons se fait après chaque 24h, jusqu'à stabilisation de leur masse. La variation de masse est donnée par la formule suivante :

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

Avec :

m_0 : La masse des échantillons avant immersion.

m : La masse des échantillons après immersion.

III.4.6. Caractérisation mécanique

III.4.6.1. Test de dureté

Le test de dureté consiste à appliquer un effort dont le but est d'enfoncer un pénétrateur dans les plaques à analyser, ce test s'effectue selon la norme *ISO R 868*, la valeur de la dureté est relevée directement après 3 secondes sur le duromètre shore D de marque *Hart pruffer DIN 53505*.

III.4.6.2. Test de traction

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

III.4.7. Caractérisation diélectrique

Les tests diélectriques consistent à étudier les propriétés diélectriques des composites telles que l'isolation et la rigidité diélectriques. La permittivité et le claquage sont les deux tests utilisés pour la caractérisation des composites. Ces tests sont réalisés au sein de l'entreprise *CABEL* (câblerie électrique) d'Alger selon les prescriptions **VDE 0303, 0331,0345** et **0370** (Allemagne), ainsi qu'aux recommandations de l'**ASE** (Suisse), et selon les normes de l'**ASTM** (USA).

III.4.7.1. Permittivité

Afin d'étudier l'isolation électrique des matériaux composites, on a opté pour un test qui nous a permis de mesurer la capacité, le facteur des pertes diélectriques (facteur de dissipation) et la résistance transversale. A partir de ces résultats on a pu obtenir d'autres propriétés telles que la permittivité et les pertes diélectriques.

La permittivité est exprimée par la formule suivante:

$$\varepsilon' = \frac{C \times d}{\varepsilon_0 \times A}$$

Avec :

ε' : Permittivité du matériau composite.

C : Capacité mesurée (F).

d : Epaisseur de l'éprouvette (m).

A : Section de l'éprouvette (m²).

ε_0 : Permittivité du vide qui est égale à $8,85 \cdot 10^{-12}$ (F/m).

En ce qui concerne le calcul des pertes diélectriques, la relation suivante a été appliquée:

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0 \cdot tg\delta$$

Avec :

ε'' : Pertes diélectriques (F/m).

$tg\delta$: Facteur des pertes diélectriques ou facteur de dissipation [52].

Le test de permittivité est réalisé selon le protocole expérimental décrit comme suit :

Les échantillons ont été découpés sous forme de cercles de 6,5 cm de diamètre, ensuite placés entre deux électrodes en acier inoxydable. Le système est alimenté par un

courant de tension de 500 V. L'expérience est réalisée à température ambiante et une fréquence constante (50 HZ) à l'aide d'un appareil de marque *TETTEX AG ZURICH* (figure 11).



Figure. 11 : Appareil de mesure de la permittivité.

III.4.7.2. Test de claquage

Le test de claquage nous a permis de mesurer la tension de claquage à laquelle le matériau composite subit une perforation. Ce test est réalisé selon le protocole expérimental suivant :

Les échantillons sont découpés sous forme de carré d'environ 6cm de coté, puis introduits dans un dispositif constitué d'une électrode plongée dans un bain d'huile minérale (voire la figure. 12).

La tension appliquée est augmentée progressivement jusqu'à ce que le matériau soit perforé. La rigidité diélectrique de claquage est calculée par la relation suivante :

$$E = \frac{U}{e}$$

Avec :

E : Rigidité diélectrique (kV/mm).

U : Tension appliquée pour laquelle le claquage se produit (kV).

e : Epaisseur où se produit le claquage (mm).



Figure. 12 : Appareil de mesure de la tension de claquage.

CHAPITRE IV
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE IV RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à l'interprétation et à la discussion des résultats de caractérisation de la cellulose modifiée et non modifiée ainsi que ceux des composites PVC/cellulose.

Les méthodes de caractérisation de la cellulose traitée et non traitée sont les suivantes :

- Caractérisation spectroscopique IRTF pour mettre en évidence la réaction d'estérification et d'éthérification.
- Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), pour évaluer l'effet des traitements chimiques sur le taux de cristallinité de la cellulose.
- Test de mouillabilité pour voir l'effet des traitements sur le caractère hydrophile de la cellulose.
- Analyse thermogravimétrique et sa dérivée (ATG et DTG) pour voir l'effet des traitements sur les propriétés thermiques de la cellulose.
- Dosage chimique pour déterminer le taux de greffage de l'anhydride acétique sur la cellulose.

Les méthodes de caractérisation des composites sont les suivantes :

- Tests mécaniques (dureté et traction).
- Tests Physiques (densité et absorption d'eau).
- Microscopie électronique à balayage (MEB), pour voir l'interface matrice/fibre.
- Analyse thermogravimétrique (ATG et DTG) pour voir l'effet de l'ajout de la cellulose sur les propriétés thermiques du PVC.
- Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).
- Tests diélectriques (permittivité, pertes diélectriques et test de claquage).

IV.1. CARACTÉRISATIONS DE LA CELLULOSE TRAITÉE ET NON TRAITÉE

IV.1.1. Caractérisation physique (Test de densité)

La méthode pycnométrique décrite en chapitre III nous a permis de calculer la densité de la cellulose traitée et non traitée. Les résultats sont regroupés dans le tableau 12.

Tableau. 12 : Densité de la cellulose traitée et non traitée

Cellulose	Densité
CNT	1,476
CTAA	1,227
CTHSE	1,257

IV.1.2. Caractérisation spectrale

IV.1.2.1. Analyse spectrale IRTF

Le tableau. 13 illustre quelques fonctions chimiques attribuées aux principales bandes d'absorptions de la cellulose.

Tableau. 13: Principales bandes d'absorptions de la cellulose [53, 54].

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

L'analyse IRTF peut indiquer les principales différences entre la cellulose traitée et non traitée; les changements et l'aspect de nouvelles bandes peuvent fournir des informations au sujet du déroulement de la modification chimique.

Le spectre IR présenté en figure.13 montre les différences entre les bandes d'absorption avant et après acétylation de la cellulose.

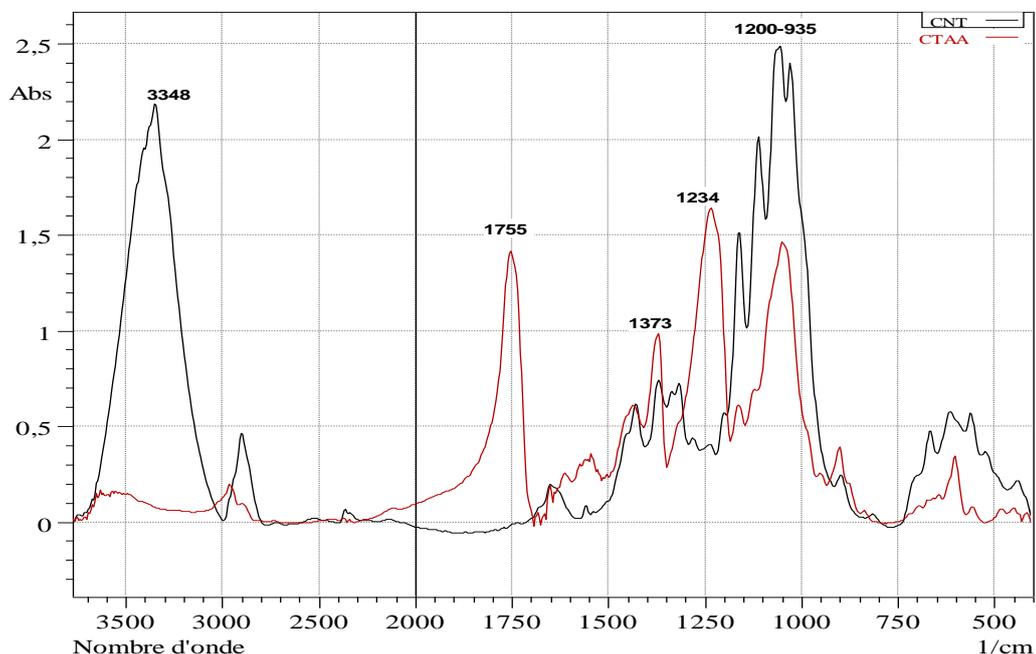


Figure. 13 : Spectres IRTF de la cellulose non traitée et traitée par l'anhydride acétique.

Les changements principaux du spectre de la cellulose traitée par rapport à celui de la cellulose non traitée sont les suivants :

- Une réduction conséquente de l'intensité de la bande à 3348 cm^{-1} correspondant aux groupements OH de la cellulose ; cette réduction est due à la substitution de l'hydrogène des groupements hydroxyles par des groupements acétyles.
- L'apparition d'une bande d'absorption à 1755 cm^{-1} , cette bande correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O du groupement acétyle.
- L'augmentation de l'intensité du pic à 1373 cm^{-1} assigné à la vibration du groupement méthyle (CH₃) de l'acétyle.
- L'apparition d'un pic intense à 1234 cm^{-1} qui peut être assigné à la liaison C-O de l'ester formé.
- Diminution de la bande d'absorption située entre $1200 - 935\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux groupements C-O et aux groupements C-O-C de la cellulose. Cette diminution peut être

expliquée par la diminution du degré de polymérisation de la cellulose lors de l'acétylation.

Ces résultats sont en accord avec ceux de **S.M. Luz et al, Guimes Rodrigues Filho et al, Wei Zhang et al** [47, 51, 55].

La réaction d'acétylation de la cellulose par l'anhydride acétique a été confirmée par l'analyse IRTF, cette réaction est réalisée comme suit:

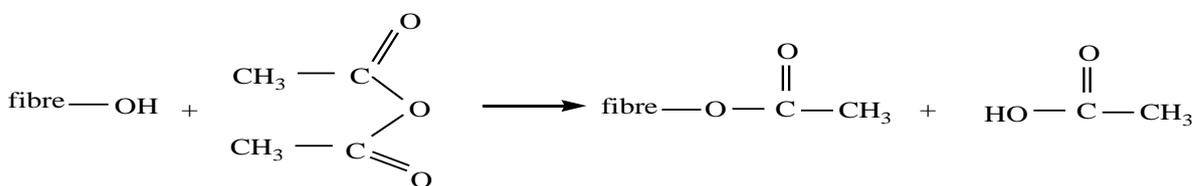


Schéma.8 : Réaction d'acétylation entre la cellulose et l'AA.

Le spectre IR présenté en figure.14 montre les différences entre les bandes d'absorption avant et après traitement de la cellulose par l'huile de soja époxydée.

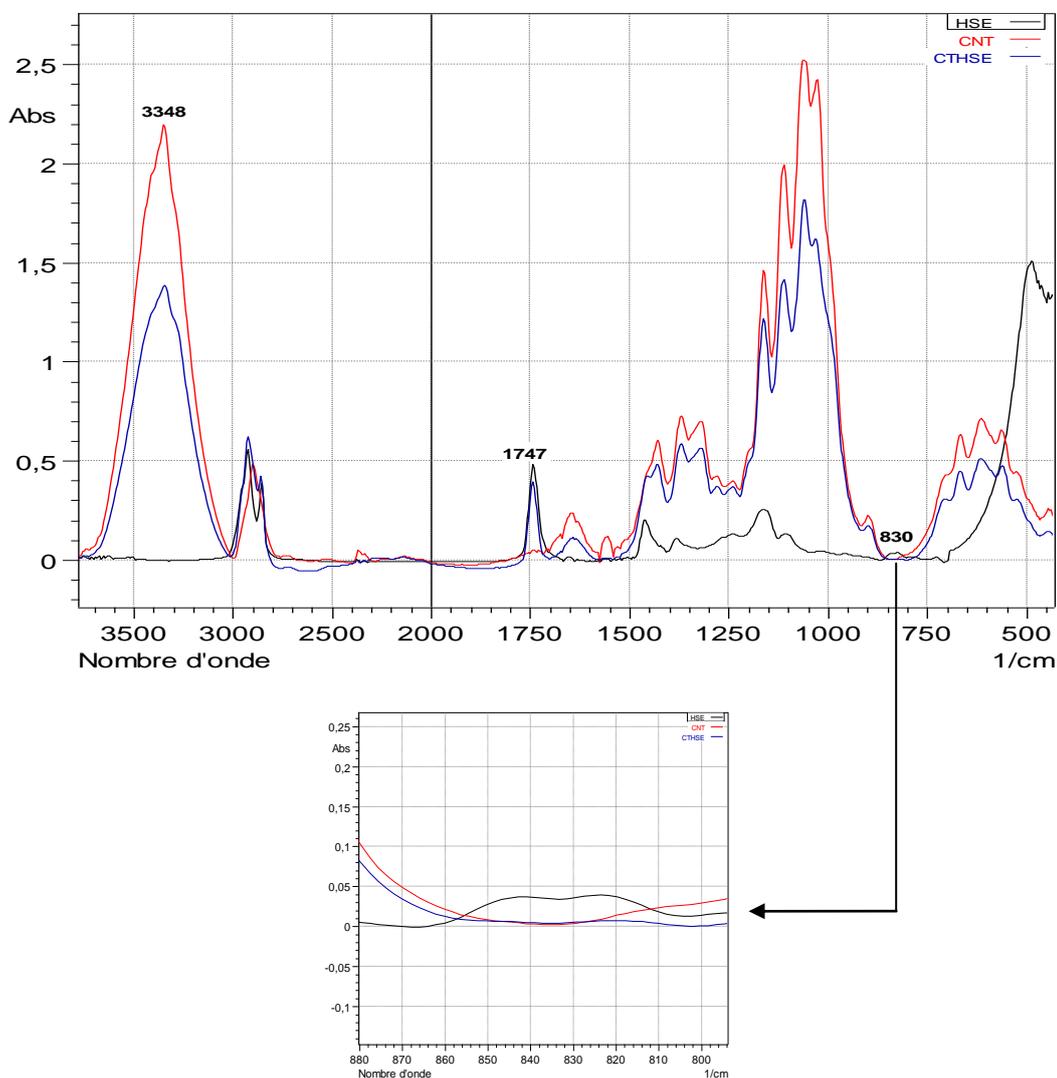


Figure. 14 : Spectres IRTF de la cellulose non traitée et traitée par l'huile de soja époxydée

Le traitement de la cellulose par l'HSE provoque les changements structuraux suivants :

- Réduction de l'intensité de la bande à 3348 cm^{-1} correspondant aux groupements OH de la cellulose ; cette réduction est due à la réaction d'éthérisation entre les groupements hydroxyles de la cellulose et la fonction oxirane de l'huile de soja époxydée qui est confirmée par la disparition de la fonction époxyde au alentour de 830 cm^{-1} , ce résultat est confirmé par **C. Bueno-Ferrer et al** [56].
- Apparition d'une bande d'absorption à 1747 cm^{-1} , cette bande correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O de la fonction ester existante dans l'HSE.

Après l'analyse IRTF de la CTHSE, on a proposé le mécanisme réactionnel suivant :

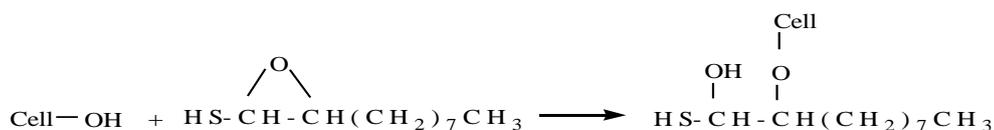


Schéma.9 : Réaction entre la cellulose et l'HSE.

L'analyse spectrale IRTF de la cellulose traitée par l'anhydride acétique et par l'huile de soja époxydée a mis en évidence l'efficacité des deux traitements chimiques qui apparaît dans la réduction du caractère hydrophile de la cellulose d'où l'amélioration des interactions interfaciales entre la matrice PVC et le renfort.

IV.1.2.2. Diffraction des rayons X de la cellulose

Afin d'étudier l'effet du traitement chimique par l'anhydride acétique et par l'huile de soja époxydée sur la cristallinité de la cellulose, les différents échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et les résultats de cette analyse sont illustrés en figure 15. Le diffractogramme de la cellulose non traitée indique l'existence de quatre pics à 15.04 , 16.2 , 22.5 et 34.5° . Les deux traitements chimiques conduisent à une diminution du taux de cristallinité de $68,38$ à $61,41\%$ pour le traitement par l'huile de soja époxydée et de $68,38$ à $17,34\%$ pour le traitement par l'anhydride acétique, ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **V.Tserki et al** [24] lors de leur étude de l'effet de l'acétylation et de la propionylation sur les fibres naturelles, ils ont constaté une diminution du taux de cristallinité des différentes fibres naturelles surtout des fibres de bois dont le taux de cristallinité passe de $65,1$ à $60,7\%$ sous l'effet de l'acétylation et de $65,1$ à $61,9\%$ sous l'effet de la propionylation. **Fabio C. Ferreira et al** [57] ont enregistré une diminution du taux de cristallinité des fibres de sisal de 75 à 5% sous l'effet de la

benzoylation. Cette diminution a été expliquée par la réaction des agents modifiants avec les extrémités des chaînes de la phase cristalline, ayant pour résultat l'ouverture d'une partie des liaisons hydrogène de la cellulose qui provoque la naissance de nouvelles zones amorphes. Ces résultats sont en nette corrélation avec ceux obtenus par l'analyse IRTF.

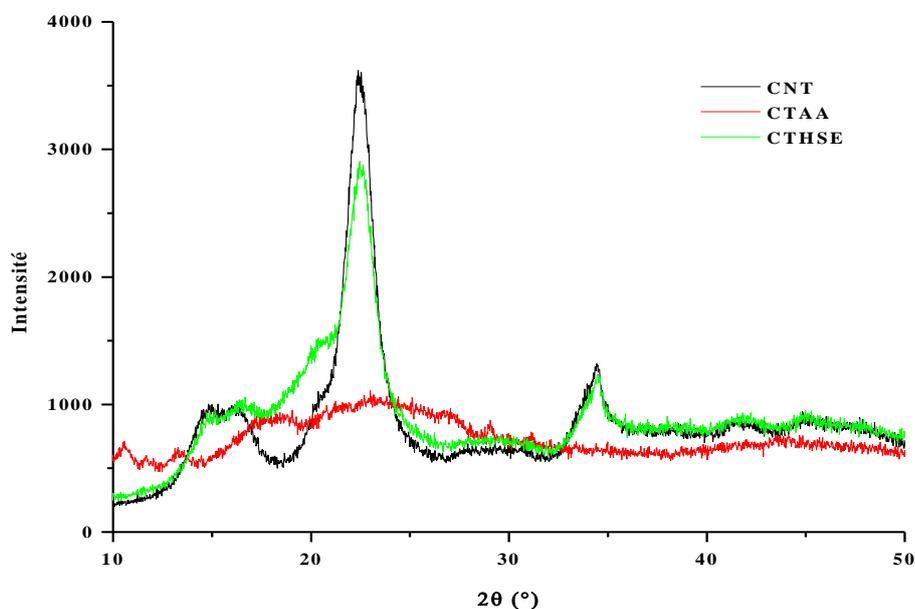


Figure. 15 : Spectres de diffraction des rayons X de la cellulose traitée et non traitée.

Le tableau.14 regroupe les taux de cristallinité de la cellulose traitée et non traitée calculés en utilisant la relation suivante :

$$\%Cr = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad [58].$$

Avec :

%Cr : Taux de cristallinité.

A_c : Surface engendrée par la phase cristalline.

A_a : Surface engendrée par la phase amorphe.

Le tableau.14 : Taux de cristallinité de la cellulose traitée et non traitée.

Cellulose	%Cr
CNT	68,38
CTAA	17,34
CTHSE	61,41

IV.1.3. Test de mouillabilité

Le test de mouillabilité consiste à mettre une petite quantité de la cellulose traitée ou non traitée dans l'eau distillée à température ambiante, il a été réalisé afin de vérifier l'affinité de la cellulose avec l'eau. La figure. 16 illustre les résultats de ce test ; qui montre clairement que la cellulose non traitée a une grande affinité avec l'eau d'où sa mouillabilité totale par cette dernière. Par contre la cellulose traitée soit par l'anhydride acétique ou par l'huile de soja époxydée forme un film flottant sur la surface d'eau distillée. Ce phénomène peut être expliqué par la diminution du nombre des groupements hydroxyles de la cellulose traitée par l'anhydride acétique et par le greffage d'une longue chaîne aliphatique hydrophobe sur la cellulose traitée par l'huile de soja époxydée.

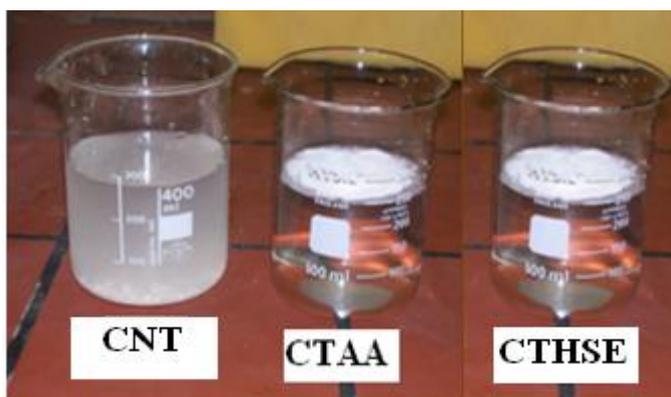


Figure. 16: Test de mouillabilité.

IV.1.4. Titrage chimique

Pour évaluer le taux de greffage des groupements acétyles sur la cellulose nous avons utilisé un titrage chimique selon le protocole décrit dans le chapitre III. Trois essais ont été effectués et les résultats sont présentés dans le tableau.15. Les résultats de cette analyse nous a permis d'estimer le taux de greffage des groupements acétyles sur la cellulose à une valeur moyenne de **46,225 %**.

Tableau.15: Taux de greffage des groupements acétyles sur la cellulose

Nombre d'essai	Volume de NaOH (ml)	%GA
1 ^{er} essai	9,3	46,225
2 ^{er} essai	9,4	47,3
3 ^{er} essai	9,2	45,15
moyenne	9,3	46,225

IV.1.5. Caractérisation thermique (analyse thermogravimétrique ATG et DTG)

Les thermogrammes ATG et DTG de la cellulose non traitée (CNT) représentés sur la figure.17 montrent que la cellulose se dégrade en deux étapes ; durant la première étape, la cellulose subit une scission des liens glycosidiques donc une dépolymérisation mais ceci n'implique pas la perte de masse. Lorsqu'on atteint la température de début de décomposition qui est de l'ordre de 264°C, la perte de masse commence à augmenter pour atteindre son maximum (56,5%) à 314,7 °C. Cette perte de masse peut être attribuée à la déshydratation de la cellulose, produisant ainsi l'anhydrocellulose [33].

La perte de masse enregistrée entre 315 et 600°C est considérée comme étant une suite de la décomposition des produits de la première étape (l'anhydrocellulose), menant à la formation des cendres comme l'avait mentionné **P.V. Joseph et al** [59].

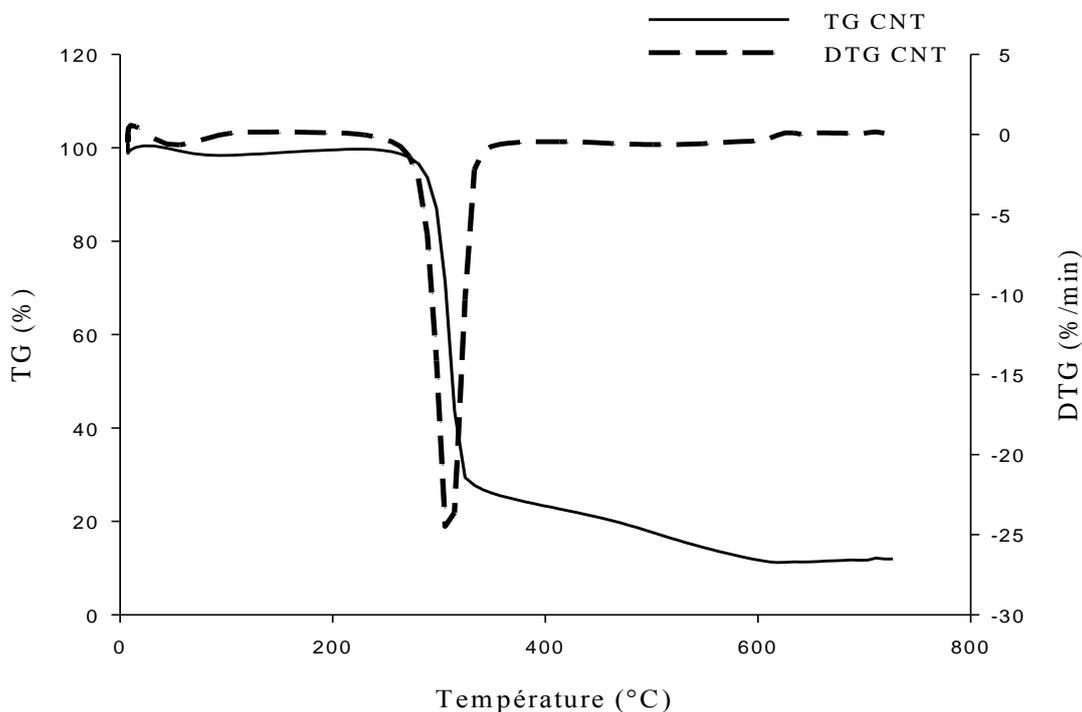


Figure. 17: Thermogrammes ATG et DTG de la CNT.

L'effet des traitements chimiques sur la stabilité thermique de la cellulose est étudié par l'analyse thermogravimétrique (ATG) de la cellulose traitée et non traitée dont les résultats sont représentés sur les figures.18 et 19.

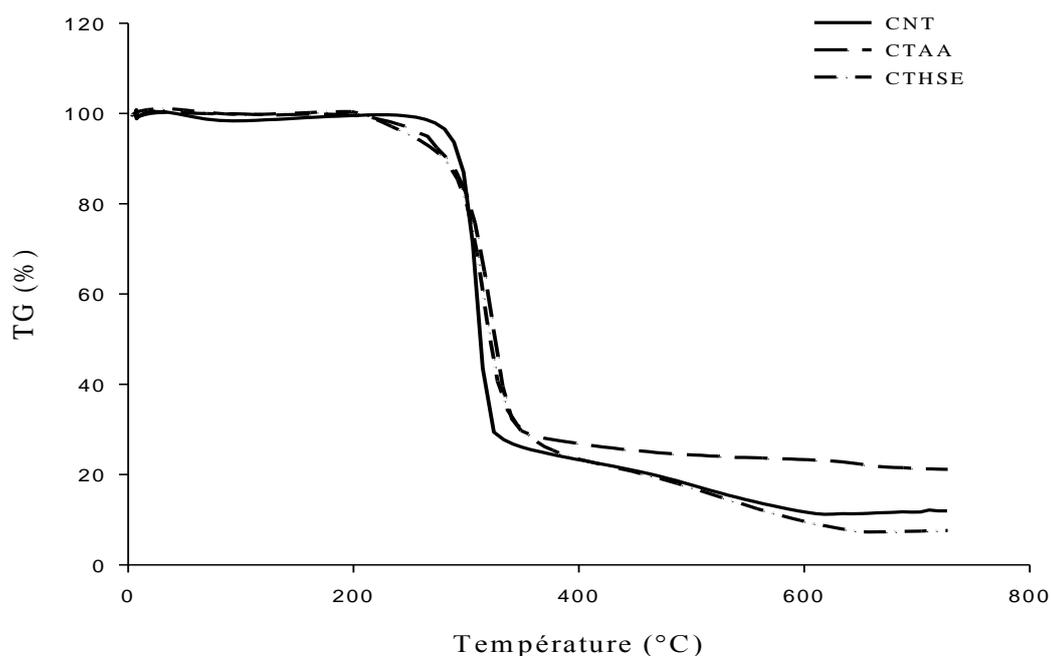


Figure. 18 : Thermogrammes ATG de la CNT, CTAA et CTHSE.

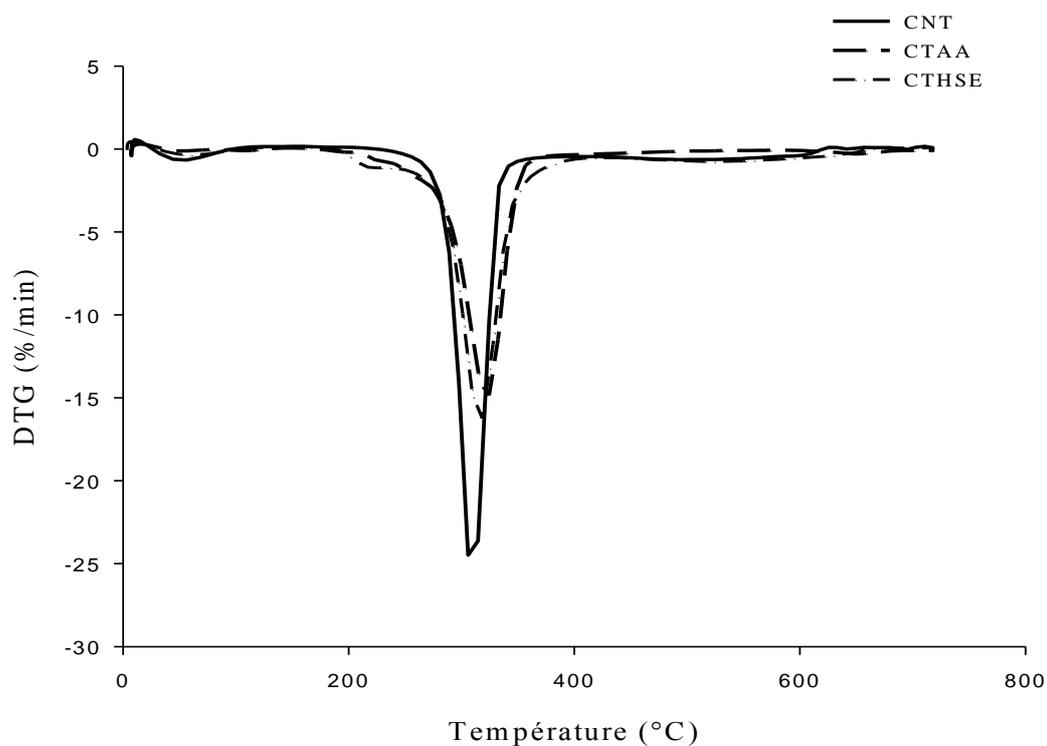


Figure. 19 : Thermogrammes DTG de la CNT, CTAA et CTHSE.

L'analyse des thermogrammes ATG montre que la température de début de décomposition de la cellulose traitée par l'huile de soja époxydée (CTHSE) et la cellulose traitée par l'anhydride acétique (CTAA) est inférieure à celle de la CNT et cela peut être

attribué à une certaine scission de chaîne lors de la modification chimique, mais au-delà de cette température la stabilité thermique de la cellulose augmente avec le traitement chimique. La température maximale de dégradation tirée des thermogrammes DTG a augmenté de 314,5 °C pour la CNT à 318,6°C pour la CTHSE et à 324,5 pour la CTAA et cela est dû à la diminution de la quantité d'eau de constitution dans la cellulose.

Ces résultats sont en accord avec ceux d'Ada Ruth Bertoti et al [46] qui ont observé une amélioration de la stabilité thermique des fibres de canne à sucre par acétylation, ils ont enregistré une augmentation de la température maximale de dégradation de 368°C pour les fibres non traitées à 378°C pour les fibres acétylées.

Le tableau.16 résume les températures de début de décomposition (T_d), les températures et les vitesses maximales de dégradation (T_{max} et V_{max} respectivement), ainsi que les pourcentages de perte en masse et les taux de résidu, lors de l'analyse thermogravimétrique des différents échantillons.

Tableau. 16: Températures et vitesses de dégradation de la cellulose traitée et non traitée.

Echantillon	T_d (°C)	T_{max} (°C)	V_{max} (%/min)	% de perte en masse	Taux de résidu (%)
CNT	264	314,7	24	56,5	11,92
CTAA	240,4	324,5	14,85	48	21,1
CTHSE	234	318,6	16,23	46	7,61

IV.2. CARACTÉRISATIONS DES COMPOSITES

IV.2.1. Caractérisation physique

IV.2.1.1. Test de densité

Les résultats du test de densité des composites PVC/cellulose à différents taux de charges traitée ou non traitée présentés en figure 20, montrent qu'il y a une légère augmentation de la densité avec l'accroissement du taux de cellulose non traitée, cette augmentation est de l'ordre de 3,79% pour un taux de renfort de 30% et cela est dû au fait que la densité de la cellulose (1,476) est légèrement supérieure à celle du PVC compound (1,27). Ces résultats sont en accord avec ceux de S. Shinoj et al [60] qui ont constaté une augmentation de la densité des composites PEBD/fibre de palme de 5% pour un taux de 30% en fibres.

L'incorporation de la cellulose traitée dans le PVC conduit à l'obtention des composites avec une densité plus faible que celle des composites non traités. Cette

diminution est plus prononcée pour les composites traités par l'AA ; elle est de l'ordre de 8,25 % pour la formulation F30.

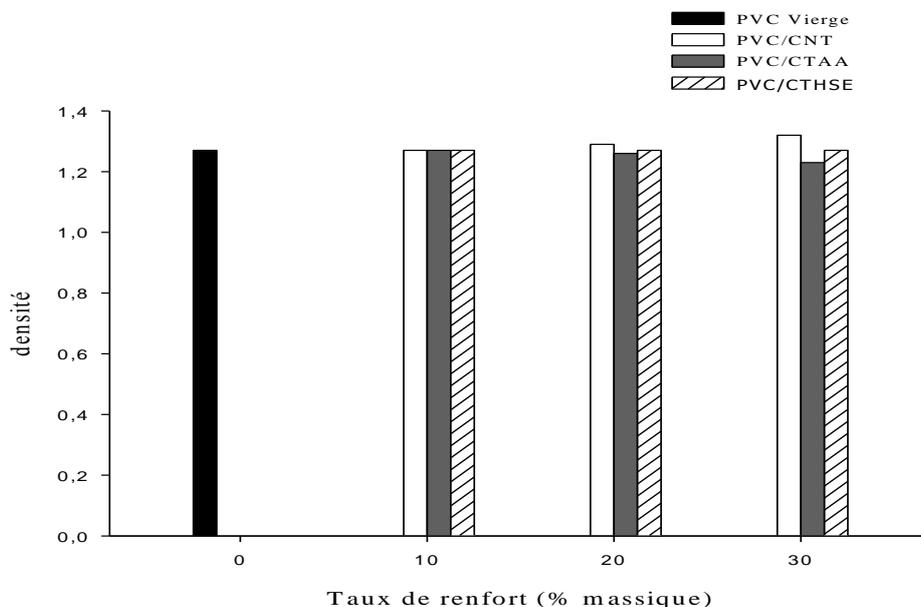


Figure. 20 : Évolution de la densité des composites en fonction du taux de la cellulose traitée et non traitée.

IV.2.1.2. Test d'absorption d'eau

a. Effet du taux de charge

L'absorption d'eau des composites est principalement due à la liaison hydrogène des molécules d'eau avec les groupements hydroxyles de la cellulose. À cet égard, la figure.21 montre l'évolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC/cellulose non traitée comparée au PVC vierge en fonction du temps d'immersion.

D'après les résultats trouvés, on constate que l'augmentation de la teneur de CNT engendre un accroissement du taux d'absorption d'eau de 0,75% pour la formulation F10N à 4,37% pour la formulation F30N, en revanche la formulation F0 présente un taux d'absorption qui ne dépasse pas 0,24% après 37 jours d'immersion et cela est assigné au caractère hydrophobe du PVC. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet du taux de charge sur l'absorption d'eau des composites, et on peut citer **Md. Rezaur Rahman et al** [62], **Md. Nazrul Islam et al** [31].

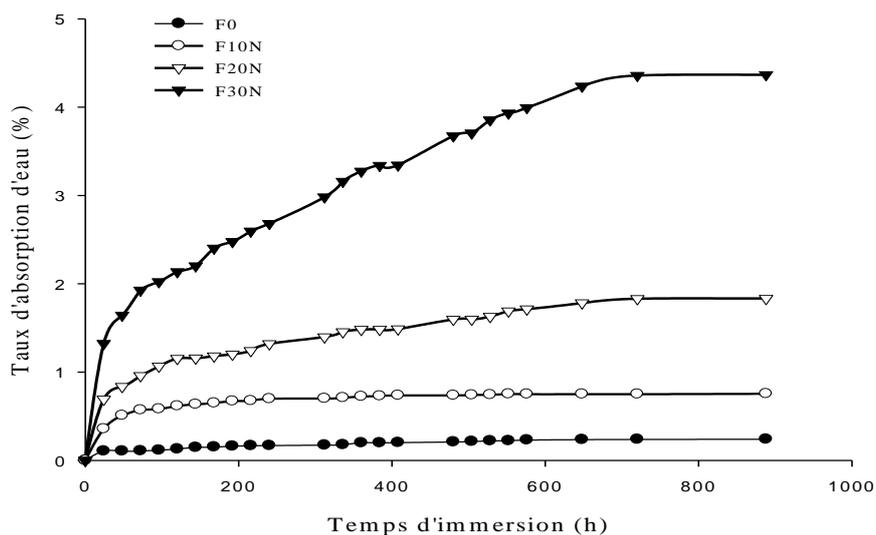


Figure.21 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC/CNT à différents taux de charge en fonction du temps d'immersion.

b. Effet du traitement chimique

Les figures (22, 23 et 24) montrent l'effet des deux traitements chimiques sur le taux d'absorption d'eau des composites de formulations F10, F20 et F30 respectivement. Les composites traités présentent un taux d'absorption d'eau réduit comparé aux composites non traités. Ceci peut être attribué à la diminution du nombre des groupements hydroxyles présents dans la cellulose ; les bandes d'absorption observées dans les spectres IRTF de la cellulose non traitée et de la cellulose traitée par l'anhydride acétique et par l'huile de soja époxydée corroborent ce phénomène. En même temps, il peut être également souligné que grâce aux interactions favorables entre le renfort et la matrice, les vides ont été largement réduits dans les composites, montrant ainsi une tendance faible à l'absorption d'eau.

D'après les trois figures, on remarque clairement que les composites traités par l'huile de soja époxydée révèlent une faible absorption comparés aux composites traités par l'anhydride acétique pour toutes les formulations.

L'effet du traitement chimique sur le phénomène d'absorption d'eau a été étudié par de nombreux chercheurs tels que **Viviana P. Cyras et al** [37] qui ont enregistré une large diminution du taux d'absorption d'eau des composites polyhydroxybutyrate/cellulose sous l'effet de l'acétylation. **P.A. Sreekmar et al** [39] ont étudié l'effet de plusieurs traitements chimiques et ils ont révélé que le taux d'absorption d'eau minimal est obtenu pour les composites polyester/fibres de sisal traitées par le chlorure de benzoyle.

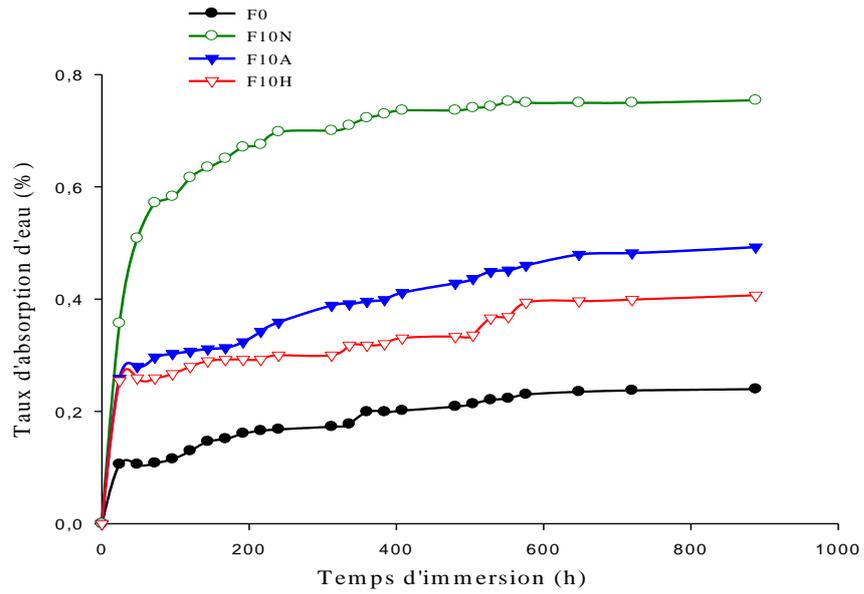


Figure.22 : Effet des traitements chimiques sur le taux d'absorption d'eau (Formulation F10)

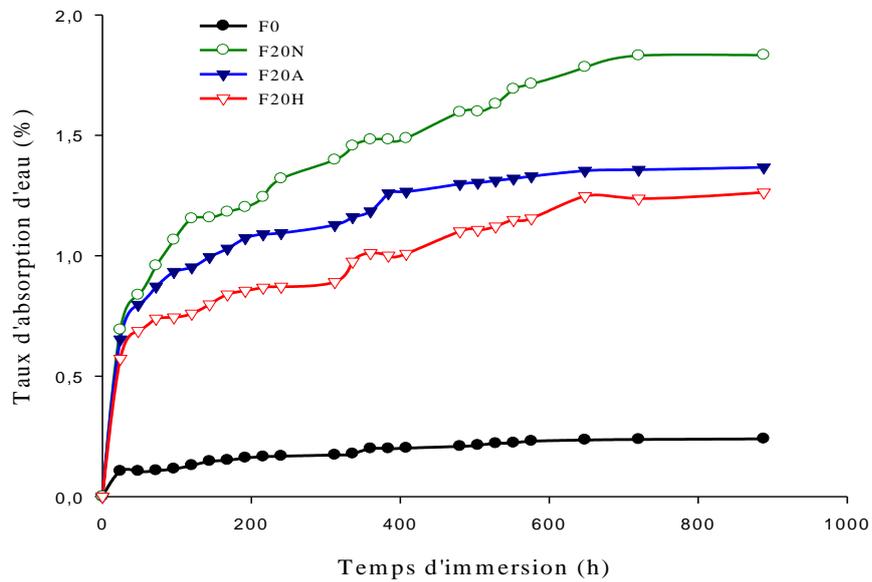


Figure.23: Effet des traitements chimiques sur le taux d'absorption d'eau (Formulation F20)

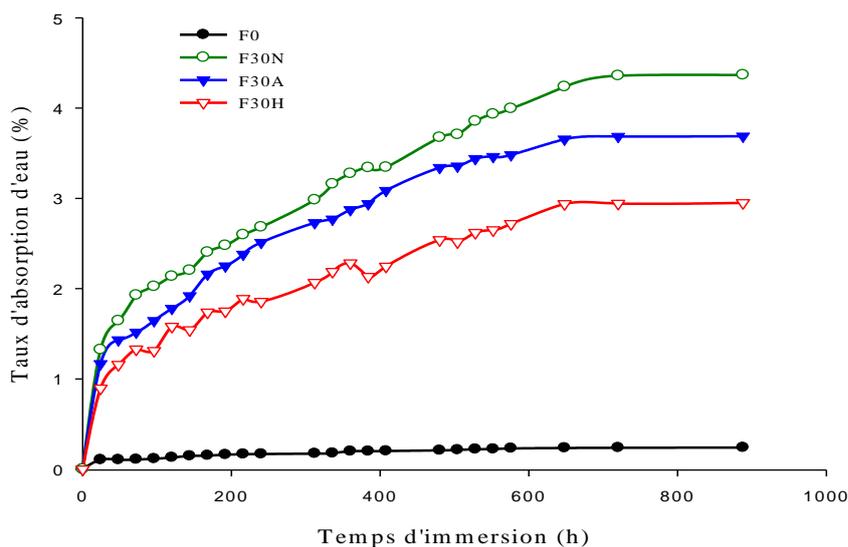


Figure. 24 : Effet des traitements chimiques sur le taux d'absorption d'eau (Formulation F30)

IV.2.2. Diffraction des rayons X des composites

Les courbes issues de la diffraction des rayons X (DRX) du PVC et des composites élaborés sont présentées en figures (25, 26, 27 et 28).

D'après les résultats obtenus, il est clair que le PVC ne montre aucun signe de cristallinité ; aucun pic correspondant à la cristallinité n'est apparu sauf deux pics larges aux alentours de 18 et 25°. **S. Shekhar et al** [63] ont trouvé le même résultat et ils ont conféré cela à la caractéristique du matériel désordonné.

La figure. 25 indique que la cristallinité des composites augmente au fur et à mesure que l'on augmente le taux de la CNT. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la proportion de la phase cristalline présente dans la CNT.

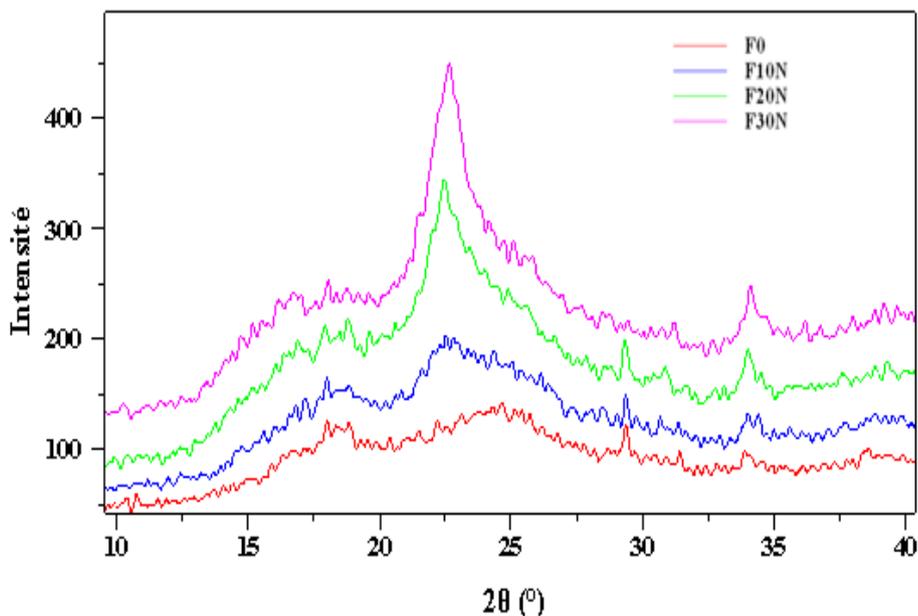


Figure. 25 : Spectres de diffraction des rayons X du PVC et des composites chargés de cellulose non traités

En ce qui concerne l'effet des traitements chimiques, les spectres représentés sur les figures (26, 27 et 28) montrent que la cristallinité des composites diminue par l'incorporation de la CTAA et CTHSE comparée à la CNT pour les différentes formulations. Les composites PVC/CTAA ont presque la même cristallinité que le PVC vierge, cela peut être expliqué par l'augmentation du désordre (phase amorphe) dans la cellulose par l'acétylation, en revanche les composites PVC/CTHSE présentent une cristallinité élevée par rapport au PVC vierge.

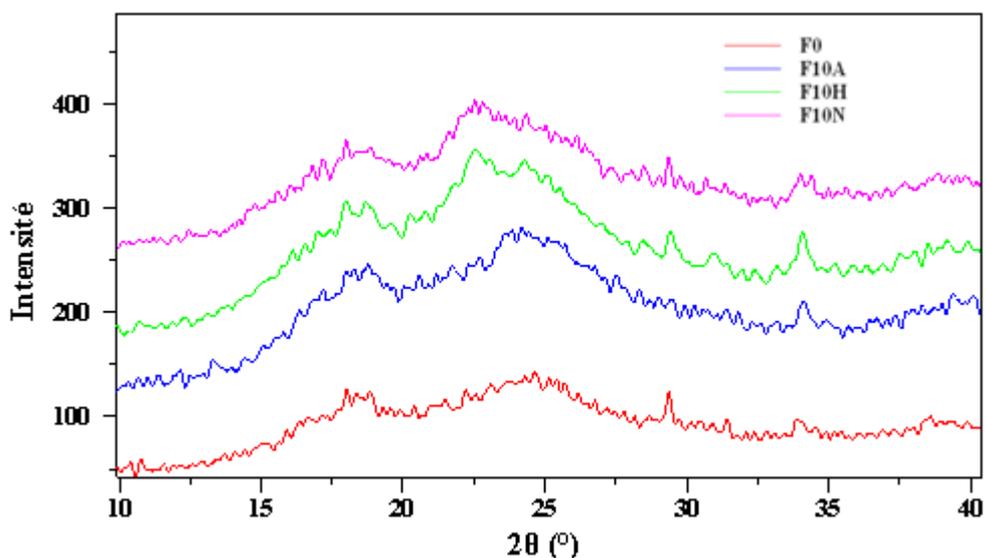


Figure. 26 : Spectres de la DRX du PVC et des composites de formulation F10.

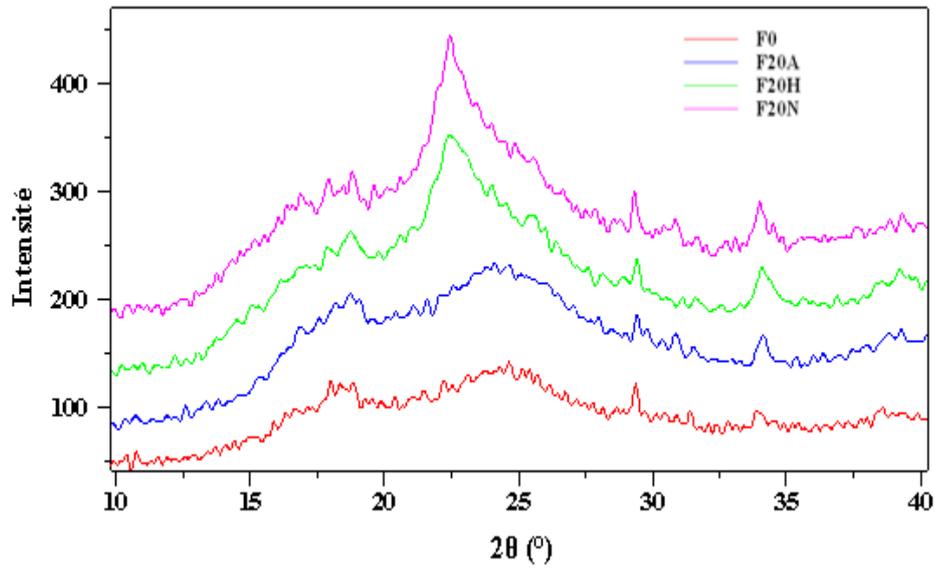


Figure. 27: Spectres de la DRX du PVC et des composites de formulation F20.

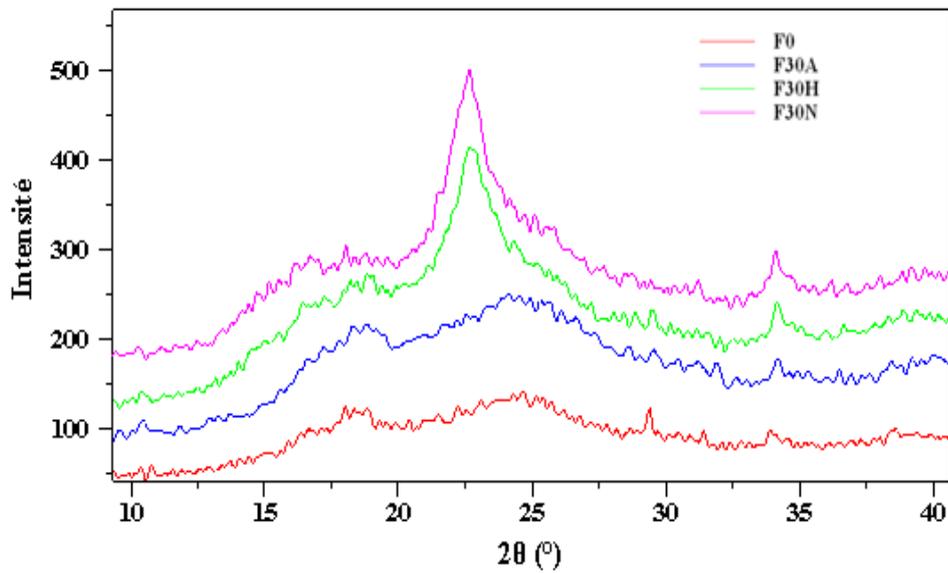


Figure.28 : Spectres de la DRX du PVC et des composites de formulation F30.

Le tableau. 17 illustre les taux de cristallinité des différentes formulations.

Tableau. 17 : Taux de cristallinité des différents composites.

Échantillon	F0	F10N	F20N	F30N	F10A	F20A	F30A	F10H	F20H	F30H
Taux de cristallinité (%)	5,785	22,732	39,098	41,443	14,631	19,791	25,572	20,209	34,869	38,323

IV.2.3. Caractérisation morphologique (MEB)

Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) des surfaces fracturées des composites PVC/cellulose à un taux de charge de 10% sont présentés sur la figure 29. Le cliché du MEB des composites non traités montre l'existence des cavités, ce qui peut être assigné aux faibles interactions entre la cellulose et la matrice par contre les composites traités montrent une meilleure dispersion de la cellulose dans la matrice ; Ceci a eu comme conséquence une meilleure adhésion interfaciale entre la cellulose et la matrice, surtout pour les composites chargés par la CTHSE qui présentent une surface très lisse.

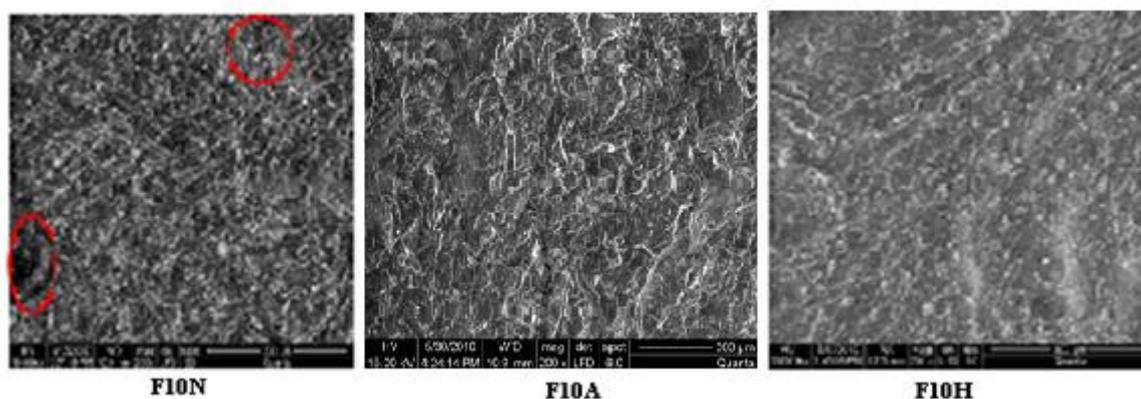


Figure.29 : Images de la microscopie électronique à balayage (MEB) des composites de formulation F10.

IV.2.4. Caractérisation mécanique

IV.2.4.1. Test de dureté shore D

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

La figure. 30 montre l'effet du taux de charge et du traitement chimique sur la dureté des composites. D'après les résultats obtenus, on peut constater que la dureté des composites augmente au fur et à mesure que le taux de cellulose non traitée incorporée dans la matrice PVC augmente. En comparant la dureté des composites de formulations F10N, F20N et F30N à celle du PVC vierge, on peut conclure qu'il y a une augmentation de l'ordre de 1,56 ; 3,07 et 7,35% respectivement. L'incorporation de la CTAA dans le PVC a provoqué aussi une augmentation de la dureté (8,69% pour F30A). Ces résultats sont bien en accord avec ceux de **Md. Nazrul Islam et al** [31] qui ont enregistré une augmentation de la dureté de presque 21,2% pour le PP chargé de 25% en fibre de noix de

coco non traitée comparé au PP vierge et une augmentation de 29,5% lors de l'incorporation de 25% de fibres de noix de coco traitées par le sel O-hydroxybenzene diazonium dans la matrice PP. Ces chercheurs ont expliqué cette augmentation par une diminution dans la flexibilité et une augmentation de la rigidité des composites due à la nature rigide des fibres cellulosiques non traitées. L'augmentation de la dureté après traitement chimique est due à l'amélioration des interactions interfaciales entre le renfort et la matrice, meilleur dispersion de la cellulose dans la matrice et moins de vides. Mêmes explications ont été rapportées par **Maya Jacob John et al** [28] et **Md Rezaur Rahman et al** [62].

L'incorporation de la CTHSE à différents taux dans le PVC, nous a permis d'obtenir des composites plus souples, et ceci se traduit par une diminution de leur dureté où on enregistre une diminution de l'ordre de 17,46% pour F30H. Cette diminution peut être expliquée par le fait que l'huile de soja époxydée est l'un des plastifiants du PVC. **H. Djidjelli et al** [32] ont trouvé des résultats similaires avec les fibres de sisal traitées par l'anhydride maléique.

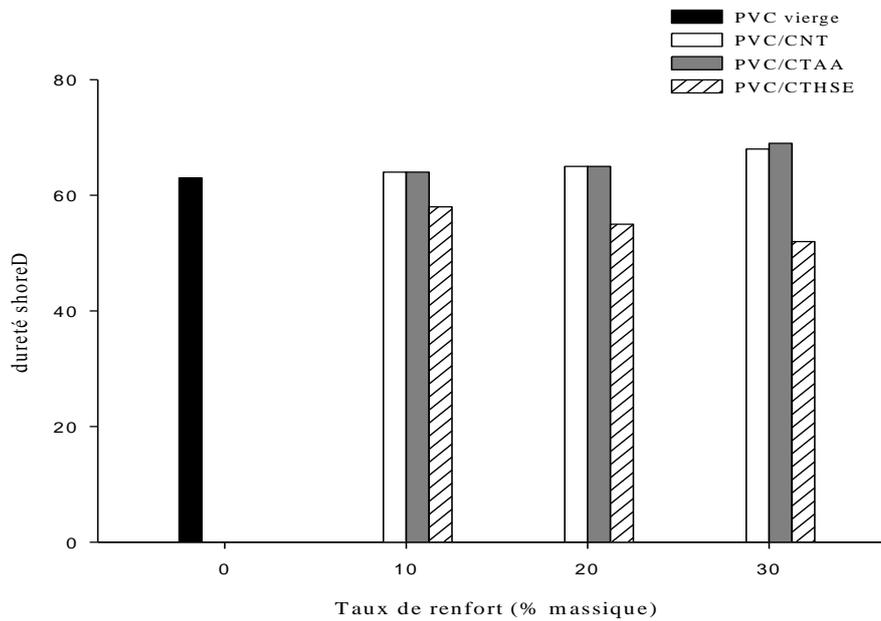


Figure. 30: Évolution de la dureté shore D des composites PVC/cellulose en fonction du taux de charge traitée et non traitée.

II.4.2. Test de traction

a. Contrainte à la rupture

La figure. 31 illustre l'évolution de la contrainte à la rupture des composites en fonction du taux de cellulose et du traitement chimique utilisé. La figure indique

clairement que la résistance à la traction des composites chargés de cellulose non traitée ou chimiquement traitée diminue graduellement avec l'augmentation du taux de charge ; on enregistre une diminution de 25 MPa pour la formulation F0 à 12,64 MPa pour la formulation F30N et cela est dû à l'augmentation de la surface de contact, d'où l'affaiblissement des interactions entre la matrice et le renfort. Ce résultat est confirmé par plusieurs travaux de recherche tel que celui de **Md Nazrul Islam et al** [31] qui ont enregistré une diminution de la contrainte à rupture de 27,5 MPa pour le PP vierge à 25 MPa pour les composites chargés de 25% en fibres de noix de coco. **H. Djidjelli et al** [32] ont enregistré une diminution de 27 MPa pour le PVC vierge à 10 MPa pour le PVC chargé de 30% en fibres de sisal.

Pour améliorer les propriétés mécaniques des composites on a fait appel aux traitements chimiques. Effectivement le traitement de la cellulose par l'huile de soja époxydée a permis l'augmentation de la contrainte à la rupture par rapport aux composites non traités. À titre d'exemple, pour la formulation F10H on enregistre une augmentation de 14,3% par rapport à F10N et cela est dû à l'amélioration des interactions entre la cellulose et la matrice et par conséquent un meilleur transfert de contrainte entre les deux phases. Des résultats semblables ont été trouvés par **P.A. Sreekumar et al** [39] ; ils ont enregistré une augmentation de la contrainte à la rupture de l'ordre de 36% pour le polyester chargé de 40% en fibres de sisal mercerisées par rapport aux composites non traités.

En ce qui concerne l'acétylation, ce traitement n'a pas affecté la contrainte à la rupture des composites pour les formulations F10A et F20A, mais pour la formulation F30A, on remarque que le traitement a un effet néfaste sur cette propriété, cela peut être attribué à la dégradation de la cellulose lors de l'acétylation [46,63]. Ce résultat est similaire à celui trouvé par **Livia Danyadi et al** [30] qui ont enregistré une diminution de la résistance à la traction des composites PP/farine de bois de 19 à 14,5 MPa après benzylation et ils ont attribué ce résultat aux faibles interactions entre la fibre et la matrice dues au degré de substitution élevé des groupements OH de cellulose par les groupements benzyliques, ce qui empêche la formation des liaisons hydrogènes. Dans ce même contexte **Zita Dominkovics et al** [41] ont expliqué la diminution de la résistance à la traction des composites après benzylation de la fibre par la diminution de la tension superficielle.

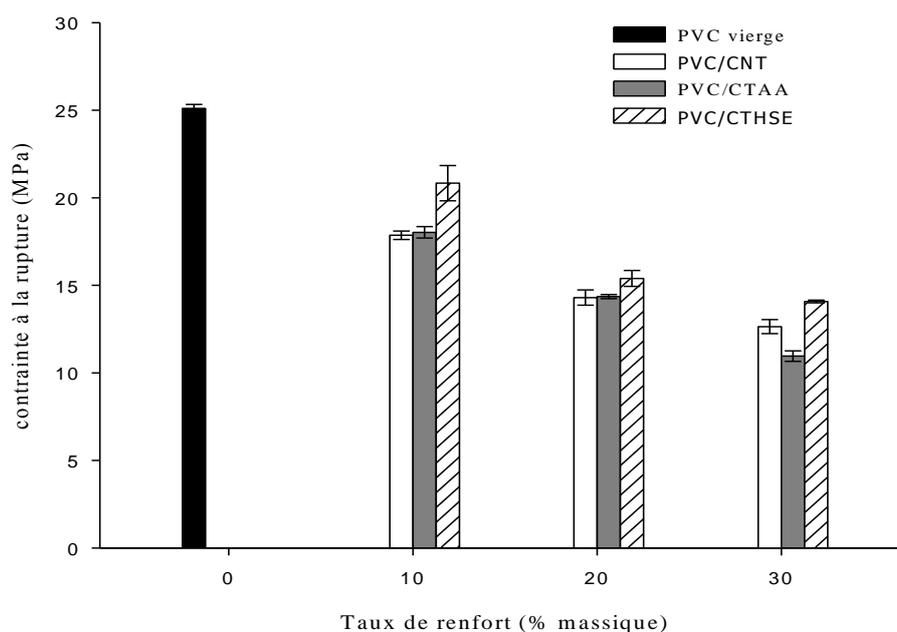


Figure. 31: Évolution de la contrainte à la rupture des composites PVC/cellulose en fonction du taux de charge traitée et non traitée.

b. Allongement à la rupture

L'effet du taux de charge et du traitement chimique sur l'allongement à la rupture des composites est illustré en figure.32. Cette figure indique que la teneur du renfort est un facteur principal affectant cette propriété.

L'allongement à la rupture des composites diminue au fur et à mesure que la teneur de la cellulose augmente, il passe de 180% pour la formulation F0 à 26,5% pour la formulation F30N et cela est dû à la mauvaise dispersion de la cellulose dans la matrice ce qui entraîne une réduction de l'adhésion interfaciale. Ce résultat est similaire à celui de **Yu-Tao Zheng et al** [38] qui ont enregistré une diminution de l'allongement à la rupture de 150% pour le PVC vierge à 3,5 % pour le PVC chargé de 25% en fibres de bagasse. Dans le même contexte **Danial Spasquini et al** [44] ont observé une diminution de l'allongement de 125% pour le PEBD vierge à 20% pour le PEBD chargé de 30% en cellulose.

Le traitement de la cellulose par l'huile de soja époxydée a apporté par rapport aux composites non traités, une large amélioration de l'allongement à la rupture. À titre d'exemple, pour la formulation F30, l'allongement à la rupture passe de 26,5 à 171%. Les composites PVC/CTHSE ont presque le même allongement que le PVC vierge pour toutes les formulations et cela peut être expliqué par la diminution de la rigidité des composites en présence de l'HSE qui joue le rôle d'un plastifiant.

Pour le traitement avec l'anhydride acétique, il a apporté une légère amélioration de cette propriété par rapport aux composites non traités qui peut être attribuée à l'amélioration de la dispersion de la cellulose dans le PVC comme montrée par l'analyse microscopique à balayage. Ces résultats sont en accord avec ceux de **Yu-Tao Zheng et al** [38] qui ont enregistré une augmentation de l'allongement à la rupture de 3,5% pour les composites à base de fibres de bagasse non traitées à 5,8% pour les composites traités par l'acide benzoïque.

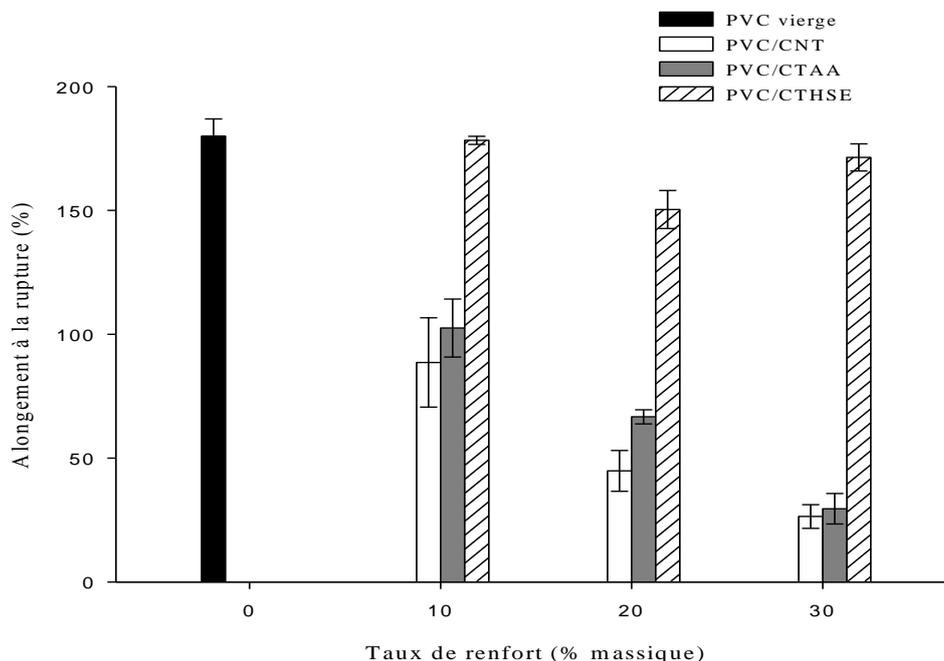


Figure. 32: Évolution de l'allongement à la rupture des composites PVC/cellulose en fonction du taux de charge traitée et non traitée.

c. Module d'Young

La figure.33 présente l'évolution du module d'Young en fonction du taux de cellulose modifiée et non modifiée. Les résultats montrent clairement que l'incorporation de la cellulose dans le PVC permet l'obtention des composites avec un module d'Young plus élevé ; l'augmentation du module est d'autant plus importante que l'accroissement du taux de charge, où on enregistre une élévation du module de 202 MPa pour la formulation F0 à 675 MPa pour la formulation F30N et cela peut être attribuée à l'augmentation de la rigidité des composites. Ces résultats sont en parfaite corrélation avec ceux de **Md. Nazrul Islam et al** [31] qui ont enregistré une augmentation du module d'Young de 0,8 GPa pour le PP vierge à 2,8 GPa pour le PP chargé de 20% en fibres de noix de coco non traitées. **Steven Spoljaric et al** [33] ont enregistré un passage du module d'Young de 1,01 à 1,31 GPa après introduction de 10% de la cellulose microcristalline dans la matrice PP.

En ce qui concerne l'effet de la modification chimique, l'incorporation de la cellulose traitée dans le PVC provoque une diminution du module d'Young par rapport aux composites non traités. Cette diminution est plus significative pour les composites PVC/CTHSE qui présentent des modules inférieurs à celui du PVC vierge. À titre d'exemple, pour la formulation F30H, on enregistre une diminution du module d'Young de 66% par rapport à F0 et une diminution de 90% par rapport à F30N. Comme c'est déjà expliqué pour les autres propriétés mécaniques, cette diminution est due à la souplesse apportée par l'HSE considérée comme un plastifiant du PVC. Pour le traitement par l'anhydride acétique, la diminution n'est pas très importante, elle est de l'ordre de 14% pour la formulation F30A par rapport à F30N. Des résultats semblables ont été obtenus par plusieurs chercheurs ; parmi les quels on peut citer **M. Kaci et al** [29] qui ont enregistré une diminution de l'ordre de 27% du module d'Young des composites PEBD/grignon d'olive après traitement par l'anhydride maléique, ils ont attribué cette diminution à l'augmentation de la ductilité. **E. Tranc et al** [36] ont enregistré une diminution de l'ordre de 21% du module des composites PEHD/fibre d'agave après estérification des fibres par un mélange d'acide octanoïque et d'anhydride acétique, ils ont expliqué cette diminution par le caractère malléable de l'interface fibre/matrice. Les résultats du travail de **S.M. Luz et al** [47] ont montré que l'acétylation de la cellulose provoque une diminution de l'ordre de 30% du module d'Young des composites PP/cellulose modifiée par rapport aux composites non traités.

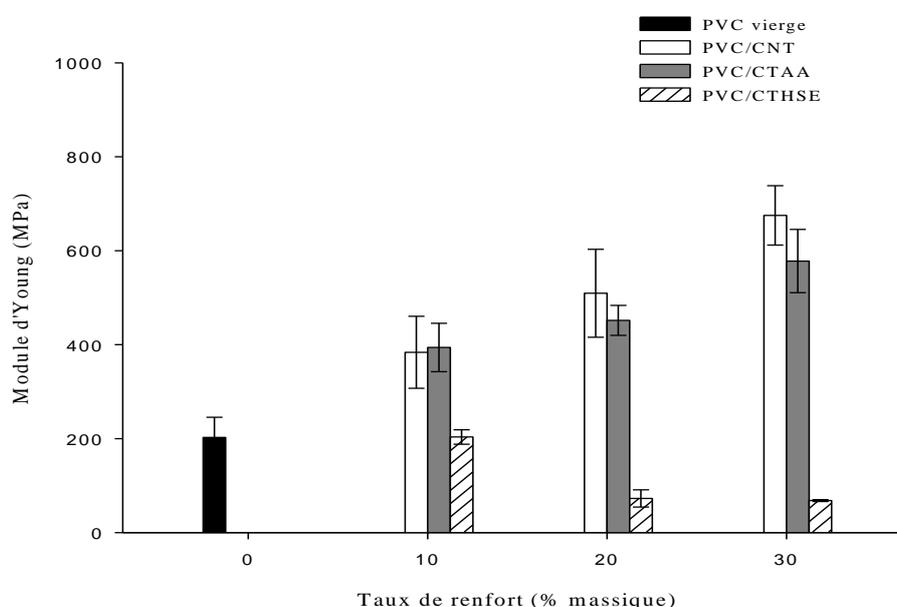


Figure. 33: Évolution du module d'Young des composites PVC/cellulose en fonction du taux de charge traitée et non traitée.

IV.2.5. Caractérisation thermique (Analyse thermogravimétrique)

L'étude de la stabilité thermique des matériaux est un paramètre très important pour le choix de leurs procédés de transformations et leurs usages. À cet effet, les matériaux composites élaborés ont été soumis à une analyse thermique (ATG/DTG). Cette analyse a pour but de déterminer l'effet de l'incorporation de la cellulose traitée et non traitée dans la matrice PVC sur les propriétés thermiques des composites.

IV.2.5.1. Analyse thermogravimétrique du PVC

La figure.34 illustre le comportement thermique du polychlorure de vinyle. Le thermogramme ATG a permis de déterminer la température de début de décomposition (T_d) de l'échantillon, cette température est égale à 237 °C. Comme le montrent les thermogrammes ATG/DTG, la décomposition du PVC se fait en deux étapes, la première étape commence de 237°C et se termine à 321,8°C avec une température maximale de dégradation au voisinage de 262°C correspondant à une vitesse de l'ordre de 15,5 %/min, durant cette étape on enregistre une perte de poids de 62,24 %, qui est attribuée à l'élimination des molécules de HCl menant à la formation des doubles liaisons le long des chaînes macromoléculaires du PVC, d'où l'obtention d'un nouveau polymère (le polyacétylène) stable thermiquement dans la gamme de température allant de 321,8 °C jusqu'à 387,5 °C.

La deuxième étape de dégradation se situe entre 387,5 et 475,6 °C, durant laquelle se dégrade le polyacétylène pour former un résidu constitué du noir du carbone stable au-delà de 475,6 °C et qui présente 18,23 % [65, 66].

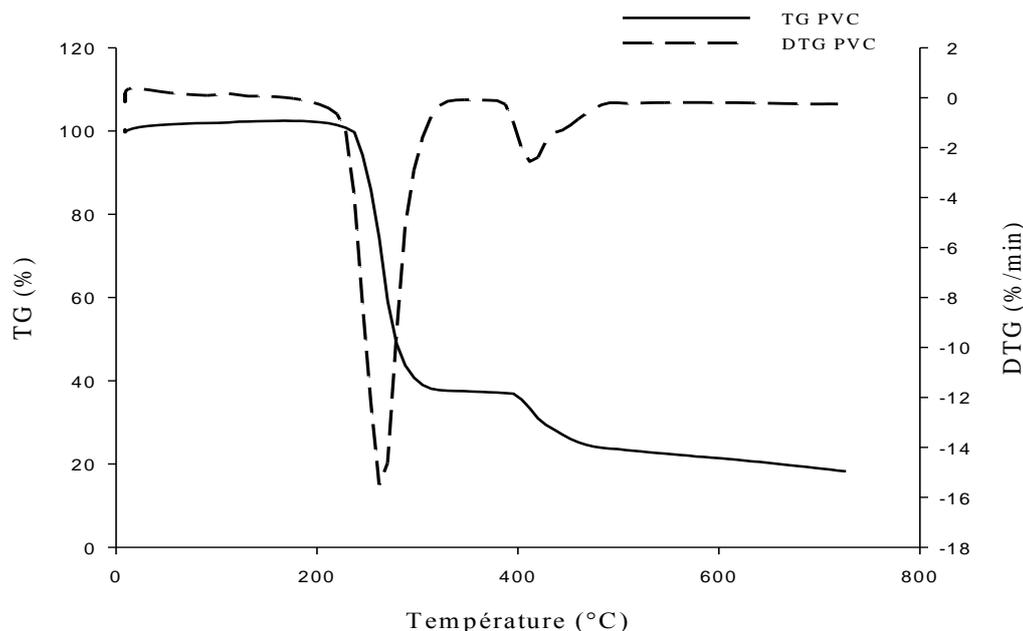


Figure.34 : Thermogrammes ATG et DTG du polychlorure de vinyle (PVC).

IV.2.5.2. Effet du taux de cellulose non traitée sur le comportement thermique des composites

Les figures.35 et 36 représentent les thermogrammes ATG et DTG des composites élaborés avec différents taux de cellulose non traitée. L'allure générale des thermogrammes est similaire à celui du PVC pour tous les échantillons.

L'incorporation de la cellulose dans la matrice PVC n'a pas trop influencé la température de début de décomposition, on enregistre une légère augmentation qui est d'autant plus grande que la teneur en charge augmente. Elle est estimée à 237 ; 238,9 ; 238,1 et 239,3°C pour les formulations F0, F10N, F20N et F30N respectivement. Cette augmentation est due à la stabilité thermique plus élevée de la cellulose par rapport au PVC. Les thermogrammes DTG montrent clairement que la température de dégradation maximale des composites est supérieure à celle du PVC et la dégradation s'effectue avec une vitesse plus faible. Le taux de cellulose n'affecte pas la température à la vitesse maximale de dégradation des composites, elle est de l'ordre de 262 °C pour F0 et de 280 °C pour toutes les autres formulations, par contre la vitesse de dégradation diminue au fur et à mesure que le taux de charge augmente, on enregistre des vitesses de l'ordre de 15,5 ; 12,64 ; 11,37 et 10,67 %/min pour les formulations F0, F10N, F20N, F30N respectivement.

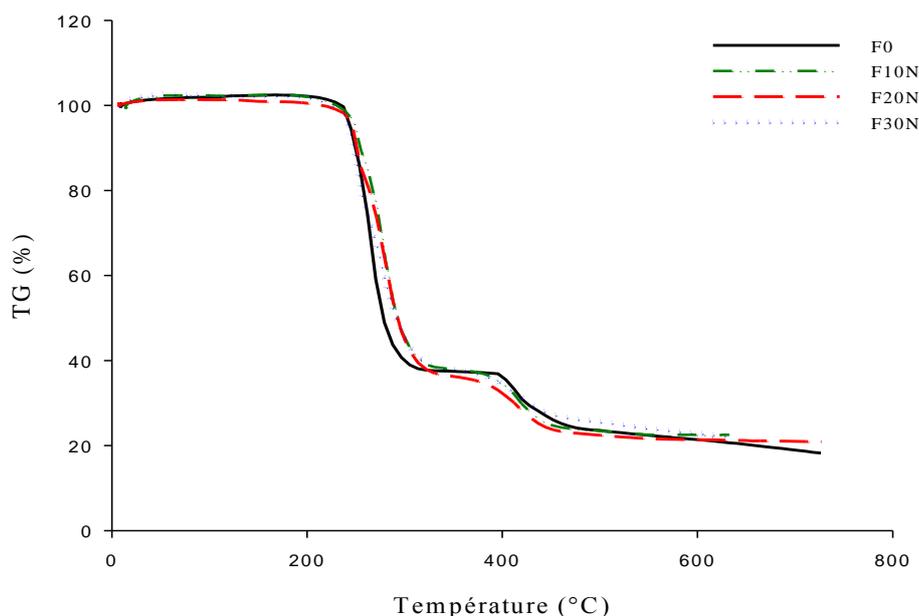


Figure. 35 : Thermogrammes ATG des composites PVC/CNT à différents taux de charge.

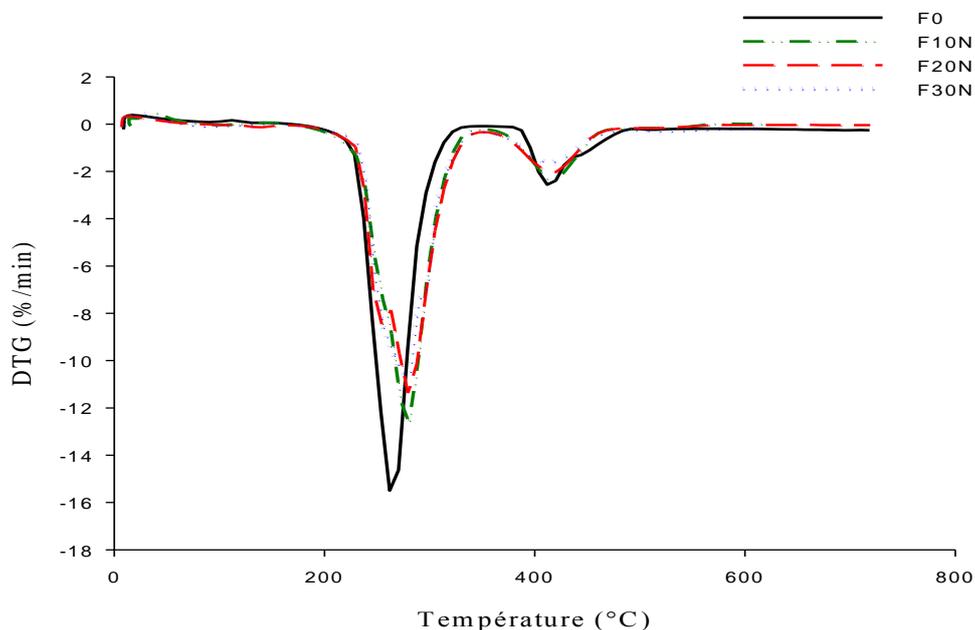


Figure.36: Thermogrammes DTG des composites PVC/CNT à différents taux de charge.

IV.2.5.3. Effet du traitement chimique de la cellulose sur le comportement thermique des composites PVC/cellulose

L'effet des différents traitements chimiques sur le comportement thermique des composites élaborés est représenté sur les figures (37 et 38). D'après les thermogrammes ATG, on peut constater que les températures de début de décomposition des composites F20N et F20H sont presque identiques à celle du PVC vierge, par contre pour la

formulation F20A, on constate une légère diminution (de 238,1 °C pour F20N à 234,5 °C pour F20A).

En ce qui concerne les composites PVC/CTHSE, leur stabilité thermique est améliorée par rapport aux composites non traités, et cela est dû à la présence des chaînes hydrocarbures de HSE qui nécessite plus d'énergie pour les rompre [67]. Ces résultats sont bien en accord avec ceux de **S.M.B. Nachtigall** [68] et ceux de **P.V. Joseph** [59] qui ont enregistré une amélioration de la stabilité thermique des composites PP/fibre de sisal en utilisant le PP-g-MA comme agent compatibilisant.

Les thermogrammes DTG nous permettent de noter les différentes températures ainsi que les vitesses maximales de dégradation des composites (voir le tableau.18). En analysant les pics représentés sur les thermogrammes, on peut observer leur déplacement vers les plus hautes températures. En effet, la vitesse de perte de masse maximale enregistrée pour la formulation F20H est de l'ordre de 10,94 %/min correspondant à une température maximale de 284,1 °C. Ces résultats confirment la stabilité thermique des composites à base de la cellulose traitée par l'HSE par rapport au composites non traités qui présentent une vitesse de dégradation maximale de l'ordre de 11,37 %/min correspondant à une température maximale de 279,6°C. Pour les composites F20A, ils sont moins stables que les composites F20N, leur vitesse de dégradation maximale est plus importante (13,56%/min) et elle correspond à une température maximale plus faible (271,9 °C). Ces résultats sont en accord avec ceux de **Jue Lu et al** [34] qui ont enregistré une diminution de la stabilité thermique des composites époxy/cellulose après traitement de la cellulose par les titanates. Même tendance est obtenue par **J.R. Araùjo et al** [69] qui ont enregistré une diminution de la stabilité thermique des composites PEHD/fibre de curaua compatibilisés par le PE-g-MA comparé aux composites non compatibilisés. La perte de stabilité est attribuée à l'augmentation de la compatibilité entre la cellulose et la matrice qui donne naissance à des interactions interfaciales améliorées, Ces interactions favorisent le processus de dégradation des composites, c'est à dire la dégradation d'un composant accélère la dégradation de l'autre composant.

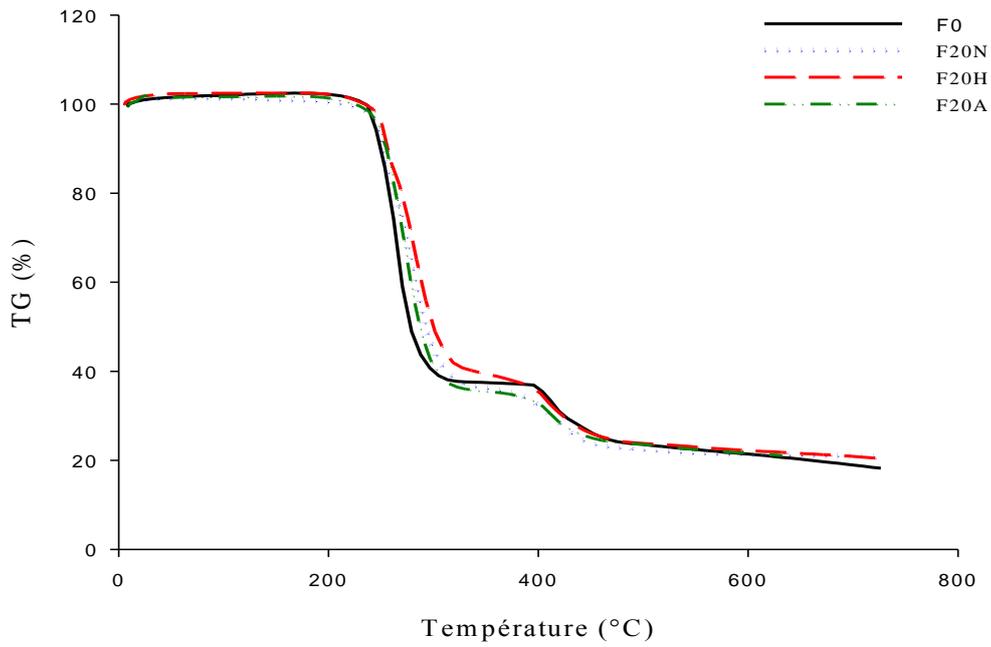


Figure.37: Thermogrammes ATG des composites PVC/cellulose traitée et non traitée à différents taux de charge.

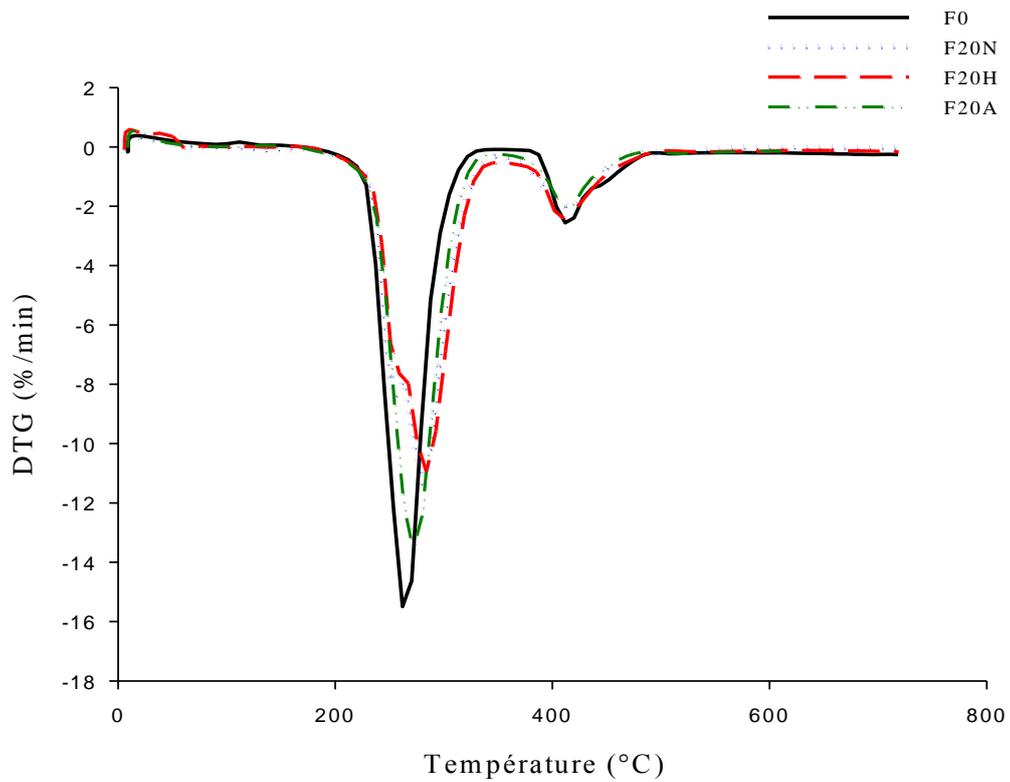


Figure.38 : Thermogrammes DTG des composites PVC/cellulose traitée et non traitée à différents taux de charge.

Tableau.18 : Comportements thermiques des composites

Echantillon	Température de début de décomposition (°C)	Température à vitesse maximale de dégradation (°C)	vitesse maximale de dégradation (%/min)	Taux de résidu (%)
F0	237	262	15,49	18,23
F10N	238,9	280,5	12,64	22,56
F20N	238,1	279,6	11,37	20,86
F30N	239,3	281	10,67	22,19
F20H	238,3	284,1	10,94	20,36
F20A	234,5	271,9	13,56	21,08

IV.2.6. Caractérisation diélectrique

IV.2.6.1. Test de permittivité

La figure.39 illustre les résultats trouvés lors du test de permittivité réalisé sur les différents échantillons. Cette figure montre que la permittivité augmente légèrement avec l'augmentation du taux de cellulose non traitée de 3,76 pour le PVC vierge à 4,19 pour la formulation F30N. **Navin Chand et al** [70] ont expliqué cette augmentation par la présence d'eau et des impuretés. **S. Shinoj et al** [60] ont observé une augmentation de la permittivité du PEBD de 3 à 4,5 après l'incorporation de 30% en masse de fibre de palme, et ils ont expliqué cet accroissement par l'augmentation du moment dipolaire des composites due aux groupements hydroxyles polaires des fibres cellulosiques.

L'introduction de la cellulose traitée par l'huile de soja époxydée dans la matrice PVC a provoqué une augmentation importante de la permittivité par rapport à la cellulose non traitée. À titre d'exemple pour la formulation F30H, on enregistre une augmentation de l'ordre de 30% par rapport à F30N et une augmentation de l'ordre de 36% par rapport à F0 et cela est dû à l'huile de soja époxydée, l'un des plastifiants du PVC. **S. Ramesh et al** [71] ont étudié l'effet des plastifiants sur les propriétés diélectriques d'un mélange constitué du PVC et de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) ; ils ont constaté que plus le taux de plastifiants dans le mélange est élevé, plus les propriétés diélectriques (permittivité et facteur des pertes diélectriques) augmentent.

En ce qui concerne le traitement de la cellulose par l'anhydride acétique, ce dernier a permis la diminution de la permittivité des composites de 3,76 pour F0 à 3,6 pour F30A. Une tendance semblable a été observée par **S. Shinoj et al** [60] en cas des composites PEBD/fibre de palme où le traitement alcalin a diminué la permittivité de 4,5 à 4,3 ; ils ont

expliqué cette tendance par la réduction de la capacité d'absorption d'eau des fibres par la diminution de leur caractère hydrophile menant à l'abaissement de la polarité.

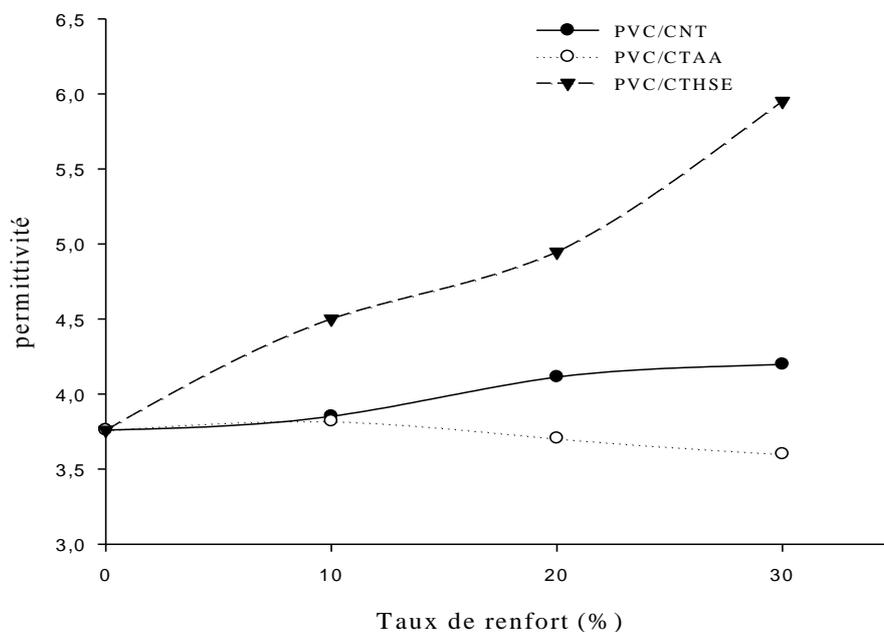


Figure.39 : Évolution de la permittivité en fonction du taux de charge.

➤ Pertes diélectriques

La figure.40 présente l'évolution des pertes diélectriques des composites en fonction du taux de cellulose traitée et non traitée. Cette figure montre que l'incorporation de la cellulose non traitée dans la matrice PVC n'a pas d'influence sur les pertes diélectrique, par contre les deux traitements chimiques de la cellulose ont apporté des changements à cette propriété.

Le traitement par l'huile de soja époxydée a provoqué une augmentation des pertes diélectriques de l'ordre de 42,3% pour la formulation F30H comparé au PVC non chargé.

Le traitement par l'anhydride acétique a amélioré les propriétés diélectriques des composites, comme c'est déjà vu pour la permittivité, les pertes diélectriques ont aussi tendance à diminuer, où on enregistre une diminution de l'ordre de 37,3% pour la formulation F30A comparé à F0. Ces résultats sont bien en accord avec ceux de **Magda G. El-Meligy et al** [52] qui ont enregistré une réduction de l'ordre de 18,75% pour les composites polyuréthane/fibre de banane traitée par l'anhydride maléique comparé aux composites non traités ; ils ont conféré cette diminution à l'augmentation de la compatibilité entre le renfort et la matrice ce qui provoque une diminution des porteurs de charges (électron, ions...) d'où la diminution de la conductivité des composites.

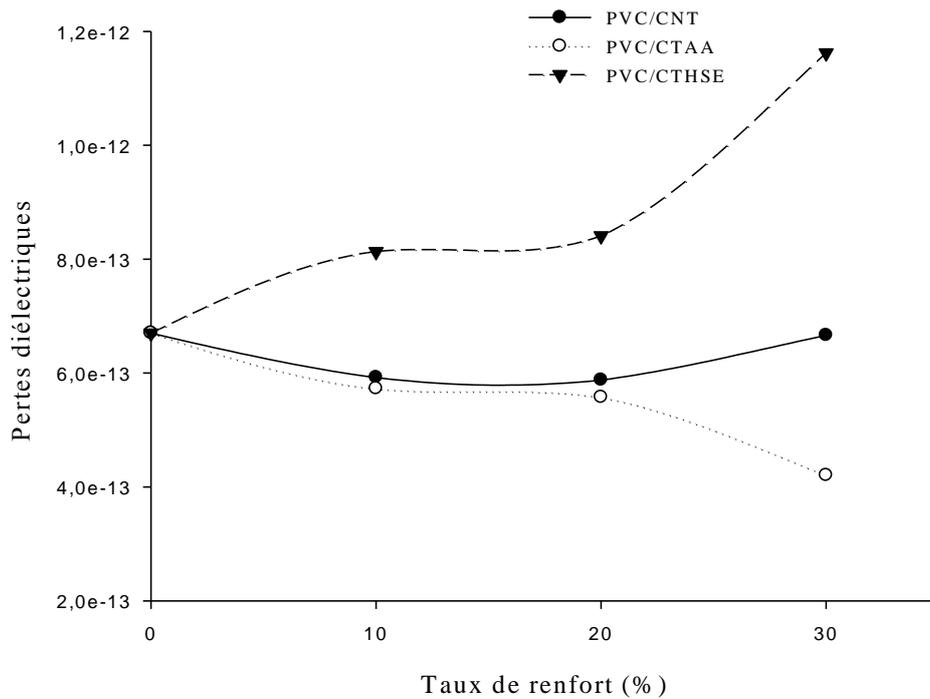


Figure.40 : Évolution des pertes diélectriques en fonction du taux de charge.

IV.2.6.2. Test de claquage

Les résultats du test de claquage sont présentés sur la figure.41. D'après cette figure on remarque que la rigidité diélectrique des composites diminue avec l'augmentation du taux de cellulose traitée ou non traitée. On enregistre des diminutions de l'ordre de 29,35 ; 33,8 et 22,8% pour les formulations F30N, F30A et F30H respectivement par rapport à F0. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par **K. Murali Mohan Rao et al** [72] lors de leur étude faite sur les composites à base du polyester renforcé par différents types de fibres naturelles. Ils ont enregistré des diminutions de l'ordre de 31, 70 et 19% pour les composites renforcés par les fibres de sisal, banane et fibres de bambou respectivement comparé au polyester non chargé.

La diminution de la rigidité diélectrique des composites à base de la cellulose non traitée et traitée par l'huile de soja époxydée est due à leurs pertes d'isolations. Mais en ce qui concerne les composites PVC/CTAA, cette diminution peut être attribuée aux défauts d'épaisseur provenant de l'acétylation, vu que le test de claquage est un test fortement lié à l'épaisseur du matériau ainsi que son état de surface. **Behbood Mohebbi et al** [43] ont mené une étude sur les défauts d'épaisseur les composites à base des fibres acétylées, et ils

ont conclu que l'acétylation est responsable de ces défauts surtout à des taux de greffage élevés, ce qui provoque une diminution des propriétés des composites.

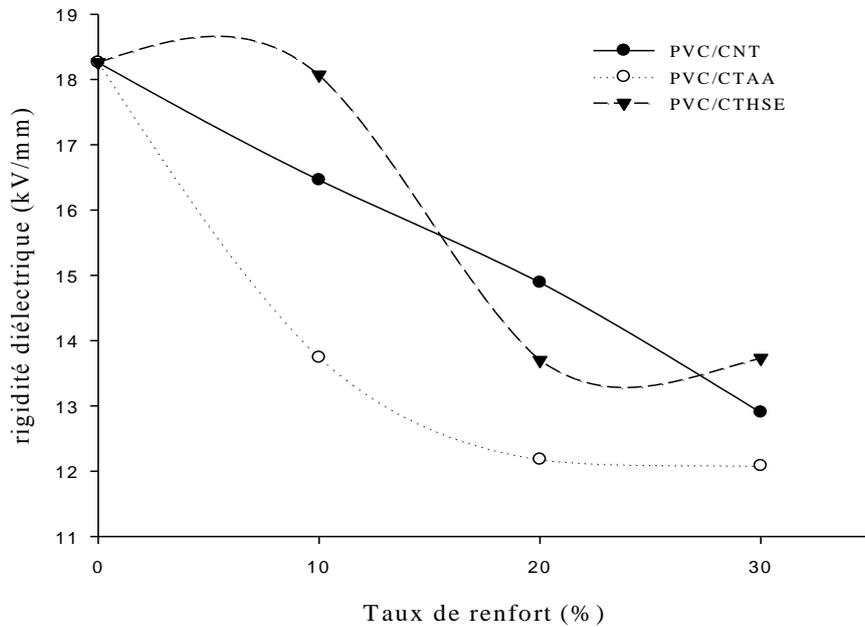


Figure.41 : Évolution de la rigidité diélectrique en fonction du taux de charge.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION

Ce travail a pour but d'étudier l'effet du traitement chimique de la cellulose sur les propriétés physiques, morphologiques, mécaniques, thermiques et diélectriques des composites PVC/cellulose.

Le traitement chimique de la cellulose a été effectué par deux agents différents : l'anhydride acétique (AA) et l'huile de soja époxydée (HSE). Ces traitements permettent l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PVC hydrophobe et la cellulose fortement hydrophile. Des composites PVC/cellulose traitée et non traitée ont été élaborés et caractérisés par différentes méthodes ; les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les deux réactions chimiques qui ont eu lieu lors de la modification de la cellulose ont été confirmées par l'analyse IRTF.
- Les deux traitements chimiques ont provoqué une diminution du taux de cristallinité de la cellulose, cette diminution est plus remarquable pour la cellulose acétylée.
- Amélioration de la stabilité thermique de la cellulose après traitements chimiques.
- Le traitement par l'HSE n'a pas d'influence sur la densité des composites tandis que le traitement par l'AA a apporté une certaine légèreté.
- Diminution du taux d'absorption d'eau des matériaux composites traités.
- Augmentation du taux de cristallinité des composites avec l'accroissement du taux de charge traitée et non traitée.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) montre que les deux traitements ont amélioré la dispersion de la cellulose dans la matrice PVC, ainsi que l'adhésion interfaciale.
- L'incorporation de la cellulose non traitée et traitée par l'AA dans la matrice PVC provoque une augmentation de la dureté shore D, alors que la cellulose traitée par l'HSE a provoqué une diminution de cette propriété.
- La contrainte à la rupture du PVC diminue avec l'incorporation de la cellulose non traitée ; le traitement par l'HSE améliore cette propriété contrairement au traitement par l'AA qui n'a aucun effet.
- L'incorporation de la cellulose non traitée dans la matrice PVC a provoqué une large diminution de l'allongement à la rupture et les deux traitements ont amélioré

cette propriété avec un pourcentage beaucoup plus élevé pour le traitement par l'HSE.

- Le module d'Young des composites PVC/CNT et les composites PVC/CTAA augmente avec l'accroissement du taux du renfort, par contre le module des composites PVC/CTHSE a subi une grande diminution qui s'accroît avec l'augmentation du taux de charge.
- La stabilité thermique des composites augmente avec l'augmentation du taux de la cellulose traitée et non traitée.
- Le traitement par l'HSE a amélioré la stabilité thermique des composites par contre le traitement par l'AA a provoqué une diminution de la stabilité par rapport à la cellulose non traitée.
- Les propriétés diélectriques (permittivité et pertes diélectriques) sont améliorées par l'incorporation de la cellulose traitée par l'AA dans le PVC, alors que la cellulose non traitée et la cellulose traitée par l'HSE ont un effet négatif sur ces propriétés.
- Les matériaux composites élaborés présentent une rigidité diélectrique inférieure à celle du PVC non chargé.

PERSPECTIVES

PERSPECTIVES

Il est à signaler que l'étude de l'effet du traitement chimique de la cellulose sur les propriétés physico-mécaniques des composites PVC/cellulose est de nature à compléter et à mieux développer par :

- détermination des propriétés viscoélastiques.
- étude des interactions entre la matrice et la charge modifiée et brute par l'analyse calorimétrique différentielle.
- Etude du vieillissement des composites.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Seyni, « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradables produits par Co-broyage », Thèse doctorat, Université de Toulouse (2008).
- [2] F. Michaud, « rhéologie de panneaux composites Bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : Aptitude au post formage », Thèse doctorat, Université Laval, Québec (décembre 2003).
- [3] S. Değeratu, N. G. Bizdoaca, A. Petrisor, V. Değeratu, « considérations sur le dimensionnement des plaques composites stratifiées à matrice polymère », 6^{ème} international conference on electromechanical and power systems, Université de Craiova, Roumanie (Octobre 4-6, 2007).
- [4] V. Placet, « Influence de traitements hygrothermiques sur les propriétés mécaniques de composites à fibres végétales », Manuscrit auteur publié dans JNC 16, Toulouse : France (2009).
- [5] D. M. Panaitescu, M. Iorga, Z. Vuluga, D. Donescu, M. Dan, S. Serban, D. Florea « l'effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et de matières plastiques », revue roumaine de chimie, 2007, 52(4), 409–414.
- [6] Marais S, Gouanvé F, Bonnesoeur A, Grenet J, Poncin-Epaillard F, Morvan C, Métayer M « Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties », Composites Part A, 36, Issue 7, 2005, p.975-986.
- [7] J.L. Pariente, P. Conort, « Histoire des Matériaux ou de l'âge de pierre aux matières plastiques », 2005.
- [8] H. Djidjelli, M. Kaci, J.J. Martinez-Vega, D. Benachour, « Effects of hydrothermal ageing on the thermal behaviour of poly(vinyl chloride) filled with wood flour », Polymer International 53:1760–1765 (2004).
- [9] A. Ashori, « Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries! », Bioresource, Technology. 99 (2008) 4661–4667.
- [10] C. Schwarzingler, M. Leidl, R. Putz, « Analysis of wood polymer composites by two-stage pyrolysis–GC/MS », Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 83 (2008) 213–219.
- [11] K.G. Satyanarayana, G.G.C. Arizaga, F. Wypych, « Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers–An overview », Progress in Polymer Science 34 (2009) 982–1021.
- [12] E.H. Babacar LY, « Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose », Thèse doctorat (Janvier 2008), Institut National Polytechnique de Grenoble (France).
- [13] L. Berreur, B. Maillard, S. Nöspenger, « L'industrie française des matériaux composites », Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, France (2002).

- [14] Renard J, « Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère », collection Lavoisier, Paris (2005).
- [15] A. REMY, « Développement des composites polymères dans le domaine du BTP et de l'urbanisme », Colloque composites Polymères, Solvin France (Octobre 2008).
- [16] D. Ausseur, « Poly (chlorure de vinyle), Techniques d'ingénieur. A 3325a, 1977.
- [17] M. Carrega et Coll, « Matériaux polymère », 2^{ème} édition. DUNOD, Paris (2007).
- [18] J.P. Mercier, E. Marchal, « Traité des matériaux, chimie des polymères, synthèse, réaction, dégradation », 1993.
- [19] L. Carette, « Stabilisants », Techniques d'ingénieur. A 3232.
- [20] C.A.R.M.A, « Glossaire des matériaux composites renforcés de fibres d'origine renouvelable », décembre 2006.
- [21] M. Krouit, « Vers de nouveaux films photobactéricides élaborés à partir de cellulose et de porphyrines », Thèse doctorat, université de limoges (septembre 2006).
- [22] M. Jebrane, « fonctionnalisation chimique du bois par transestérification des esters d'énol », Thèse doctorat, université bordeaux (septembre 2009).
- [23] A. Bessadok, S. Marais, F. Gouanve, L. Colasse, I. Zimmerlin, S. Roudesli, M. Métayer, « Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibres on water-sorption properties », *Composites Science and Technology* 67 (2007) 685–697.
- [24] V. Tserki, N.E. Zafeiropoulos, F. Simon, C. Panayiotou, « A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres », *Composites: Part A* 36 (2005) 1110–1118.
- [25] P. Threepopnatkul, N. Kaerkittha, N. Athipongarporn, « Effect of surface treatment on performance of pineapple leaf fiber–polycarbonate composites », *Composites: Part B* 40 (2009) 628–632.
- [26] A.M. Mohd Edeerozey, Hazizan Md Akli, A.B. Azhar, M.I. Zainal Ariffin, « Chemical modification of kenaf fibers », *Materials Letters* 61 (2007) 2023-2025.
- [27] L.M. Matuana, R.T. Woodhams, J.J. Balatinecz, C.B. Park, « Influence of interfacial interactions on the properties of PVC/cellulosic fiber composites », *Polymer composites*, 1998, vol. 19, No. 4.
- [28] M.J. John, B. Francis, K.T. Varughese, S. Thomas, « Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites », *Composites: Part A* 39 (2008) 352–363.
- [29] M. Kaci, H. Djidjelli, A. Boukerrou, L. Zaidi, « Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites », *eXPRESS Polymer Letters* Vol. 1, No7 (2007) 467-473.

- [30] L. Dányádi, J. Móczó, B. Pukánszky, « Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites », *Composites: Part A* 41 (2010) 199–206.
- [31] Md. N. Islam, Md. R. Rahman, Md. M. Haque, Md. M. Huque, « Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites », *Composites: Part A* 41 (2010) 192–198.
- [32] H. Djidjelli, A. Boukerrou, R. Founas, A. Rabouhi, M. Kaci, J. Farenc, Juan-Jorge Martinez-Vega, D. Benachour, « Preparation and Characterization of Poly(vinyl chloride)/Virgin and Treated Sisal Fiber Composites », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 3630-3636 (2007).
- [33] S. Spoljaric, A. Genovese, R. A. Shanks, « Polypropylene–microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties », *Composites: Part A* 40 (2009) 791–799.
- [34] J. Lu, P. Askeland, L. T. Drzal, « Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications », *Polymer* 49 (2008) 1285-1296.
- [35] F. Corrales, F. Vilaseca, M. Llop, J. Gironès, J.A. Méndez, P. Mutjè, « Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites », *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 730–735.
- [36] E. Tronc, C.A. Hernandez-Escobar, R. Ibarra-Gomez b, A. Estrada-Monje, J. Navarrete-Bolanos, E.A. Zaragoza-Contreras, « Blue agave fiber esterification for the reinforcement of thermoplastic composites », *Carbohydrate Polymers* 67 (2007) 245–255.
- [37] Viviana P. Cyras, Commisso Ma. Soledad, Vazquez Analia, « Biocomposites based on renewable resource: Acetylated and non acetylated cellulose cardboard coated with polyhydroxybutyrate », *Polymer* 50 (2009) 6274–6280.
- [38] Y.T. Zheng, D. R. Cao, D.S. Wang, J.J Chen, « Study on the interface modification of bagasse fibre and the mechanical properties of its composite with PVC », *Composites: Part A* 38 (2007) 20–25.
- [39] P.A. Sreekumar, S.P. Thomas, J. M. Saiter, K. Joseph, G. Unnikrishnan, S. Thomas , « Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding », *Composites: Part A* 40 (2009) 1777–1784.
- [40] H.D. Rozman, M.J. Saad, Z.A. Mohd Ishak, « Flexural and impact properties of oil palm empty fruit bunch (EFB)–polypropylene composites-the effect of maleic anhydride chemical modification of EFB », *Polymer Testing* 22 (2003) 335–341.
- [41] Z. Dominkovics, L. Danyadi, B. Pkanszky, « Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites », *Composites: Part A* 38 (2007) 1893–1901.

- [42] D. Pasquini, M. N. Belgacem, A. Gandini, A. Aprigio da Silva Curvelo, « Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements », *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (2006) 79–83.
- [43] B. Mohebby, M. Gorbani-Kokandeh, Mojtaba Soltani, « Springback in acetylated wood based composites », *Construction and Building Materials* 23 (2009) 3103–3106.
- [44] D. Pasquini, E. de Morais Teixeira, A. Aprigio da Silva Curvelo, M. N. Belgacem, A. Dufresne, « Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites », *Composites Science and Technology* 68 (2008) 193–201.
- [45] C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, L. Martin, I. Mondragon , « Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties », *Composites Science and Technology* 68 (2008) 3358–3364.
- [46] A. R. Bertoti, S. Luporini, M.C. Azevedo Esperidiao, « Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers », *Carbohydrate Polymers* 77 (2009) 20–24.
- [47] S.M. Luz, J. Del Tio, G.J.M. Rocha, A.R. Goncalves, A.P. Del'Arco Jr, « Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties », *Composites: Part A* 39 (2008) 1362–1369.
- [48] Md. Rezaur Rahman, Md. Monimul Huque, Md. Nazrul Islam, Mahbub Hasan, « Mechanical properties of polypropylene composites reinforced with chemically treated abaca », *Composites: Part A* 40 (2009) 511–517.
- [49] Z.Liu, S. Z. Erhan, D.E. Akin, F. E. Barton, « “green” composites from renewable resources: preparation of epoxidized soybean oil and flax fiber composites », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006, 54, 2134-2137.
- [50] J. Zhua, K. Chandrashekharaa, V. Flanigana, S. Kapila, « Manufacturing and mechanical properties of soy-based composites using pultrusion », *Composites: Part A* 35 (2004) 95–101.
- [51] G. R. Filho, D. S. Monteiro, C. D. Silva Meireles, R. M. N. de Assuncao, D. A. Cerqueira, H. S. Barud, S.J.L. Ribeiro, Y. Messadeq, « Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper », *Carbohydrate Polymers* 73 (2008) 74–82.
- [52] M.G. El-Meligy, S. H. Mohamed, R. M. Mahani, « Study mechanical, swelling and dielectric properties of prehydrolysed banana fiber-Waste polyurethane foam composites », *Carbohydrate Polymers* 80 (2010) 366–372.
- [53] S. Berlioz, « Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites », Thèse doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (France), 2008.

- [54] F. Rouessac, A. Roussac, « Analyse chimique Méthode et technique, Instrumentales Modernes », Préface de Guy Ourisson 2^{ème} Edition. Masson Paris Milan Barcelone (1995).
- [55] W. Zhang, X. Zhang, M. Liang, C. Lu, « Mechanochemical preparation of surface-acetylated cellulose powder to enhance mechanical properties of cellulose-filler-reinforced NR vulcanizates », *Composites Science and Technology* 68 (2008) 2479–2484.
- [56] C. Bueno-Ferrer, M.C. Garrigós, A. Jiménez, « Characterization and thermal stability of poly (vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging », *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 2207-2212.
- [57] Fabio C. Ferreira, Antonio A. S. Curvelo, Luiz H. C. Mattoso, « Preparation and Characterization of Benzylated Sisal Fibers », *Polymer Science*, Vol. 89, 2957–2965 (2003).
- [58] G. R. Filho, R. M.N. de Assuncao, J. G. Vieira, C. D. S. Meireles, D. A. Cerqueira, H. D. S. Barud, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, « Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties », *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 205-210.
- [59] P.V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, C.K.S. Pillai, V.S. Prasad, G. Groeninckx, Mariana Sarkissova, «The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites », *Composites: Part A* 34 (2003) 253–266.
- [60] S. Shinoj, R.Visvanathan, S.Panigrahi, « Towards industrial utilization of oil palm fibre: Physical and dielectric characterization of linear low density polyethylene composites and comparison with other fibre sources », *Biosystems Engineering* 106 (2010) 378-388.
- [61] Andrzej K. Bledzki, Omar Faruk, « Injection moulded microcellular wood fibre–polypropylene composites », *Composites: Part A* 37 (2006) 1358–1367.
- [62] Md. Rezaur Rahman, Md. Monimul Huque, Md. Nazrul Islam, Mahbub Hasan, «Improvement of physico-mechanical properties of jute fiber reinforced polypropylene composites by post-treatment », *Composites: Part A* 39 (2008) 1739–1747.
- [63] S. Shekhar, V. Prasad, S.V. Subramanyam, « Transport properties of conducting amorphous carbon–poly(vinyl chloride) composite », *Carbon* 44 (2006) 334–340.
- [64] G. Gardea-Hernandez, R. Ibarra-Gomez, S.G. Flores-Gallardo, C.A. Hernandez-Escobar, P. Pérez-Romo, E.A. Zaragoza-Contreras, « Fast wood fiber esterification. I. Reaction with oxalic acid and cetyl alcohol », *Carbohydrate Polymers* 71 (2008) 1-8.
- [65] M.N. R. Nair, G. V. Thomas, M.R.G. Nair, « Thermogravimetric analysis of PVC/ELNR blends », *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 189-196.
- [66] T. Karayildirim, J. Yanik, M. Yuksel, M. Saglam, C. Vasile, H. Bockhorn, « The effect of some fillers on PVC degradation », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. *Pyrolysis* 75 (2006) 112–119.

- [67] C. Fu, B. Zhang, C. Ruan, C. Hu, Y. Fu, Y. Wang, « Improved hydrolytic stability of poly(DL-lactide) with epoxidized soybean oil », *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 485-490.
- [68] S.M.B. Nachtigall, G.S. Cerveira, S.M.L. Rosa, « New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites », *Polymer Testing* 26 (2007) 619-628.
- [69] J.R. Araújo, W.R. Waldman, M.A. De Paoli, « Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect », *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 1770–1775.
- [70] N. Chand, D. Jain, « Effect of sisal fibre orientation on electrical properties of sisal fibre reinforced epoxy composites », *Composites: Part A* 36 (2005) 594–602.
- [71] S. Ramesh, A.H. Yahaya, A.K. Arof, « Dielectric behaviour of PVC-based polymer electrolytes », *Solid State Ionics* 152– 153 (2002) 291– 294.
- [72] K. Murali Mohan Rao, K. Mohana Rao, A.V. Ratna Prasad, « Fabrication and testing of natural fibre composites: Vakka, sisal, bamboo and banana », *Materials and Design* 31 (2010) 508–513.

ANNEXES

❖ Résultats d'analyse thermique (ATG-DTG) de la cellulose

CNT			CTAA			CTHSE		
T (°C)	TG (%)	DTG (%/min)	T (°C)	TG (%)	DTG (%/min)	T (°C)	TG (%)	DTG (%/min)
7,4	99,59		8	99,352		3,7	99,673	
7,4	99,348	-0,0326	8	99,676	-0,1064	3,7	99,627	-0,0616
7,4	100,745	-0,3138	8	99,137	-0,0961	3,7	99,627	-0,0465
7,4	99,05	-0,4105	8	9,91E+01	-2,00E-03	3,7	99,58	-0,0133
7,6	98,975	-0,1095	8,5	99,137	0,0958	3,8	99,58	0,1023
7,6	98,826	0,0897	9,5	99,298	0,1869	4,2	99,72	0,3099
8	99,069	0,4034	11,3	99,46	0,2581	6,1	100,093	0,4433
10,3	99,553	0,5725	14,7	99,73	0,2891	10,3	100,514	0,4272
15	100,093	0,4801	19,7	100	0,2589	17,1	100,84	0,2948
22,5	100,41	0,1615	26,8	100,162	0,1525	26,5	101,027	0,0797
32,5	100,373	-0,28	36,1	100	2,90E-03	37,7	100,98	-0,1604
44,2	99,907	-0,6132	46,6	100,162	-0,1087	49,7	100,747	-0,328
56,4	99,273	-0,6646	57,7	100	-0,1178	61,9	100,42	-0,3714
68,9	98,733	-0,4981	69,8	99,946	-0,0597	74,1	100,093	-0,305
81,4	98,454	-0,2576	81,9	99,946	-0,0312	85,7	99,86	-0,1889
92,6	98,342	-0,0542	93,2	99,892	-0,0645	96,4	99,767	-0,078
103,4	98,361	0,0677	104	99,838	-0,1112	106,8	9,98E+01	8,20E-03
113,8	98,472	0,1279	114,4	99,73	-0,0902	116,6	99,813	0,0585
123,5	98,603	0,1415	124	99,676	-0,0206	125,8	99,86	0,0856
132,6	98,696	0,1473	133,4	99,676	0,0305	134,8	99,953	0,0985
141,8	98,808	0,1465	142,7	99,73	0,0566	144	100,047	0,1011
150,8	98,938	0,1504	151,8	99,784	0,057	153,1	100,093	0,0957
159,6	99,087	0,1525	160,6	99,838	0,0364	161,9	100,187	0,0948
168,5	99,18	0,1355	169,7	9,98E+01	-4,00E-04	170,9	100,28	0,0737
177,4	99,311	0,1179	178,8	99,838	-0,0645	180	100,327	0,0815
186,3	99,404	0,1091	187,7	99,73	-0,1419	189	1,00E+02	-7,90E-03
195,1	99,478	0,1035	196,7	99,622	-0,2047	198,2	100,373	-0,316
204	99,572	0,0905	205,7	99,406	-0,2072	207,9	99,907	-0,8051
212,9	99,646	0,063	214,6	99,137	-0,3542	217,1	98,973	-1,1146
221,5	99,702	0,0204	223,2	98,651	-0,6547	225,6	98,039	-1,1495
230,2	99,702	-0,0453	231,8	98,165	-0,7729	234	97,059	-1,1335
238,8	99,627	-0,1388	240,4	97,518	-0,8963	242,3	96,125	-1,169
247,3	99,441	-0,2779	248,9	96,924	-1,2114	250,6	95,145	-1,2768
255,6	99,143	-0,4684	257,3	95,683	-1,6012	258,8	94,024	-1,4676
264	98,696	-0,7759	265,7	94,927	-1,9345	267,2	92,717	-1,7905
272,3	97,914	-1,374	274,2	92,391	-2,3453	275,6	91,083	-2,3767
280,8	96,535	-2,7631	282,7	90,178	-3,187	284	88,842	-3,5399
289,2	93,648	-6,2606	291,2	87,102	-4,6467	292,5	85,387	-5,8516
297,7	86,923	-14,13	299,7	82,569	-6,9647	301,2	79,412	-9,9243

305,9	71,144	-24,4863	308	75,715	-10,4873	309,7	69,141	-14,8275
314,7	43,573	-23,6239	316,2	65,084	-14,0155	318,6	54,062	-16,2355
324,6	29,396	-10,3399	324,5	51,862	-14,854	328	40,71	-11,7873
333,3	27,72	-2,2101	332,5	39,557	-11,4761	337	34,267	-6,209
341,6	26,732	-1,027	340,7	32,326	-6,1178	345,4	31,046	-3,3501
349,6	26,062	-0,7438	348,9	29,736	-2,4058	353,6	28,945	-2,2412
357,6	25,503	-0,6145	356,9	28,818	-0,9821	361,7	27,404	-1,6653
365,5	25,037	-0,5471	365,1	28,224	-0,5792	369,5	26,19	-1,2925
373,3	24,59	-0,5059	373,2	27,847	-0,4507	377,2	25,303	-1,0267
381,3	24,18	-0,479	381,2	27,523	-0,3954	385	24,51	-0,8349
389,2	23,808	-0,4646	389,1	27,199	-0,3677	392,7	23,903	-0,7011
397,3	23,398	-0,456	397,2	26,929	-0,3519	400,5	23,389	-0,618
405,3	23,044	-0,4553	405,3	26,606	-0,3361	408,4	22,876	-0,5705
413,3	22,653	-0,4564	413,3	26,336	-0,323	416,3	22,409	-0,5407
421,3	22,28	-0,4627	421,5	26,066	-0,3013	424,2	21,989	-0,5274
429,4	21,908	-0,4738	429,7	25,85	-0,2795	432,1	21,522	-0,526
437,4	21,498	-0,4936	437,7	25,58	-0,2665	439,9	21,102	-0,5383
445,5	21,088	-0,5142	445,6	25,418	-0,2519	447,8	20,635	-0,563
453,9	20,641	-0,5437	453,6	25,202	-0,2269	455,7	20,121	-0,5924
462,4	20,175	-0,572	461,4	25,04	-0,2088	463,7	19,655	-0,6225
470,5	19,691	-0,6032	469,2	24,825	-0,1913	471,7	19,094	-0,6515
478,5	19,169	-0,6191	477,1	24,717	-0,1732	479,5	18,581	-0,6758
486,2	18,666	-0,63	485	24,555	-0,1609	487,5	17,974	-0,6953
493,7	18,126	-0,6427	492,9	24,447	-0,1495	495,3	17,414	-0,7145
501,3	17,586	-0,6406	500,7	24,339	-0,1356	503,2	16,807	-0,735
509	17,045	-0,6376	508,6	24,231	-0,1265	511	16,153	-0,7535
516,8	16,487	-0,6354	516,4	24,069	-0,1182	518,9	15,546	-0,7641
524,5	15,965	-0,6337	524,1	24,015	-0,1115	526,7	14,893	-0,7603
532,3	15,443	-0,615	531,9	23,907	-0,1012	534,6	14,239	-0,7432
540,1	14,959	-0,5979	539,6	23,799	-0,0941	542,5	13,679	-0,7326
548	14,456	-0,5838	547,4	23,745	-0,0953	550,3	13,025	-0,7227
555,7	13,99	-0,549	555,1	23,691	-0,0878	558	12,418	-0,7004
563,6	13,543	-0,5233	563,2	23,637	-0,0842	565,6	11,858	-0,6765
571,3	13,133	-0,492	571,1	23,529	-0,0834	573,3	11,345	-0,6498
579	12,705	-0,4609	579,2	23,475	-0,0775	581,1	10,784	-0,6273
586,7	12,295	-0,4423	587	23,421	-0,083	588,8	10,271	-0,6009
594,5	11,941	-0,4248	594,9	23,314	-0,0882	596,5	9,804	-0,5684
602,4	11,624	-0,3786	602,7	23,26	-0,0973	604,4	9,337	-0,527
610,5	11,326	-0,2624	610,5	23,152	-0,1273	612	8,917	-0,4891
617,9	11,177	-0,0648	618,1	23,044	-0,1498	619,8	8,543	-0,4559
625,6	11,233	0,0933	625,7	22,936	-0,1807	627,4	8,17	-0,4135
633,5	11,345	0,0816	633,5	22,774	-0,2246	635,1	7,843	-0,3536
641,2	1,13E+01	-7,90E-03	641,3	22,558	-0,2748	642,8	7,563	-0,2832
648,9	11,345	0,0315	649,1	22,288	-0,3009	650,2	7,33	-0,1871

656,5	11,382	0,0905	656,9	22,018	-0,2847	657,7	7,236	-0,0674
664,1	11,513	0,0828	664,9	21,802	-0,2321	665,1	7,283	0,0154
671,7	11,55	0,083	672,7	21,641	-0,1672	672,8	7,283	0,0503
679,4	11,643	0,0895	680,3	21,533	-0,1198	680,6	7,33	0,0564
687,2	11,736	0,0394	688,1	21,479	-0,1032	688,5	7,376	0,0513
695,2	11,662	-0,0184	695,9	21,371	-0,0949	696,4	7,423	0,054
703,1	11,699	0,1033	703,7	21,263	-0,0811	704,2	7,47	0,0619
710,9	12,127	0,1556	711,6	21,209	-0,0854	711,8	7,563	0,0575
718,8	11,941	0,0628	719,3	21,155	-0,0838	719,3	7,563	0,0516
726,7	11,923		727,2	21,101		727,2	7,61	

❖ Résultats du test de densité des composites

Formulation	Densité
F0	1,27
F10N	1,27
F20N	1,29
F30N	1,32
F10A	1,27
F20A	1,26
F30A	1,23
F10H	1,27
F20H	1,27
F30H	1,27

❖ Résultats du test d'absorption d'eau

Formulation F0		
Temps d'immersion (h)	Masse moyenne (g)	Taux d'absorption (%)
0	1,3906	0
24	1,39206667	0,10547006
48	1,39206667	0,10547006
72	1,3921	0,10786711
96	1,3922	0,11505825
120	1,3924	0,12944053
144	1,39263333	0,14621986
168	1,3927	0,15101395
192	1,39283333	0,16060214
216	1,3929	0,16539623
240	1,39293333	0,16779328
312	1,393	0,17258737
336	1,39306667	0,17738147

360	1,39336667	0,19895489
384	1,39336667	0,19895489
408	1,3934	0,20135193
480	1,3935	0,20854307
504	1,39356667	0,21333717
528	1,39366667	0,22052831
552	1,3937	0,22292536
576	1,3938	0,2301165
648	1,39386667	0,23491059
720	1,3939	0,23730764
888	1,39393333	0,23970468

Temps (h)	Formulation F10N		Formulation F20N		Formulation F30N	
	Masse moyenne (g)	Taux d'absorption (%)	Masse moyenne (g)	Taux d'absorption (%)	Masse moyenne (g)	Taux d'absorption (%)
0	1,47616667	0	1,6893	0	1,5012	0
24	1,48143333	0,35677995	1,70100009	0,69259457	1,52106667	1,32338574
48	1,48366667	0,50807271	1,70343268	0,83663845	1,52586667	1,64312994
72	1,4846	0,57129954	1,70550039	0,95897709	1,53013333	1,92734701
96	1,48476667	0,58259004	1,70729949	1,0655301	1,53156667	2,02282618
120	1,48526667	0,61646156	1,70879959	1,15432428	1,53326667	2,13606892
144	1,48553333	0,63452636	1,70886716	1,15827068	1,53426667	2,2026823
168	1,48576667	0,65033307	1,70926584	1,18194913	1,53726667	2,40252243
192	1,48606667	0,67065598	1,70960032	1,20168117	1,5384	2,47801759
216	1,48613333	0,67517218	1,71029969	1,24311845	1,54016667	2,59570122
240	1,48646667	0,69775319	1,71160045	1,3200734	1,54146667	2,68229861
312	1,4865	0,70001129	1,7129181	1,33980544	1,54596667	2,9820588
336	1,48663333	0,70904369	1,71389959	1,45622447	1,54863333	3,15969447
360	1,48683333	0,7225923	1,71433374	1,48187612	1,55036667	3,27515765
384	1,48693333	0,7293666	1,71433374	1,48187612	1,55133333	3,33955058
408	1,48703333	0,73614091	1,71443341	1,48779573	1,5514	3,34399147
480	1,48703333	0,73614091	1,7162663	1,59632195	1,55636667	3,67483791
504	1,4871	0,74065711	1,71630008	1,59829515	1,55683333	3,70592415
528	1,48713333	0,74291521	1,7168339	1,62986641	1,55906667	3,85469402
552	1,48726667	0,75194761	1,71683333	1,69183962	1,56023333	3,93240963
576	1,48723333	0,74968951	1,71788025	1,71367884	1,56116667	3,99458211
648	1,48723333	0,74968951	1,72016689	1,8271868	1,5648	4,23661071
720	1,48723333	0,74968951	1,72023277	1,83113321	1,56663333	4,35873523
888	1,4873	0,75420571	1,72026656	1,83310641	1,56676667	4,36761702

Temps (h)	Formulation F10A		Formulation F20A		Formulation F30A	
	Masse moyenne (g)	Taux d'absorption (%)	Masse moyenne (g)	Taux d'absorption (%)	Masse moyenne (g)	Taux d'absorption (%)
0	1,59603333	0	1,90276667	0	2,02953333	0
24	1,60016667	0,25897538	1,91518602	0,6527	2,05323422	1,1678
48	1,6005	0,27986049	1,91792601	0,7967	2,05857798	1,4311
72	1,60076667	0,29656858	1,9193626	0,8722	2,06030715	1,5163
96	1,60086667	0,30283411	1,92052899	0,9335	2,06290698	1,6444
120	1,60093333	0,30701113	1,9208791	0,9519	2,065657	1,7799
144	1,601	0,31118815	1,921703	0,9952	2,06850443	1,9202
168	1,60103333	0,31327667	1,92236136	1,0298	2,07337531	2,1602
192	1,6012	0,32371922	1,92319096	1,0734	2,07521407	2,2508
216	1,6015	0,34251582	1,92350112	1,0897	2,07785043	2,3807
240	1,6017596	0,35878135	1,92359816	1,0948	2,08051318	2,5119
312	1,60223841	0,38878135	1,92422797	1,1279	2,08494365	2,7302
336	1,60227881	0,39131242	1,92485208	1,1607	2,08575344	2,7701
360	1,60235254	0,395932	1,92530874	1,1847	2,08785806	2,8738
384	1,6024	0,39890562	1,92673201	1,2595	2,08921176	2,9405
408	1,6026	0,41143669	1,92686521	1,2665	2,09219315	3,0874
480	1,60286667	0,42814478	1,92747029	1,2983	2,09733192	3,3406
504	1,603	0,43649882	1,92756733	1,3034	2,09765056	3,3563
528	1,6032	0,44902989	1,92773477	1,3122	2,09934522	3,4398
552	1,6032404	0,45156095	1,9278946	1,3206	2,09980187	3,4623
576	1,60337707	0,46012427	1,92807727	1,3302	2,10020574	3,4822
648	1,60368643	0,47950753	1,92851491	1,3532	2,10372089	3,6554
720	1,60372825	0,48212778	1,92859672	1,3575	2,10433178	3,6855
888	1,60389492	0,49257033	1,92878129	1,3672	2,10439673	3,6887

Temps (h)	Formulation F10H		Formulation F20H		Formulation F30H	
	Masse moyenne (g)	Taux d'absorption (%)	Masse moyenne (g)	Taux d'absorption (%)	Masse moyenne (g)	Taux d'absorption (%)
0	1,31096667	0	1,29836667	0	1,2064	0
24	1,3143	0,2542653	1,3058	0,57251418	1,21719969	0,89522546
48	1,31436667	0,25935061	1,3073	0,68804395	1,22036649	1,15771441
72	1,31436667	0,25935061	1,30796667	0,73939052	1,22243306	1,32902299
96	1,31446667	0,26697857	1,30803333	0,74452517	1,22247407	1,31244474
120	1,31463333	0,27969183	1,30823333	0,75992914	1,22498459	1,58045977
144	1,31476667	0,28986244	1,30873605	0,79864864	1,22548284	1,54177719
168	1,3148	0,2924051	1,30926667	0,83951632	1,22736723	1,73795314
192	1,3148	0,2924051	1,30946667	0,85492028	1,22749994	1,74900531
216	1,3148	0,2924051	1,30963786	0,86810547	1,22880526	1,88715738
240	1,3149	0,30003305	1,30968605	0,87181713	1,22916236	1,85676393
312	1,3149	0,30003305	1,30993333	0,89086288	1,23133388	2,06675508
336	1,31513333	0,31783163	1,31103333	0,97558471	1,23279965	2,18832891
360	1,31513333	0,31783163	1,31136667	1,00125799	1,23393367	2,28227233
384	1,31516667	0,32037428	1,31145847	1,00832867	1,23406637	2,13306808
408	1,3153	0,33054489	1,3115	1,0115273	1,23470697	2,24635279
480	1,31533333	0,33308754	1,31266667	1,10138379	1,23679163	2,53923519
504	1,31536667	0,3356302	1,31236667	1,07827784	1,23700757	2,51713086
528	1,31576667	0,36614203	1,31293333	1,12192242	1,23800044	2,6193634
552	1,3158	0,36868469	1,31328601	1,14908577	1,23836719	2,64975685
576	1,31613333	0,39411122	1,31336667	1,15529768	1,2391996	2,71883289
648	1,31616667	0,39665387	1,31443333	1,23745218	1,24184886	2,93843059
720	1,3162	0,39919652	1,31456667	1,2477215	1,24189953	2,94263926
888	1,3163	0,40682448	1,31476667	1,26312547	1,24198759	2,94986737

❖ Résultats du test de dureté Shore D

Formulation	Dureté
F0	63
F10N	64
F20N	65
F30N	68
F10A	64
F20A	65
F30A	69
F10H	58
F20H	55
F30H	52

❖ Résultats de la caractérisation mécanique

Résistance à la rupture (MPa)				
Formulations	Essais			Moyenne
F0	25,26	25,21	24,84	25,1033333
F10N	18	17,58	18	17,86
F20N	14,74	13,87	14,29	14,3
F30N	13,02	12,22	12,68	12,64
F10A	18,38	17,73	17,97	18,0266667
F20A	14,45	14,39	14,22	14,3533333
F30A	11,03	11,22	10,63	10,96
F10H	20,52	20,02	21,96	20,8333333
F20H	15,88	14,98	15,32	15,3933333
F30H	14,05	14,16	14,02	14,0766667
Allongement à la rupture (%)				
Formulations	Essais			Moyenne
F0	179,89	186,93	172,92	179,913333
F10N	98,08	67,81	99,96	88,6166667
F20N	35,43	50,83	48,27	44,8433333
F30N	21,76	26,24	31,27	26,4233333
F10A	115,08	91,87	100,63	102,5266667
F20A	69,68	63,96	66,36	66,6666667
F30A	22,77	31,11	34,76	29,5466667
F10H	176,81	178,07	180,05	178,31
F20H	157	141,94	152,16	150,3666667
F30H	171,31	176,93	165,99	171,41
Module d'Young (MPa)				
Formulations	Essais			Moyenne
F0	159,92	201,54	245,77	202,41
F10N	399,9	300,41	451,19	383,833333
F20N	610,47	426,12	491,8	509,463333
F30N	603,29	701,39	721,28	675,32
F10A	387,78	448,5	345,94	394,073333
F20A	415,21	464,98	474,83	451,673333
F30A	579,68	644,54	509,82	578,013333
F10H	214,3	186,02	210,41	203,5766667
F20H	52,09	87,6	78,2	72,63
F30H	70,37	66,67	67,38	68,14

❖ Résultats d'analyse thermique (ATG-DTG) des composites

F0			F20N			F20H			F20A		
T (°C)	TG (%)	DTG (%/min)	T (°C)	TG (%)	DTG (%/min)	T (°C)	TG (%)	DTG (%/min)	T (°C)	TG (%)	DTG (%/min)
9	99,784		7,1	100,732		5,9	100,238	-0,0996	9	99,525	
9	99,741	0,037	7,2	99,904	-0,1199	5,9	100,095	-6,30E-03	9	99,478	-0,024
9	99,741	0,1424	7,2	99,904	-7,50E-03	5,9	100,095	1,00E-03	9	99,478	-8,00E-03
9	100,388	-0,1626	7,4	99,904	-1,60E-03	6,1	100,095	3,10E-03	9	99,478	0,0174
9	99,655	-0,1313	7,4	99,904	0,0153	6,1	100,048	0,0525	9,2	99,478	0,0581
9,2	99,784	0,1758	7,6	99,904	0,0937	6,1	100,095	0,2245	9,2	99,525	0,1305
10,3	100	0,2889	8	100,032	0,228	6,1	100,143	0,4904	9,5	99,715	0,3409
12,7	100,259	0,3578	10,3	100,318	0,324	7,1	100,477	0,5859	11,6	100,237	0,512
17,1	100,603	0,384	15	100,573	0,3371	10,6	101,001	0,5213	16,3	100,57	0,5601
23,8	100,948	0,3593	22,5	100,86	0,2901	17	101,478	0,393	24,1	101,947	0,4491
32,7	101,207	0,3067	32,5	101,083	0,2164	26,3	101,86	0,4621	34,4	101,33	0,2452
43,4	101,422	0,2437	44,3	101,242	0,1347	38	102,146	0,349	46,1	101,425	0,1246
54,6	101,595	0,1837	56,4	101,306	0,0681	50,4	102,337	-0,1188	58,3	101,519	0,0648
66,7	101,724	0,138	68,8	101,338	0,0242	63,1	102,384	0,0276	70,6	101,614	0,047
79,1	101,853	0,1062	81,1	101,369	-2,80E-03	75,8	102,384	7,00E-03	82,5	101,614	0,0125
90,4	101,897	0,0809	92,2	101,306	-0,0249	87,5	102,432	0	93,3	101,614	4,20E-03
101,4	101,94	0,1133	102,7	101,306	-0,0324	98,2	102,432	1,40E-03	103,7	101,614	0,0153
111,9	102,026	0,1613	112,9	101,306	-0,0348	108,6	102,432	9,80E-03	113,8	101,662	0,0236
121,8	102,241	0,1067	122,4	101,242	-0,0593	118,3	102,432	-7,00E-04	123,1	101,662	0,0352
131,2	102,284	0,0578	131,7	101,178	-0,1256	127,7	102,48	-0,0182	132,2	101,662	0,0456
140,4	102,328	0,0632	140,8	101,051	-0,1373	136,8	102,432	-4,50E-03	141,4	101,757	0,0482
149,7	102,371	0,055	150,1	100,924	-0,0861	146,1	102,432	0,0178	150,3	101,804	0,043
158,6	102,414	0,0351	158,9	100,892	-0,0545	155	102,432	0,015	159,3	101,804	0,0275
167,5	102,457	4,40E-03	167,8	100,86	-0,0509	164	102,432	-9,80E-03	168,2	101,804	-0,0197
176,5	102,414	-0,0348	176,9	100,828	-0,0734	173,1	102,48	-0,0626	177,3	101,757	-0,1106
185,3	102,414	-0,0929	185,8	100,732	-0,1201	182,1	102,432	-0,1554	186,1	101,614	-0,181
194,1	102,284	-0,1699	194,6	100,605	-0,1956	190,9	102,337	-0,2732	194,8	101,472	-0,2581
202,8	102,112	-0,2753	203,5	100,414	-0,3028	199,8	102,194	-0,4347	203,6	101,235	-0,376
211,6	101,853	-0,426	212,3	100,096	-0,4547	208,8	101,907	-0,6446	212,4	100,855	-0,5525
220	101,422	-0,6597	221	99,682	-0,6601	217,4	101,478	-0,909	221,1	100,285	-0,8015
228,6	100,776	-1,2912	229,6	99,013	-0,9589	225,9	100,811	-1,3143	229,7	99,525	-1,2325
237,3	99,698	-3,9513	238,1	98,121	-2,8156	234,5	99,952	-3,2235	238,3	98,386	-2,3784
245,4	94,224	-8,231	246,4	95,541	-6,9807	242,9	98,76	-6,6165	246,7	95,869	-5,0552
253,7	85,862	-12,1681	254,6	85,828	-8,458	251,1	95,517	-7,6383	255,1	90,218	-8,8886
262	74,31	-15,4973	263,4	80,382	-7,8629	259,2	87,268	-7,9643	263,5	80,959	-12,1196
270,4	59,095	-14,6245	271,4	73,631	-9,7104	267,5	82,022	-9,9745	271,9	69,706	-13,5618
279,2	48,922	-9,4603	279,6	64,108	-11,3714	275,7	74,63	-10,9401	280,1	57,835	-12,4622
287,9	43,707	-5,1532	288	54,045	-10,1318	284,1	65,093	-9,5776	288,7	48,433	-9,145
296,6	40,733	-2,9077	296,6	46,847	-7,152	292,8	55,889	-6,8974	297,3	42,593	-5,6851

305,1	39,009	-1,6045	305,3	42,293	-4,5104	301,6	48,927	-4,2681	305,7	39,221	-3,2706
313,5	38,103	-0,7793	313,8	39,49	-2,7246	310,4	44,444	-2,3079	314,1	37,274	-1,7543
321,8	37,759	-0,3202	322,4	37,834	-1,5373	319,1	41,917	-1,1599	322,5	36,42	-0,8759
330,1	37,629	-0,1427	330,8	36,975	-0,7989	327,7	40,725	-0,6739	330,7	35,945	-0,4018
338,3	37,543	-0,0972	339,3	36,592	-0,4428	336,2	40,153	-0,5412	339,1	35,755	-0,2487
346,4	37,5	-0,0884	347,4	36,306	-0,3385	344,5	39,676	-0,5314	347,3	35,565	-0,2411
354,6	37,414	-0,0875	355,6	36,051	-0,3507	352,7	39,247	-0,5583	355,5	35,328	-0,2682
362,7	37,328	-0,0979	363,7	35,732	-0,42	360,8	38,817	-0,6089	363,7	35,138	-0,3079
371	37,241	-0,1096	371,7	35,35	-0,5534	369	38,34	-0,6799	371,8	34,853	-0,3802
379,3	37,155	-0,1263	379,7	34,809	-0,7853	377,1	37,768	-0,8406	379,9	34,473	-0,5152
387,5	37,026	-0,2649	387,8	34,076	-1,1192	385,4	37,196	-1,3779	388,1	33,998	-0,7361
395,6	36,897	-0,983	395,9	32,962	-1,4892	393,6	36,433	-2,1534	396,2	33,286	-1,1566
403,8	35,474	-2,0159	404,1	31,561	-1,7832	402,1	35,002	-2,4151	404,3	32,099	-1,7181
411,9	33,362	-2,5591	412,2	30,064	-1,9967	410,5	32,761	-2,1796	412,2	30,342	-2,0513
420	30,948	-2,3866	420,4	28,185	-2,0249	419	30,854	-1,8289	420,4	28,49	-1,8917
428	29,397	-1,7323	428,5	26,592	-1,7585	427,4	29,137	-1,4565	428,6	27,208	-1,4047
436,2	28,233	-1,3989	436,7	25,223	-1,3677	435,7	27,802	-1,1319	436,7	26,258	-1,0401
444,2	27,069	-1,2997	444,7	24,268	-0,9587	443,7	26,705	-0,8685	444,7	25,499	-0,8168
452,2	26,034	-1,1014	452,7	23,662	-0,6131	451,7	25,894	-0,6746	452,7	24,881	-0,6133
460,1	25,216	-0,8551	460,7	23,28	-0,3852	459,6	25,274	-0,5377	460,5	24,454	-0,4456
467,9	24,612	-0,6338	468,5	23,025	-0,2636	467,5	24,797	-0,4112	468,3	24,169	-0,3138
475,6	24,181	-0,4405	476,3	22,866	-0,2055	475,2	24,368	-0,2851	476,2	23,979	-0,2202
483,4	23,879	-0,2848	484,2	22,707	-0,1834	483	24,082	-0,1918	484	23,837	-0,176
491,3	23,707	-0,2049	492,2	22,548	-0,1727	490,7	23,939	-0,1432	492	23,647	-0,1718
499,3	23,578	-0,2071	500,1	22,42	-0,1729	498,5	23,796	-0,1303	500	23,552	-0,1875
507,2	23,362	-0,2349	508	22,261	-0,172	506,4	23,701	-0,1439	507,9	23,362	-0,2122
515	23,19	-0,2299	515,8	22,102	-0,1682	514,5	23,605	-0,1576	515,8	23,172	-0,2285
522,7	23,017	-0,215	523,6	22,006	-0,1591	522,6	23,462	-0,1621	523,6	22,934	-0,2292
530,5	22,802	-0,2053	531,5	21,847	-0,1428	530,6	23,319	-0,1652	531,4	22,792	-0,2098
538,4	22,629	-0,1983	539,2	21,72	-0,1215	538,7	23,176	-0,1624	539,1	22,602	-0,1924
546	22,5	-0,1964	547,2	21,624	-0,1013	546,6	23,033	-0,1565	546,9	22,46	-0,1847
553,6	22,328	-0,1945	555	21,561	-0,0789	554,1	22,89	-0,1481	554,6	22,317	-0,1788
561,5	22,155	-0,1926	562,8	21,497	-0,0565	561,8	22,747	-0,1453	562,4	22,175	-0,1684
569,5	22,026	-0,1907	570,5	21,465	-0,0429	569,6	22,651	-0,1394	570,2	22,032	-0,1558
577,4	21,81	-0,1939	578,4	21,465	-0,0371	577,3	22,508	-0,1362	577,9	21,89	-0,1496
585,3	21,681	-0,1964	586,3	21,401	-0,0369	585,1	22,413	-0,1509	585,7	21,795	-0,1471
593,2	21,509	-0,2008	594,2	21,369	-0,0369	593	22,318	-0,1408	593,6	21,652	-0,1423
601,1	21,379	-0,2005	602	21,369	-0,0376	601	22,175	-0,1254	601,4	21,557	-0,1409
609,1	21,207	-0,1986	609,9	21,338	-0,0366	608,7	22,079	-0,1202	609,2	21,415	-0,1416
617	21,034	-0,2053	617,7	21,306	-0,0366	616,5	21,936	-0,1198	617	21,273	-0,1433
624,9	20,862	-0,2122	625,5	21,242	-0,0371	624,4	21,888	-0,1209	624,6	21,178	
632,7	20,647	-0,2154	633,3	21,242	-0,0348	632,3	21,745	-0,1212	632,4	21,083	
640,6	20,517	-0,2217	641,1	21,21	-0,035	640,2	21,65	-0,1216			
648,1	20,302	-0,2239	648,9	21,178	-0,0359	648	21,555	-0,123			

655,7	20,086	-0,2321	656,6	21,051	-0,0303	655,9	21,459	-0,1261			
663,4	19,914	-0,2359	664,2	21,115	-0,0357	663,8	21,364	-0,1313			
671,1	19,698	-0,2393	671,9	21,083	-0,0439	671,6	21,268	-0,1363			
679	19,483	-0,2476	679,8	21,051	-0,0431	679,5	21,173	-0,1398			
686,8	19,31	-0,2495	687,5	21,019	-0,0387	687,3	21,03	-0,1443			
694,6	19,095	-0,258	695,4	20,987	-0,0392	695,2	20,935	-0,1513			
702,4	18,879	-0,2545	703,3	20,955	-0,0399	703,1	20,792	-0,1614			
710,3	18,664	-0,2504	711,3	20,924	-0,0415	711,1	20,649	-0,1705			
718,4	18,405	-0,2602	719,1	20,892	-0,046	718,9	20,505				
726,4	18,233		727	20,86		726,7	20,362				

❖ Résultats des tests diélectriques

Formulation	permittivité	pertes diélectriques	Rigidité diélectrique
F0	3,7602	6,70E-13	18,26
F10N	3,8517	5,92E-13	16,46
F20N	4,1136	5,88E-13	14,89
F30N	4,1976	6,66E-13	12,9
F10A	3,8192	5,73E-13	13,74
F20A	3,7046	5,58E-13	12,18
F30A	3,6002	4,20E-13	12,08
F10H	4,5007	8,13E-13	18,07
F20H	4,9468	8,41E-13	13,7
F30H	5,9509	1,16E-12	13,73