



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
BERKOUK ABIR

Le : mercredi 26 juin 2019

Étude mécanique et dynamique de compositions polymériques à base de PVC

Jury :

Dr.	Kamel DJAIL	MAA	Université Med Khider- Biskra	Président
Pr.	Ahmed MEGHEZZI	Pr	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Dr.	Karima BOUNAB	MCA	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Dédicace

J'en profite pour dédier ce travail :

À ma très chère mère, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études, sans toi, ce travail n'aurait jamais vu le jour.

À mon père Abderrahmane pour son soutien moral et académique, mon frère Djihed et sa femme Maïssa, mon frère Haider et sa fiancée Ikram.

Abir

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

*Je tiens à remercier beaucoup mon encadreur, **Pr Ahmed MEGHEZZI**, directeur du laboratoire LCA pour l'encadrement, les précieuses orientations méthodologiques et scientifiques et l'assistance qu'il a portées durant toutes les étapes de la réalisation de notre mémoire.*

*Je remercie également les membres de jury : **Dr Kamel DJAIL** et **Dr Karima BOUNAB** qui ont accepté d'évaluer ce travail de recherche. J'aimerais bien le remercier ainsi que le chef de service du laboratoire de l'entreprise ENICAB de Biskra, **Mme Amina LOUCIF** et les membres de son équipe pour leurs soutien pendant le stage que j'ai effectué au sein de l'entreprise.*

*Je voudrais remercier sincèrement le **Dr Mohammed Slimani** pour ses nombreux conseils et je tiens à remercier fortement **M Brahim GHARBI** technicien du laboratoire LPCMA et **Mme Hayat Benmachiche** technicienne du laboratoire pédagogique pour leurs disponibilités.*

Abir

Table des matières

Dédicace.....	I
Remerciements.....	II
Table des matières	III
Liste des figures	VII
Liste des tableaux.....	X
Liste des abréviations.....	XI
Résumé.....	XII
Abstract.....	XIII
Introduction générale	2
Chapitre 1 : Notions générales sur les polymères	4
Introduction.....	4
1. Définition du polymère	4
2. Classification des polymères	4
2.1. Selon leur origine	4
2.2. Classification selon la structure chimique	5
2.3. Selon leur structure.....	6
2.4. Selon le comportement thermique.....	8
3. Utilités de polymères	8
3.1. Intérêt des polymères dans notre vie	8
3.2. Applications des polymères.....	9
Chapitre 2 : Chlorure de polyvinyle	11
Introduction.....	11
1. Historique.....	11
2. Le chlorure de vinyle monomère	12

3. Propriétés du PVC	12
3.1. Propriétés physiques	12
3.2. Propriétés mécaniques	12
3.3. Propriétés chimiques	13
3.4. Propriétés électriques.....	13
4. Domaine d'utilisation	14
5. Propriété des fibres naturelles.....	14
5.1. Composition chimique des noyaux de dattes	14
5.2. Composition chimique des noyaux d'olives.....	15
5.3. Composition chimique des fibres de palmier dattier	15
6. Propriétés du composé 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate	16
Chapitre 3 : Matériaux composites	18
Introduction.....	18
1. Définition	18
2. Composites à fibres.....	18
3. Composites à particules	18
4. Composants.....	19
4.1. Renforts	19
4.2. Matrice.....	20
5. Charges	20
5.1. Charges renforçantes	20
6. Additifs	20
7. Étude morphologique MEB des polymères	21
7.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)	21
7.2. Étude de la morphologie des composites EVA/FGO (éthylène et d'acétate de vinyle /farine de grignons d'olive) par MEB.....	22
8. Études mécaniques, dynamique des polymères par technique DMA	24

8.1. Analyse Mécanique Dynamique (DMA).....	24
8.2. Sollicitation du PMMA (le polyméthacrylate de méthyle) en torsion	25
Chapitre 4 : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisation	27
Introduction.....	27
1. Préparation des échantillons	27
1.1. Poudre de noyaux de dattes	27
1.2. Poudre de noyaux d'olive	28
1.3. Les fibres de palmier dattier	28
2. Préparation des solutions	29
2.1. Solution de NaOH 1%	29
2.2. Acide acétique dilué	30
3. Traitement de la fibre DPLF par NaOH	30
4. Traitement de la fibre DPLF par le 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate	33
5. Préparation des mélanges.....	34
6. Préparation des plaques	36
6.1. Calandrage	36
6.2. Moulage	37
7. Techniques de caractérisations	39
7.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	39
7.2. Tests mécaniques.....	42
7.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)	48
7.4. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	49
Chapitre 5 : Interprétation des résultats	51
1. Étude mécanique des compositions PVC/Fibre DPLF	51
2. Etude mécanique de la composition PVC /additifs 15%	57
3. Étude spectroscopique infrarouge des diverses compositions.....	60

4. Étude de l'influence des traitements chimiques par une solution de NaOH à 1%, et par le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate à 1%	62
5. Étude morphologique par MEB des compositions	65
6. Étude par EDX des échantillons	67
7. Analyse mécanique dynamique DMA des compositions à base de PVC.....	68
Conclusion générale.....	75
Bibliographie	78
Annexes	81

Liste des figures

Figure 1 : Homopolymère polystyrene	5
Figure 2: Polymère linéaire.....	6
Figure 3: polymère bidimensionnel	7
Figure 4: Polymère tridimensionnel	7
Figure 5: Quelques applications des polymères	9
Figure 6: Structure moléculaire de polyvinyle de chlorure	11
Figure 7: Représentation schématique des interactions faisceau -surface d'échantillon.....	21
Figure 8: Micrographies en MEB de la surface fracturée de composites EVA/farine de grignons d'olive (a. 15 ; b. 30 ; c. 45. % en masse) 1400X.....	24
Figure 9: Module conservatif E' (a) et facteur de perte η (b) du PMMA mesurés avec le viscoanalyseur ARES	25
Figure 10: Les noyaux de datte broyés par un moulin à café domestique. (Source : Auteur)	27
Figure 11: Feuilles des Palmes (Source : Auteur)	28
Figure 12: DPLF séché dans l'étuve à 80°C pendant 2h (Source : Auteur).....	29
Figure 13: 20 g de NaOH (Source : Auteur).....	29
Figure 14: Solution de NaOH 1% (Source : Auteur).....	30
Figure 15: DPLF immergée dans la solution de NaOH 1% (Source : Auteur)	31
Figure 16: DPLF immergée dans la solution de NaOH 1% après 24 h (Source : Auteur) 31	
Figure 17: Broyage et tamisage de DPLF traité par NaOH (Source : Auteur).....	32
Figure 18: PH basique de DPLF traités par NaOH (Source : Auteur).....	32
Figure 19: PH acide après neutralisation par acide acétique (Source : Auteur)	32
Figure 20: Traitement de DPLF par le MPS (Source : Auteur).....	33
Figure 21: Poudre de DPLF traité par MPS (Source : Auteur).....	33
Figure 22: Une bande de PVC vierge obtenue par calandrage (Source : Auteur)	36
Figure 23: Machine de calandrage Schwabenthan polymix 200 (Source : Auteur)	37

Figure 24: Une presse hydraulique Schwabenthan polystat 300 S. (Source : Auteur).....	38
Figure 25: Les plaques (Source : Auteur).....	38
Figure 26: Spectrophotomètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU FTIR-8400S (Source : Auteur)	40
Figure 27: Presse à vide (Source : Auteur).....	40
Figure 28: Préparation des pastilles (Source : Auteur).....	41
Figure 29: Les pastilles de nos échantillons (Source : Auteur)	41
Figure 30: Machine de traction de type Zwick/Roell	42
Figure 31: Préparation des éprouvettes (Source : Auteur).....	43
Figure 32: Machine de traction de type Zwick/Roell (Source : Auteur)	43
Figure 33: Mesure des dimensions de l'éprouvette (Source : Auteur).....	44
Figure 34: Éprouvette d'essai mise en place dans la machine de traction (Source : Auteur)	44
Figure 35: Durometre Shore A (Source : Auteur)	45
Figure 36: Test de la dureté Shore (Source : Auteur).....	45
Figure 37: Préparation des tubes pour l'essai de stabilité thermique (Source : Auteur)	47
Figure 38: Appareil thermostatique (Source : Auteur).....	47
Figure 39: Un microscope électronique à balayage de type TESCAN VEGA3 (Source : Auteur).....	48
Figure 40: Métaliseur (Source : Auteur).....	48
Figure 41: Machine de DMA de marque DMA Q 800 (Source : Auteur).....	49
Figure 42 : Évolution de la résistance à la rupture de la composition PVC/Fibre DPLF....	51
Figure 43: Évolution de l'allongement à la rupture des compositions PVC/Fibre.....	52
Figure 44: Évolution de la dureté Shore A des compositions PVC/Fibre	53
Figure 45: Évolution de la stabilité thermique des compositions PVC/Fibre.....	54
Figure 46: Spectre infrarouge du PVC vierge	55
Figure 47: Spectre infrarouge de la fibre DPLF	55
Figure 48: Spectre infrarouge de la composition PVC / fibre 15%	56
Figure 49: Schéma de mécanisme de stabilité	58

Figure 50 : (A) Spectre IR de la composition PVC/ 15% noix de dattes- (B) Spectre IR de la composition PVC/ 15% noix d'olives.....	59
Figure 51: Spectre IR 15% DPLF + Charge CaCO ₃	59
Figure 52: (A) Spectre IR de l'huile DOP,(B)Spectre IR de la fibre DPLF.....	61
Figure 53: (A) Spectre IR de la composition PVC / fibre 15% traitée par NaOH 1 %	64
Figure 54: Micrographies MEB - A (PVC/DPLF 10%), B (PVC /DPLF 15%) ,C (PVC /DPLF 30%	65
Figure 55: Micrographies MEB - D1 (PVC/ 15% noix de dattes), D2 (PVC/25% noix de dattes).....	66
Figure 56: Micrographies MEB – E1 (PVC/15% noix d'olives), E2 (PVC /25% noix d'olives.....	66
Figure 57: Résultat EDX de la composition PVC/fibre traitée par le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate	67
Figure 58: Résultat EDX de la composition PVC/fibre traitée par NaOH	67
Figure 59: Courbes DMA des compositions suivantes.....	70
Figure 60: Courbes DMA des compositions suivantes.....	73

Liste des tableaux

Tableau 1: Propriétés mécaniques du PVC.....	13
Tableau 2: Composition chimique des noyaux de dattes.....	14
Tableau 3: Composition chimique des noyaux d'olives.....	15
Tableau 4: Composition chimique des fibres de palmier dattier.....	15
Tableau 5: Propriétés du composé 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate.....	16
Tableau 6: Les différentes formulations choisies pour la préparation de nos échantillons	34
Tableau 7: La résistance à la rupture des compositions PVC/Fibre DPLF.....	52
Tableau 8: L'allongement à la rupture des compositions PVC/Fibre.....	53
Tableau 9: Fréquences caractéristiques du PVC vierge.....	55
Tableau 10: Fréquences caractéristiques de la fibre DPLF.....	56
Tableau 11: Fréquences caractéristiques de la composition PVC/Fibre.....	56
Tableau 12: Propriétés mécaniques des compositions de PVC/ DPLF – PVC /noix de dattes – PVC/ noix d'olive avec et sans charge minérale.....	57
Tableau 13: Propriétés mécaniques de compositions polymère / noix de dattes et polymère/ noix d'olives.....	58
Tableau 14: Résultats des paramètres mécaniques des compositions PVC/DPLF, PVC/DPLF traitée par NaOH, PVC/DPLF traité par 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate.....	62
Tableau 15 : Résultats des paramètres mécaniques des compositions PVC/ DPLF 15% + CaCO ₃ , PVC/DPLF 15% traitée par NaOH + CaCO ₃ , PVC/DPLF 15% traitée par 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate + CaCO ₃	63
Tableau 16: La température de transition vitreuse pour les compositions PVC vierge- PVC/ DPLF- PVC/ DPLF traitée par NaOH 1%.....	Erreur ! Signet non défini.

Liste des abréviations

PVC :	Chlorure de polyvinyle
EVA :	Éthylène et d'acétate de vinyle
FGO :	Farine de grignons d'olive
PMMA :	Polyméthacrylate de méthyle
ND :	Noyaux de dattes
NO :	Noyaux d'olives
DOP :	Di iso octyle phtalate
DPLF :	Fibres des feuilles de palmiers dattiers
NT :	Non traité
MPS :	3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate
FTIR :	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier
MEB :	Microscopie électronique à balayage
DMA :	Analyse mécanique dynamique
E :	Module des pertes mécaniques
Tg :	Température de transition vitreuse

Résumé

L'objectif principal de ce travail s'oriente vers l'étude de certaines propriétés de composites à base de chlorure de polyvinyle (PVC) renfermant des déchets naturels à diverses proportions pouvant conduire à l'amélioration du polymère. Une série de composites a été préparée par ajout au polymère la fibre de palmier dattier DPLF, traitée et non traitée, la poudre de grignons d'olives et enfin la poudre de noix de dattes à des pourcentages variés. Ces composites ont été préparés par voie solide en utilisant les techniques de calandrage et moulage par compression. Une étude mécanique détaillée, la spectroscopie FTIR, la microscopie électronique à balayage MEB, la technique EDX ainsi que l'analyse mécanique dynamique DMA ont fait l'objet d'une étude de ces matériaux. Cette recherche montre que le comportement mécanique des compositions PVC/DPLF a montré qu'avec l'augmentation du taux de la fibre non traitée, la résistance et l'allongement à la rupture diminuent, alors que les valeurs de la dureté Shore A et la stabilité thermique augmentent progressivement. L'ajout de la charge minérale aux compositions, carbonate de calcium conduit à une élévation de la stabilité thermique pour les composites PVC / DPLF, PVC / noix de dattes et PVC / noix d'olives. Cette étude affirme également que le comportement mécanique des compositions PVC/noix de dattes et PVC / noix d'olives a montré qu'avec l'augmentation de la teneur pour les deux additifs, les valeurs de l'allongement à la rupture chutent. Les résultats de cette recherche montre ainsi que la stabilité thermique augmente pour la composition PVC/ CaCO₃ – fibre 15% traitée par le composé 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate, comparativement à celle non traitée. La caractérisation structurale a été suivie par spectroscopie FTIR, la morphologie MEB a décelé une cohésion entre le polymère et la fibre. L'étude DMA a montré une croissance de la valeur de la température de transition vitreuse pour la composition renfermant un taux de 10 % et 30% de fibre DPLF.

Mots clés : Chlorure de Polyvinyle ; Composites ; Fibre ; Noix de Dattes ; Stabilité ; Morphologie.

Abstract

The main objective of this scientific work is to study some properties of composites based on polyvinyl chloride (PVC) containing natural waste in various proportions that can lead to the improvement of the polymer. A series of composites was prepared by adding the treated and untreated date palm fiber DPLF to the polymer, the olive-pomace powder and finally the date-nut powder to various percentages. These composites were prepared solidly by using calendaring and compression molding techniques. A detailed mechanical study, FTIR spectroscopy, SEM (MEB) scanning electron microscopy, EDX technique as well as DMA dynamic mechanical analysis were the subject of these materials studies. This research shows that the mechanical behavior of the PVC / DPLF compositions showed that with the increase of the untreated fiber ratio, the strength and the elongation at break decrease, whereas the values of the Shore A hardness and the thermal stability gradually increase. The addition of the mineral filler to the compositions, calcium carbonate leads to an increase in the thermal stability for the composites PVC / DPLF, PVC / date nuts and PVC / olive nuts. This study also asserts that the mechanical behavior of the PVC / date nut and PVC / olive nut compositions showed that with increasing content for both additives, the elongation at break values dropped. The results of this research thus show that the thermal stability increases for the composition PVC / CaCO₃ - fiber 15% treated with the compound 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate, compared to that untreated. The structural characterization was followed by FTIR spectroscopy, the SEM (MEB) morphology detected cohesion between the polymer and the fiber. The DMA study showed a growth in the glass transition temperature value for the composition containing a 10% and 30% of DPLF fiber rate.

Key words: Polyvinyl Chloride; Composites; Fiber; Date Nuts; Stability; Morphology.

Introduction générale

Introduction générale

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

Cependant, on les utilise rarement seuls, mais combinés à d'autres matériaux, permettant ainsi d'associer les propriétés de chacun.

L'utilisation de matériaux composites, préférentiellement aux matériaux traditionnels (polymères, céramiques, métaux, et alliages) se justifie par de meilleures propriétés spécifiques. [1]

Le polyvinyle de chlorure (PVC) devenu l'une des principales matières plastiques vu son caractère économique réduit et ces propriétés mécaniques et physiques peuvent être modifiées selon les besoins.

L'objectif principal de notre travail de recherche est l'étude des propriétés de composites à base de PVC.

Le mémoire est subdivisé en cinq chapitres :

Une introduction générale sur le travail entrepris.

Le premier chapitre étudie les notions fondamentales sur les polymères.

Le deuxième chapitre couvre des généralités sur le polychlorure de vinyle, les types de matériaux (fibres naturelles) utilisés pour la préparation de nos mélanges à base de PVC : noyaux de dattes, noyaux d'olives, fibres des feuilles de palmiers dattiers.

Le troisième chapitre étudie les matériaux composites (étude morphologique, mécanique, dynamique des polymères et composites).

Le quatrième chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse utilisée pour l'élaboration des composites à base de PVC et les diverses techniques de caractérisation utilisées.

Le cinquième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus.

Le mémoire se termine par une conclusion générale et une liste de références bibliographiques suivie d'une annexe.

***Chapitre 1 : Notions générales sur
les polymères***

Chapitre 1 : Notions générales sur les polymères

Introduction

En 1922, le chimiste allemand Hermann Staudinger introduisit la notion de macromolécule, molécule comportant plusieurs milliers à plusieurs centaines de milliers d'atomes. Cette notion permet de poser les bases de l'étude des polymères, composants essentiels des matières plastiques et des élastomères. En se substituant aux matériaux traditionnels tels que les métaux, le bois, le verre ou le textile, la production de plastiques est sans cesse croissante depuis pratiquement un siècle. [2]

1. Définition du polymère

Le mot polymère d'origine Grec *polus* -meros, est composé de deux mots, « *polus* » qui veut dire plusieurs et « *méros* » qui veut dire partie est par définition une macromolécule organique ou inorganique constituée de l'enchaînement répété d'un même motif. Les monomères sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les polymères peuvent être constitués d'un seul motif ou d'un seul monomère dans ce cas on parle d'un homopolymère. Dans le cas où il y a deux monomères différents on parle d'un copolymère [3].

2. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs critères :

2.1. Selon leur origine

2.1.1. Les polymères naturels

Les polymères naturels sont issus des règnes végétal ou animal. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc. [4]

2.1.2. Les polymères artificiels

Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés, les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique. [4]

2.1.3. Les polymères synthétiques

Les polymères synthétiques totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. [4]

2.2. Classification selon la structure chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

2.2.1. Les homopolymères

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère [2]

Exemple : le polystyrène

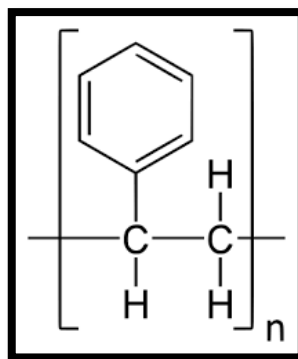


Figure 1 : Homopolymère polystyrène

2.2.2. Les copolymères

Sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles : le mode statistique, alterné, séquencé.

➤ Copolymère statistique

Les monomères A et B sont distribués de façon aléatoire dans les chaînes macromoléculaires : A-A-B-A-B-B-B-A

➤ Copolymère alterné

Les monomères A et B sont distribués d'une manière alternée dans les chaînes macromoléculaires : A-B-A-B-A-B-A-B

➤ Copolymère séquencé

On trouve des blocs de monomère A suivi des blocs de monomère B

A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-B

2.3. Selon leur structure

Les polymères sont classés en trois catégories :

2.3.1. Polymères linéaires (ou monodimensionnels)

L' enchaînement des monomères s'effectue dans une seule direction de l'espace.

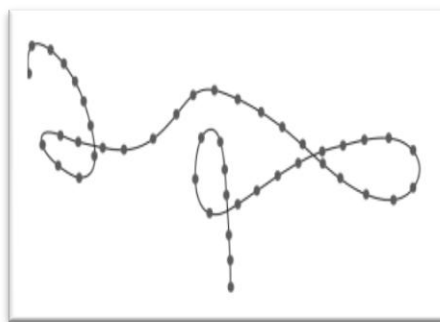


Figure 2: Polymère linéaire

2.3.2. Polymères bidimensionnels

L' enchaînement des monomères s'effectue dans deux directions de l'espace. **Ex :** le graphite.



Figure 3: polymère bidimensionnel

2.3.3. Polymères tridimensionnels

L' enchaînement des monomères s'effectue dans trois directions de l'espace.

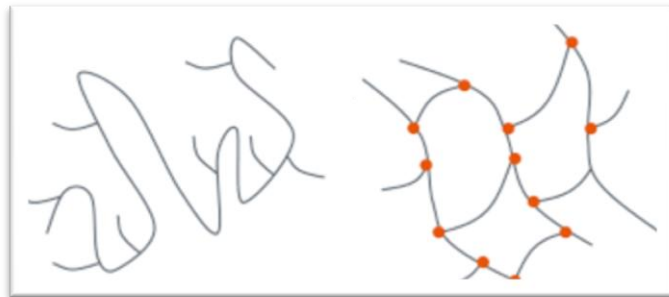


Figure 4: Polymère tridimensionnel

2.4. Selon le comportement thermique

Les polymères sont classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types:

2.4.1. Thermoplastiques

Sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. [5]

2.4.2. Thermodurcissables

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. [6]

2.4.3. Elastomères

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. [7]

3. Utilités de polymères

3.1. Intérêt des polymères dans notre vie

Les polymères jouent un rôle très intéressant à cause de :

- Leurs propriétés, thermiques, optiques, électriques et chimiques.
- Propriétés mécaniques et élastiques intéressantes.
- Abondance et disponibilité à coût réduit.
- Possibilité d'avoir des matériaux de toutes les formes, de toutes les épaisseurs.
- Taux de vieillissement faible en fonction du temps.
- Flexibilité et légèreté. [8]

3.2. Applications des polymères

Les polymères sont fortement utilisés dans (**Figure 5**):

- l'emballage des produits alimentaires, emballage de transport.
- les secteurs du bâtiment.
- les secteurs de l'automobile, l'aéronautique et les bateaux.
- L'industrie de l'électroménager, du textile, de l'électricité et de l'agriculture. [8]

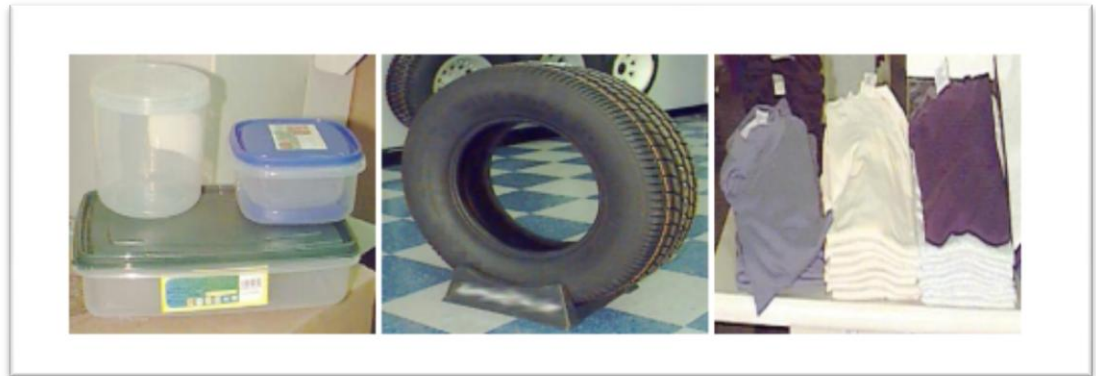


Figure 5: Quelques applications des polymères

Chapitre 2 : Chlorure de polyvinyle

Chapitre 2 : Chlorure de polyvinyle

Introduction

Le chlorure de polyvinyle est un polymère correspondant à une famille de polymères vinyliques dont la chaîne principale est constituée par l'enchaînement de deux atomes de carbone issus de l'ouverture d'une double liaison éthylénique (c-c). Le polychlorure de vinyle dont le symbole international PVC, composés de carbone, d'hydrogène et de chlore [9].

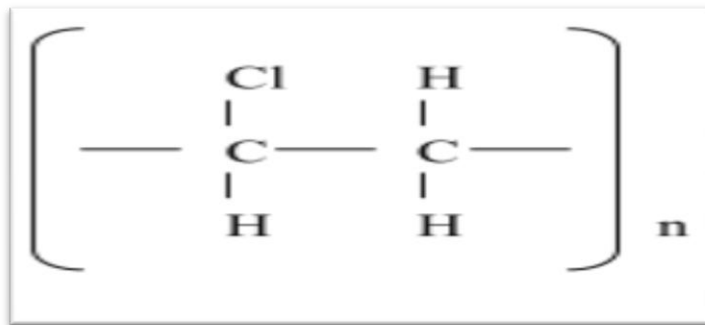


Figure 6: Structure moléculaire de polyvinyle de chlorure

1. Historique

Le polyvinyle de chlorure à été découvert par accident à au moins deux occasions au cours du XIX siècle.

D'abord en 1835 par Henri Victor Regnault et en 1978 par Eugen Baumann.

Dans les deux cas, ce polymère est apparu comme un solide blanc dans des bouteilles de chlorure de vinyle après exposition à la lumière solaire.

Au début du XX siècle, les chimistes russes Ivan Ostraomislensky et Fritz Klatté ont tous deux tenté d'utiliser le PVC dans les produits commerciaux. Mais leurs efforts ne furent pas couronnés de succès à cause des difficultés de transformation du polymère.

En 1962 Waldo Semon en collaboration avec la société B.F Goodrich, à développé une méthode de plastification de PVC en mélangeant avec additifs. [10]

2. Le chlorure de vinyle monomère

Le chlorure de vinyle est utilisé principalement comme monomère dans la fabrication de matière plastique, il sert également de matière première en synthèse organique. Le chlorure de vinyle monomère, obtenue par fixation de l'acide chlorhydrique sur l'acétylène, ou encore par fixation du chlore sur l'éthylène et déshydrochloration de dichloroéthane symétrique [11].

3. Propriétés du PVC

3.1. Propriétés physiques

Le PVC est un polymère atactique donc essentiellement amorphe, mais il arrive que, localement sur de courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, mais le taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15% [11].

La masse volumique du PVC est de l'ordre de $1.38g/ Cm^3$. Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau. Sa masse moléculaire moyenne est généralement donnée par la «valeur K». Lorsque la valeur K augmente, la résilience, la stabilité dimensionnelle à chaud et la résistance au fluage augmentent alors que la transformation devient plus difficile [11].

3.2. Propriétés mécaniques

Elles sont présentées dans le tableau suivant [11] :

Tableau 1: Propriétés mécaniques du PVC

Propriétés	PVC rigide	PVC souple	Unité
Masse volumique	1.38	1.3-1.7	g/cm^3
Contrainte à la rupture	50	10-20	MPa
Allongement à la rupture	10-50	200 à 500	%
Résistance à la flexion	70-80	–	MPa
Module de traction	2400	–	MPa
Module de flexion	2000	–	MPa
Résilience	50-200	–	J/m

3.3. Propriétés chimiques

- **Résistance aux agents chimiques**

Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable à bon nombre de produits chimiques, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés). [12]

- **Tenue à la lumière : (Résistance photochimique)**

Compte tenu des précautions spéciales présent au stade de la formulation qu'à celui de la transformation, les compositions à base de PVC présentent une bonne tenue au vieillissement naturel, qui peut être amélioré par l'addition d'agents de protection et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières [12].

3.4. Propriétés électriques

Le PVC a de bonnes propriétés isolantes mais les pertes électriques dans le matériau sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence. [12]

4. Domaine d'utilisation

➤ Dans sa forme rigide, il est très utilisé pour:

La fabrication de tuyauteries.

Cette application est liée à son faible cout, son inertie chimique et sa très bonne résistance à la température ambiante.

- L'emballage alimentaire
 - Le bâtiment
 - Les fibres de PVC
 - Le caractère isolant électrique du PVC lui ouvre le marché du petit matériel électrique
 - Bouteilles, corps creux profilés.
 - Plaques, feuilles, films, disques
 - Objets moulés
 - Mousses et divers fibres
- La forme plastifiée :
- Feuilles, films
 - Tissus enduits et papier, câble
 - Chaussure, produits moulés plastique divers [10].

5. Propriété des fibres naturelles

5.1.Composition chimique des noyaux de dattes

Le tableau suivant présente les principaux constituants des noyaux de dattes. [13]

Tableau 2: Composition chimique des noyaux de dattes

Composition	Valeur %
Eau	7.16
Cendres	1.22
Lipides	8.86
Protides	6.54
Cellulose	17.32
Glucides	58.90

5.2.Composition chimique des noyaux d'olives

Le tableau suivant présente les principaux constituants des noyaux d'olives. [14]

Tableau 3: Composition chimique des noyaux d'olives

Composition	Valeur %
Matière Sèche	75-80
Matières Minérales	3-5
Matières Azotées	5-10
Cellulose brute	35-50
Matières Grasses	8-15

5.3.Composition chimique des fibres de palmier dattier

Le tableau suivant présente les constituants des fibres de palmier dattier DPLF . [15]

Tableau 4: Composition chimique des fibres de palmier dattier

Composition	Valeur %
Cellulose	40.21
Hémicellulose	12.8
Lignine	32.2
Cendre	10.54
Extractif	4.25

6. Propriétés du composé 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate

Le tableau suivant présente les propriétés du composé 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate.

Tableau 5: Propriétés du composé 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate

Aspect	Transparent
État physique	Liquide
Odeur	Inodore
Point d'ébullition	190 °C
Densité	1.045g/Cm ³ à 25°C

Chapitre 3 : Matériaux composites

Chapitre 3 : Matériaux composites

Introduction

D'une manière générale, les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer, toutes les propriétés souhaitées en terme de rigidité, résistance mécanique, ou autre propriété physico-chimique, électrique. C'est pour cela, qu'on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites. [16]

1. Définition

Les matériaux composites sont des matériaux solides constitués de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possède. Le renfort généralement de nature fibreuse permet de supporter la charge de la structure, réduit les contraintes thermiques et assure la rigidité et la résistance macroscopique. La matrice permet de lier le renfort, assurer une protection face aux agents extérieurs et transférer les charges au renfort via la liaison entre la fibre et la matrice. [17]

2. Composites à fibres

Un matériau composite est un composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent sous forme des fibres continues, soit sous forme des fibres discontinues, etc. l'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites. L'importance des matériaux composites à fibres pour justifier une étude exhaustive de leurs comportements mécaniques. [18]

3. Composites à particules

Un matériau composite est un composite à particules si le renfort se trouve sous forme des particules. Une particule par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension

privilegiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines des propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la résistance à l'abrasion, la diminution de retrait etc. Dans de nombreux cas les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le cout du matériau sans en diminuer les caractéristiques. [18]

4. Composants

Les matériaux composites sont constitués de :

4.1. Renforts

C'est le principal porteur constitutif dans le composite (forme, volume). Il confère aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté. Ces renforts permettent également d'améliorer certaines des propriétés physiques : comportement thermique, tenue en température, propriétés électriques, etc. Les caractéristiques recherchées pour les renforts sont des propriétés mécaniques élevées, une masse volumique faible, une bonne compatibilité avec les résines, une facilité de mise en œuvre, un faible coût. [19]

4.1.1. Renfort en fibres discontinues

Des fibres courtes, ou particules (charges sous forme de microbilles, de fibres broyées, d'écaillés ou de poudre), permettent d'améliorer certaines propriétés de la matrice (résistance à l'usure, propriétés thermiques, poids). Celle-ci reste l'élément de base et on obtient alors un « polymère renforcé ». [18]

4.1.2. Renfort continu

Sous forme de fibres longues. Cette forme fibreuse offre une résistance à la rupture et souvent un module d'élasticité beaucoup plus élevé que ceux du même matériau massif, avec une augmentation de la longueur de 10000 fois, ou bien pour le même volume, la surface est multipliée par 100 dans le cas des fibres de verre. [20]

4.2. Matrice

La matrice permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres, lie les fibres du renfort entre eux et assure la répartition de la contrainte c'est « l'emballage ». Les matrices doivent présenter une bonne compatibilité avec le renfort. En outre, elles doivent avoir une masse volumique faible de manière à conserver aux matériaux composites des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées. Les résines les plus utilisées dans les matériaux composites sont :

- les résines thermodurcissables.
- les résines thermoplastiques.

Ces deux types de polymères diffèrent en leurs structures moléculaires aussi bien que leurs comportements. [18]

5. Charges

5.1. Charges renforçantes: L'objet de l'incorporation de charges renforçantes est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine. [18]

5.2. Charges non renforçantes : Les charges non renforçantes ont pour rôle soit de diminuer le coût des résines en conservant les performances des résines, soit d'améliorer certaines propriétés des résines. [18]

6. Additifs

Les additifs se trouvent en faibles quantités (quelques % et moins) et interviennent comme :

- Lubrifiants et agents de démoulage.
- Pigments et colorants. [18]

7. Étude morphologique MEB des polymères

7.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électrons focalisé est dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet différents types d'émissions (Figure 7). [1]

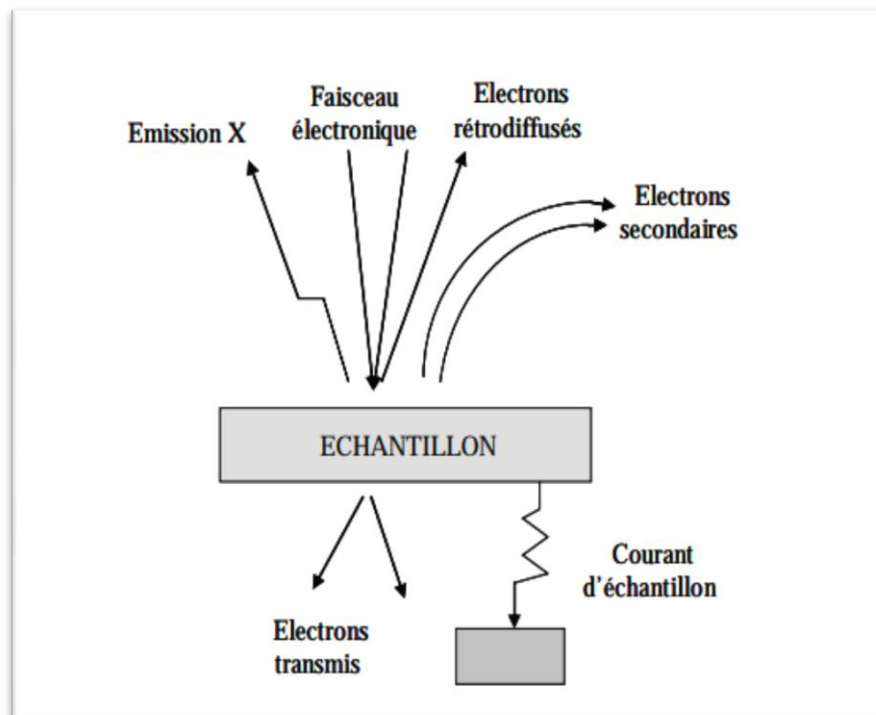


Figure 7: Représentation schématique des interactions faisceau -surface d'échantillon

Chaque type d'électron est recueilli sélectivement puis analysé par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Le microscope électronique à balayage se compose :

1. D'un système optique décomposé en :
 - Une source d'électrons composée d'un filament en tungstène.
 - Un faisceau électronique.

- Un système de lentilles de focalisation et de condensation.
 - Un contrôle électronique pour déplacer le faisceau afin de faciliter l'alignement ou afin d'élaborer l'image.
 - Un système de balayage pour contrôler le grossissement.
2. D'un système de visualisation et d'enregistrement des images produites comportant :
 - Un détecteur des électrons rétrodiffusés et d'électrons secondaires qui repère le signal généré par l'interaction du faisceau d'électrons et l'échantillon, puis l'amplifie en le convertissant en signal électrique.
 - Un système informatique.
 3. D'une pompe à vide munie d'un capteur permettant de faire le vide plus ou moins poussé car les électrons ne se déplacent librement que dans le vide.
 4. D'un support d'échantillons.

Les échantillons de particules sont dispersés sur des pastilles de carbone double face fixées sur des plots. Ces plots sont placés sur le support d'un métalliseur. La chambre du métalliseur est fermée et placée sous vide d'air. Un balayage d'argon permet d'éliminer l'oxygène dans la chambre. Lors de la mise en fonctionnement du métalliseur une forte tension, de faible intensité, traverse une feuille d'or. Les atomes s'ionisent alors et se déposent à la surface de l'échantillon. L'épaisseur de la couche d'or déposée dépend du temps de dépôt mais ne dépasse pas 10 Å. La chambre du métalliseur est ensuite ramenée à pression atmosphérique puis les échantillons sont introduits dans la chambre du microscope.

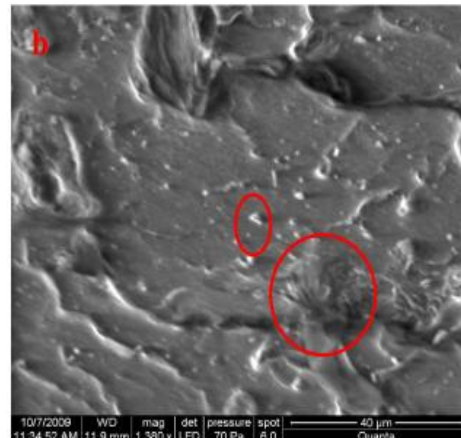
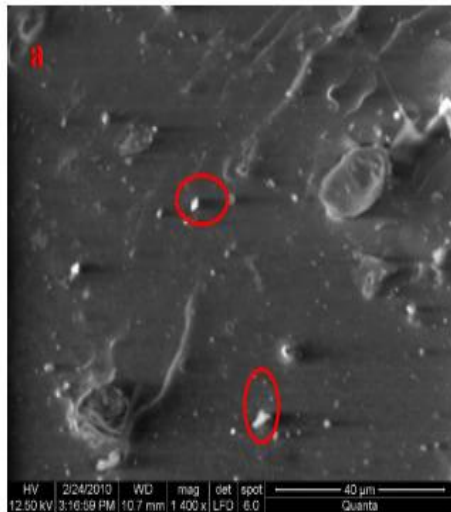
Selon le type d'échantillon à analyser, les conditions opératoires peuvent changer.[1]

7.2. Étude de la morphologie des composites EVA/FGO (éthylène et d'acétate de vinyle /farine de grignons d'olive) par MEB

La microscopie électronique à balayage est effectuée pour observer l'évolution de la morphologie des composites à différents taux de charges ainsi que les composites compatibilisés afin de détecter l'état de dispersion de la farine de grignon d'olive dans la matrice polymère (copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle). L'observation est réalisée à l'aide d'un microscope de type Quanta 200 opérant en mode environnemental

sous 5 et 10 volts sur des surfaces fracturées avec l'azote liquide. Les échantillons ont été attachés sur un stub en aluminium. [1]

L'effet de l'ajout de la farine de grignons d'olive à la matrice polymère EVA sur la morphologie des composites EVA/FGO est illustré en **figure 8 -a, b et c** relative aux taux d'incorporation de la farine de grignons d'olive de 15, 30 et 45 (% en masse), respectivement avec une magnification de 1400X. L'examen de la morphologie de surface montre une nette séparation de phase entre la FGO et la matrice de l'EVA, une surface hétérogène avec apparition de microvides et de craquelures. En effet, la taille des particules de la FGO varie de quelques microns pour atteindre des dizaines de microns indiquant la formation d'agrégats. De plus, le nombre d'agrégats s'accroît avec l'augmentation du taux de la FGO incorporé dans la matrice EVA. Ceci est dû à l'incompatibilité entre la FGO et l'EVA. Bien que, l'EVA contient des groupements polaires provenant de l'acétate qui peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de la cellulose de la farine de grignons d'olive. La compatibilité n'est pas vraiment favorable parce que les chaînes moléculaires de l'EVA sont hydrophobes donc elles ont tendance à repousser celles de la farine de grignons d'olive. [21]



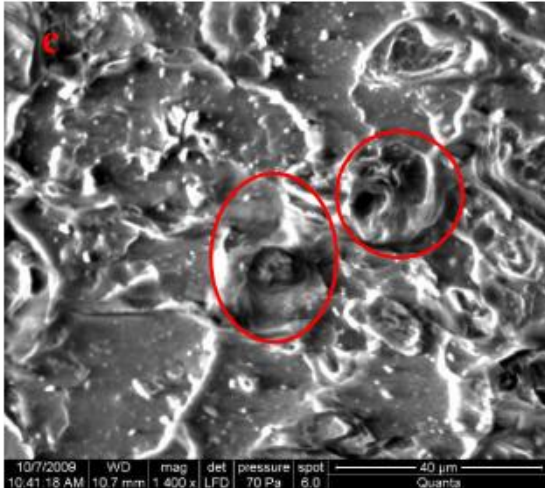


Figure 8: Micrographies en MEB de la surface fracturée de composites EVA/farine de grignons d'olive (a. 15 ; b. 30 ; c. 45. % en masse) 1400X.

8. Études mécaniques, dynamique des polymères par technique DMA

8.1. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

C'est une technique d'analyse expérimentale, couramment utilisée dans l'étude des polymères, permettant d'extraire les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau viscoélastique. Elle met en jeu des essais mécaniques de flexion, torsion ou traction compression, et rend compte de l'évolution de la réponse du matériau sous sollicitations harmoniques « hors résonances ». Elle est généralement utilisée dans l'identification de la température de transition vitreuse des matériaux composés d'une matrice polymère. En effet, l'ensemble des études montre une forte dépendance du comportement viscoélastique à certains paramètres, principalement la température et la fréquence des sollicitations. Ce comportement viscoélastique est généralement décrit par un module complexe

$$(E^* = E' + iE'').$$

Dont la partie réelle E' appelée module élastique, traduit le comportement élastique conservatif du matériau. La partie imaginaire E'' , appelée module de perte, caractérise le comportement visqueux du matériau. Le rapport

$\frac{E''}{E'} = \tan(\delta) = \eta$ est appelé facteur de perte ; δ l'angle de déphasage entre contrainte et déformation. La température du maximum de $\tan \delta$ est la relaxation principale $T\alpha$ du matériau. Elle est supérieure à la température de transition vitreuse de T_g . [22]

8.2. Sollicitation du PMMA (le polyméthacrylate de méthyle) en torsion

Des échantillons de PMMA, de dimensions $33 \times 10 \times 4$ mm, sont analysés dans les basses fréquences avec le viscoanalyseur ARES. La gamme de fréquence dépend de la raideur des échantillons elle s'étend de 0.01 à 10 Hz. Le taux de déformation appliqué est proche de 0.1 %. Les graphes de **la figure 9** présentent les résultats obtenus pour le module conservatif E' et le facteur de perte η sur un échantillon en PMMA. On aura pour chacun des deux paramètres, les évolutions attendues. Dans les très basses fréquences, de l'ordre de 0.01 Hz, On retrouve un module conservatif E' proche du module élastique E mesuré par des essais quasi-statiques. Le module de cisaillement augmente rapidement dans cette gamme de fréquences montrant la présence d'une zone de transition. Le mouvement des chaînes moléculaires semble dépendre de la fréquence de sollicitation. Le matériau passe d'un état vitreux à un état sur-vitreux. On peut suivre sur le graphe de **la figure 9** (b) l'évolution du facteur de perte du PMMA en fonction des fréquences de sollicitations. Le facteur de perte augmente rapidement pour atteindre un maximum entre 3 et 4 Hz, puis il diminue progressivement dans les plus hautes fréquences. L'augmentation de η confirme la présence d'une relaxation du matériau à température ambiante. Cette zone de transition est due essentiellement à une réorganisation des chaînes moléculaires. Dans les plus hautes vitesses, les chaînes n'ont pas le temps de se réorganiser conduisant en la diminution du facteur de perte. [23]

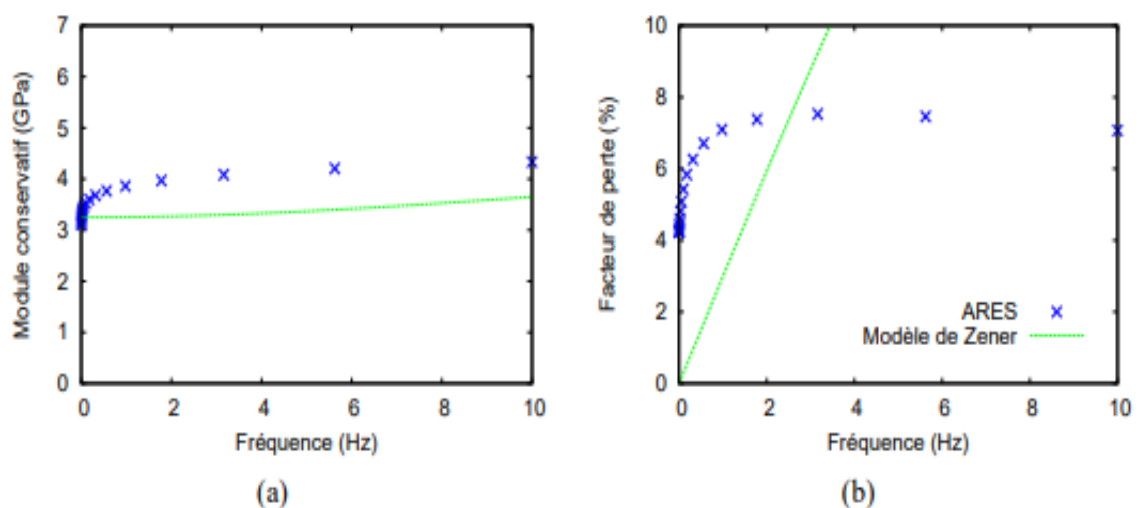


Figure 9: Module conservatif E' (a) et facteur de perte η (b) du PMMA mesurés avec le viscoanalyseur ARES

Chapitre 4 : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisation

Chapitre 4 : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisation

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse utilisée pour élaborer les composites à base de polychlorure de vinyle et les diverses techniques de caractérisation utilisées : la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier pour l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse mécanique dynamique (DMA) pour extraire les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau, et l'analyse mécanique pour évaluer les propriétés mécanique.

1. Préparation des échantillons

1.1. Poudre de noyaux de dattes

Tout d'abord, on lave les noyaux de dattes avec l'eau tiède et l'on sèche à l'air libre pendant 24 heures.

Après, on élimine les restes de dattes.

Ensuite, les noyaux sont broyés par un mortier en cuivre, puis ils sont broyés de façon poussée par un moulin à café domestique.

En fin, en ils sont tamisés par un tamisage, on obtient une poudre fine. **Figure 10**



Figure 10: Les noyaux de datte broyés par un moulin à café domestique. (Source : Auteur)

1.2. Poudre de noyaux d'olive

Tout d'abord, on lave les noyaux d'olive avec l'eau tiède et l'on sèche à l'air libre pendant 24 heures.

Après, on élimine les restes d'olive.

Ensuite, les noyaux sont broyés par un mortier en cuivre. Puis ils sont broyés de façon poussée par un moulin à café domestique.

En fin, ils sont tamisés par un tamisage, on obtient une poudre fine.

1.3. Les fibres de palmier dattier

Les feuilles des palmes sont lavées avec l'eau puis le savon liquide et on lave avec l'eau tiède puis l'eau froide puis on sèche pendant une période de 24 heures dans des conditions ambiantes selon le climat et 2 heures dans l'étuve à 80 °C. Les feuilles séchées sont de nouveau lavées avec l'eau distillée et l'on sèche encore pendant 48 heures. **Figure**

12



Figure 11: Feuilles des Palmes (Source : Auteur)



Figure 12: DPLF séché dans l'étuve à 80°C pendant 2h (Source : Auteur)

2. Préparation des solutions

2.1. Solution de NaOH 1%

Pourcentage en poids %p/p

$$\%p/p = \frac{\text{masse solut } \acute{e}}{\text{masse solution}} * 100$$

On pèse 20 g de NaOH avec une balance de précision et l'on verse dans une fiole de 2 litre et en verse une quantité d'eau distillée jusqu'à dissoudre NaOH puis on complète avec l'eau distillées jusqu'au trait de la fiole jaugée.



Figure 13: 20 g de NaOH (Source : Auteur)



Figure 14: Solution de NaOH 1% (Source : Auteur)

2.2. Acide acétique dilué

Dans une fiole de 1 litre on verse 100ml d'acide acétique et on complète avec l'eau distillée jusqu'à atteindre 1 litre.

3. Traitement de la fibre DPLF par NaOH

Les feuilles de fibre du palmier ont été coupées à des dimensions de 5 à 6 cm de longueur et trempées dans une solution de NaOH à 1% à 30 °C, les fibres ont été immergées dans la solution de NaOH pendant 24 h, les fibres ont été ensuite lavées plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les restes de NaOH à la surface des fibres.

On les neutralise avec l'acide acétique dilué et on lave avec l'eau distillée jusqu'à neutralisation PH=7.

Ensuite les fibres sont séchées à la température ambiante pendant 48h, puis séchées dans l'étuve à 80 °C pendant 48h.

Puis ils sont broyés de façon poussée .

En fin, ils sont tamisés par un tamisage, on obtient une poudre fine. **Figure 17**



Figure 15: DPLF immergée dans la solution de NaOH 1% (Source : Auteur)



Figure 16: DPLF immergée dans la solution de NaOH 1% après 24 h (Source : Auteur)



Figure 17: Broyage et tamisage de DPLF traité par NaOH (Source : Auteur)



Figure 18: PH basique de DPLF traités par NaOH (Source : Auteur)



Figure 19: PH acide après neutralisation par acide acétique (Source : Auteur)

4. Traitement de la fibre DPLF par le 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate

On dissout le MPS à 1% dans un mélange de (méthanol/ eau) (90/10) (w/w), on ajoute l'acide acétique pour ajuster le pH à 4, sous agitation continue pendant 10 mn et à température 30 °C. Les fibres sont immergées dans la solution préparée, sous une agitation pendant 3h et à température de 40°C. Puis filtrées et séchées à l'air libre pendant 24 h, suivi par un séchage à l'étuve à 80 °C pendant 24h. **Figure 20**



Figure 20: Traitement de DPLF par le MPS (Source : Auteur)



Figure 21: Poudre de DPLF traité par MPS (Source : Auteur)

5. Préparation des mélanges

Les différentes formulations choisies pour la préparation de nos échantillons sont données dans le **tableau 6** Suivant :

Tableau 6: Les différentes formulations choisies pour la préparation de nos échantillons

Mélanges	PVC	DPLF	DPLF traitée par NaOH	DPLF traitée par MPS	Noix de dattes	Noix d'olive	PVC+ CaCO ₃
B0 (PVC/DPLF 0%)	200 g	0 g	-	-	-	-	-
B1(PVC/DPLF 10%)	180g	20g	-	-	-	-	-
B2(PVC/DPLF 15%)	170 g	30 g	-	-	-	-	-
B3(PVC/DPLF 20%)	160g	40g	-	-	-	-	-
B4(PVC/DPLF 30%)	140 g	60 g	-	-	-	-	-
B5(PVC/DPLF 15%+ CaCO₃)	-	15 g	-	-	-	-	185 g
-----PVC/ Fibre traitée NaOH 10%	180 g	-	20g	-	-	-	-
PVC/ Fibre traitée NaOH 15%	170 g	-	30 g	-	-	-	-
PVC/ Fibre traitée NaOH 20%	160 g	-	40 g	-	-	-	-

PVC/ Fibre traitée NaOH 30%	140 g	-	60 g	-	-	-	-
PVC/ Fibre traitée NaOH + CaCO3 15%	-	-	15 g	-	-	-	185 g
PVC/ Fibre traitée MPS 10%	180 g	-	-	20 g	-	-	-
PVC/ Fibre traitée MPS 15%	170 g	-	-	30 g	-	-	-
PVC/ Fibre traitée MPS 20%	160 g	-	-	40 g	-	-	-
PVC/ Fibre traitée MPS 30%	140 g	-	-	60 g	-	-	-
PVC/ Fibre traitée MPS + CaCO3 15%	-	-	-	15 g	-	-	185 g
PVC/ noix de dattes 5%	190 g	-	-	-	10 g	-	-
PVC/ noix de dattes 15%	170 g	-	-	-	30 g	-	-
PVC/ noix de dattes 25%	150 g	-	-	-	50 g	-	-
PVC/ noix de dattes 15% + CaCO3	-	-	-	-	15 g	-	185 g
PVC/ noix d'olives 5%	190 g	-	-	-	-	10 g	-

PVC/ noix d'olives 15%	170 g	-	-	-	-	30 g	-
PVC/ noix d'olives 25%	150 g	-	-	-	-	50 g	-
PVC/ noix d'olive 15% + CaCO3	-	-	-	-	-	15 g	185 g

6. Préparation des plaques

6.1. Calandrage

Ce matériau a été obtenu à l'aide d'un malaxeur de type Schwabenthan polymix 200p.

Figure 23

Après la préparation de nos mélanges selon **le tableau 6**, on verse chaque mélange dans la machine de calandrage pour obtenir des bandes. **Figure 22**



Figure 22: Une bande de PVC vierge obtenue par calandrage (Source : Auteur)



Figure 23: Machine de calandrage Schwabenthan polymix 200 (Source : Auteur)

6.2. Moulage

Pour mouler nos plaques, nous utilisons une presse hydraulique de marque Schwabenthan polystat 300 S. **Figure 24**

Les bandes obtenues par calandrage ont été coupées et on pèse 150 g. elles sont introduites dans le moule entre deux feuilles d'aluminium et compressées à l'aide de la presse, à une température de 170 °C, sous une pression de 300 bar.

Des plaques d'épaisseur 2 mm sont obtenues.



Figure 24: Une presse hydraulique Schwabenthan polystat 300 S. (Source : Auteur)

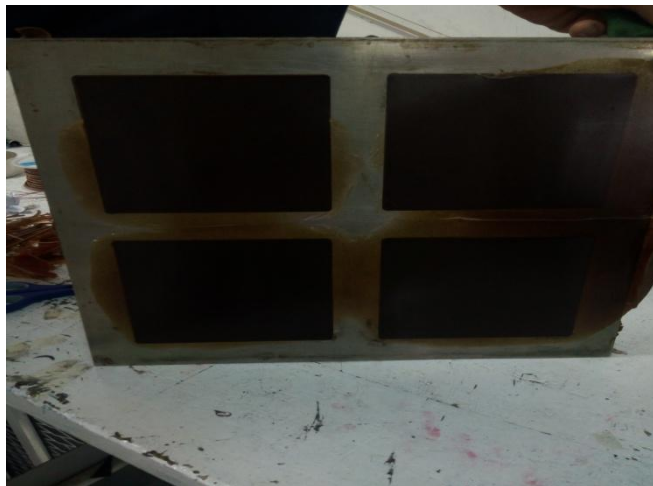


Figure 25: Les plaques (Source : Auteur)

7. Techniques de caractérisations

7.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

7.1.1. Définition

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. [24]

7.1.2. Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 Cm^{-1} et 400 Cm^{-1} ($2.5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. [25]

Par conséquent un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau : spectre de vibration infra rouge.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde (que le matériau absorbe) et les intensités de l'absorption.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes [26]

► **Informations qualitatives** : les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables de données permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

► **Informations quantitatives** : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

Les spectres d'absorption infrarouge (IR) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU FTIR-8400S qui est installé au laboratoire de chimie de l'université de Biskra (**figure 26**).



Figure 26: Spectrophotomètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU FTIR-8400S
(Source : Auteur)

Les échantillons à analyser sont préparés sous forme des pastilles. Il s'agit de mélange une quantité de 0.001g de farine de fibre traitée et non traitée et une quantité de 0.2g de bromure de potassium KBr.



Figure 27: Presse à vide (Source : Auteur)



Figure 28: Préparation des pastilles (Source : Auteur)



Figure 29: Les pastilles de nos échantillons (Source : Auteur)

7.2. Tests mécaniques

7.2.1. Test de traction

L'essai de traction est la méthode expérimentale qui est utilisée couramment pour la détermination des comportements mécaniques des matériaux. Ces comportements sont décrits par un ensemble de relations entre les contraintes, les déformations et leur évolution au cours du temps. On exerce une force de traction sur un cylindre de longueur qu'on a déterminé, car les résultats d'essai sont influencés par la précision de mesure des dimensions de l'éprouvette, Jusqu'à sa rupture. En enregistrant la force F appliquée à l'éprouvette par la machine de traction et son allongement progressif, on remarque que l'effort fourni augmente avec l'allongement puis atteint un maximum et commence à décroître. [27]

La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des plaques est effectuée au niveau de l'entreprise ENICAB de Biskra à l'aide d'une machine de traction de type Zwick/Roell . La machine est reliée à un micro-ordinateur qui effectue tous les calculs nécessaires et trace les courbes contrainte/déformation. **Figure 30**



Figure 30: Machine de traction de type Zwick/Roell

(Source : Auteur)

➤ **Préparation des éprouvettes**

Les essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes découpées à l'aide d'un emporte-pièce de dimensions normalisées .**Figure 31**



Figure 31: Préparation des éprouvettes (Source : Auteur)

Pour chaque échantillon « formulation », trois éprouvettes ont subi l'essai de traction sur une machine de traction de type Zwick/Roell. **Figure 32**



Figure 32: Machine de traction de type Zwick/Roell (Source : Auteur)

➤ **Étapes de l'essai**

L'essai de traction nécessite la réalisation des étapes suivantes:

- Il faut d'abord introduire les données relatives de l'éprouvette à tester dont : son épaisseur h , sa largeur b_0 .
- Placer l'éprouvette dans la machine d'essai de traction.
- Démarrer la machine et la courbe s'affiche progressivement sur l'écran.



Figure 33: Mesure des dimensions de l'éprouvette (Source : Auteur)

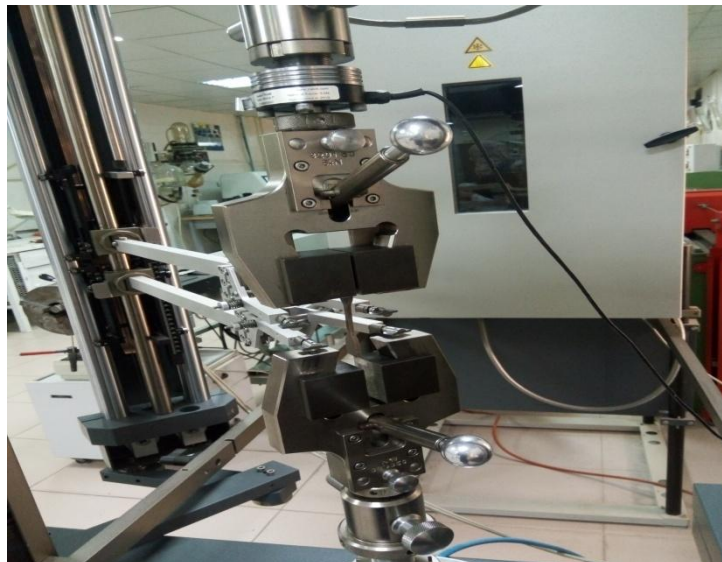


Figure 34: Éprouvette d'essai mise en place dans la machine de traction (Source : Auteur)

7.2.2. Test de la dureté shore A

La dureté Shore mesure la résistance qu'oppose une surface de l'échantillon (matières plastiques et élastomères) à la pénétration de la bille ou la pointe d'un duromètre Shore [28].



Figure 35: Durometre Shore A (Source : Auteur)

➤ Mode opératoire

1. Tenir l'appareil à la main.
2. Appliquer lentement et régulièrement la partie avec la pointe (pénétrateur) sur la plaque.
3. Lire la valeur indiquée.

Effectuer 5 mesures et calculer la moyenne pour obtenir la valeur de dureté la plus précise possible.



Figure 36: Test de la dureté Shore (Source : Auteur)

7.2.3. Stabilité thermiques

➤ Appareillage d'essai

- Tubes en verre fermés.
- Un papier universel, indicateur de pH.
- Un appareil thermostatique pour maintenir la température à la valeur spécifiée dans la norme du type de câble considéré, ou, à défaut d'indication dans celle-ci, à 200 ± 0.5 °C. **figure 38**

Un bain d'huile doit être utilisé de préférence pour les essais.

- Un thermomètre gradué.
- Un chronomètre.

➤ Mode opératoire

- Sur chaque mélange, on prélève deux échantillons, chaque échantillon doit être constitué de deux ou trois petites bandes, chacune d'une longueur comprise entre 20 mm et 30 mm.
- On introduit une bande de papier indicateur sec d'environ dans la partie supérieure, ouverte, du tube en verre. **Figure 37**
- On place le tube de verre dans l'appareil thermostatique qui a déjà atteint la température spécifiée. Le tube plonge dans l'appareil sur une hauteur de 60 mm.
- On mesure le temps mis par le papier universel indicateur. On considère que le changement de coloration est atteint quand le rouge du papier universel commence à devenir visible.



Figure 37: Préparation des tubes pour l'essai de stabilité thermique (Source : Auteur)



Figure 38: Appareil thermostatique (Source : Auteur)

7.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour l'étude morphologique des échantillons nous avons utilisé un microscope électronique à balayage au niveau de laboratoire de LPCMA Biskra, de type TESCAN VEGA3, équipé d'un système d'analyse EDX, dont l'interface est pilotée par un logiciel. Une analyse EDX a été utilisée pour confirmer la composition des plaques.



Figure 39: Un microscope électronique à balayage de type TESCAN VEGA3 (Source : Auteur)



Figure 40: Métaliseur (Source : Auteur)

7.4. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les tests dynamiques mécaniques ont été effectués sur une machine DMA, de marque Q800 au niveau de laboratoire de recherche chimie appliquée (LCA).



Figure 41: Machine de DMA de marque DMA Q 800 (Source : Auteur)

Chapitre 5 : Interprétation des résultats

Chapitre 5 : Interprétation des résultats

Dans ce chapitre on présente les résultats de l'étude expérimentale pour les différentes compositions préparées pour cette étude.

1. Étude mécanique des compositions PVC/Fibre DPLF

L'étude mécanique des compositions PVC + fibre de palmier à différentes proportions, a montré un comportement qui se traduit par un durcissement du polymère.

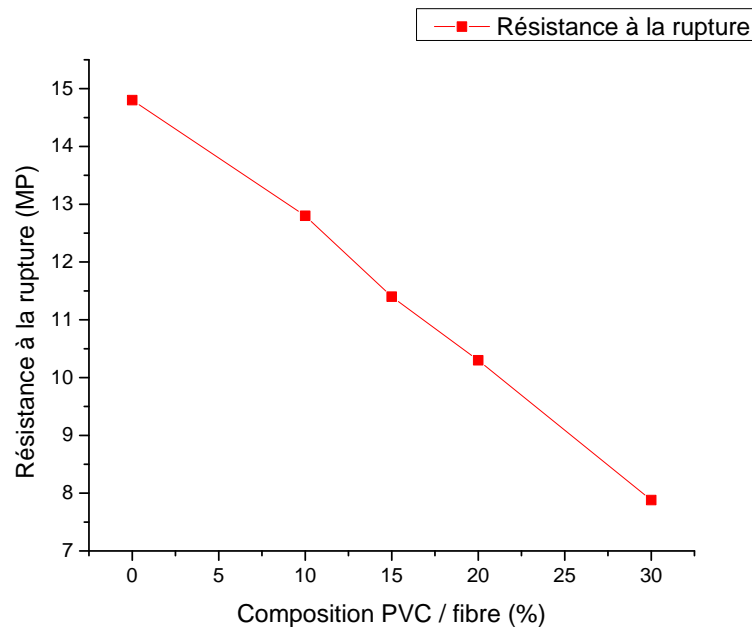


Figure 42 : Évolution de la résistance à la rupture de la composition PVC/Fibre DPLF

Ceci devient clair sur les courbes de la résistance à la rupture, où l'on remarque qu'avec l'augmentation du taux de fibre DPLF, dans la composition, la résistance à la rupture diminue. (**Figure 42**)

Tableau 7: La résistance à la rupture des compositions PVC/Fibre DPLF

Composition	PVC/DPLF 0%	PVC/DPLF 10%	PVC/DPLF 15%	PVC/ DPLF 20%	PVC/DPLF 30%
Résistance à la rupture MPa	14.8	12.8	11.4	10.3	7.88

Pour ce qui est de l'allongement à la rupture, on note la même tendance c'est –à– dire une diminution des valeurs.

L'allongement diminue pour les compositions qui renferment des taux de DPLF supérieur à 20 pour cent, ceci trouve son explication par le fait que l'ajout de fibre tend à faire diminuer le caractère thermoplastique du polymère. (**Figure 43**)

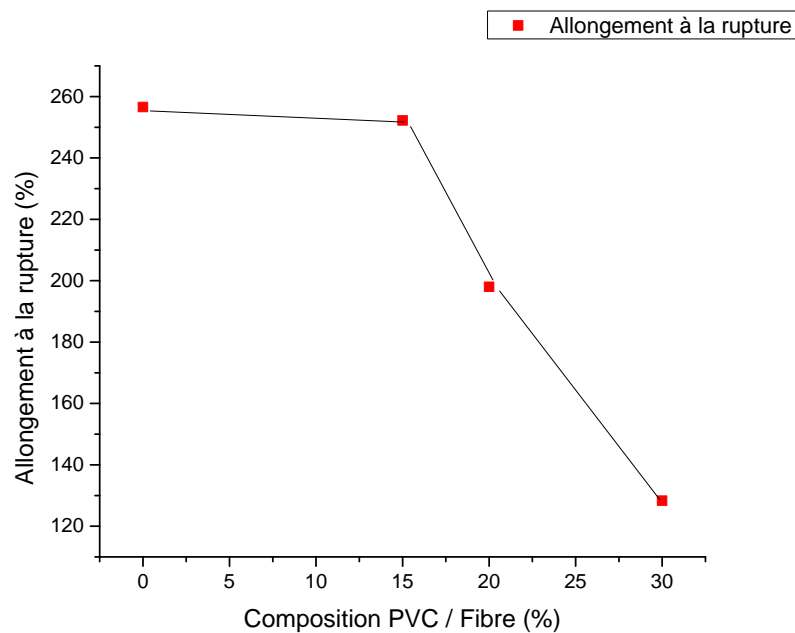
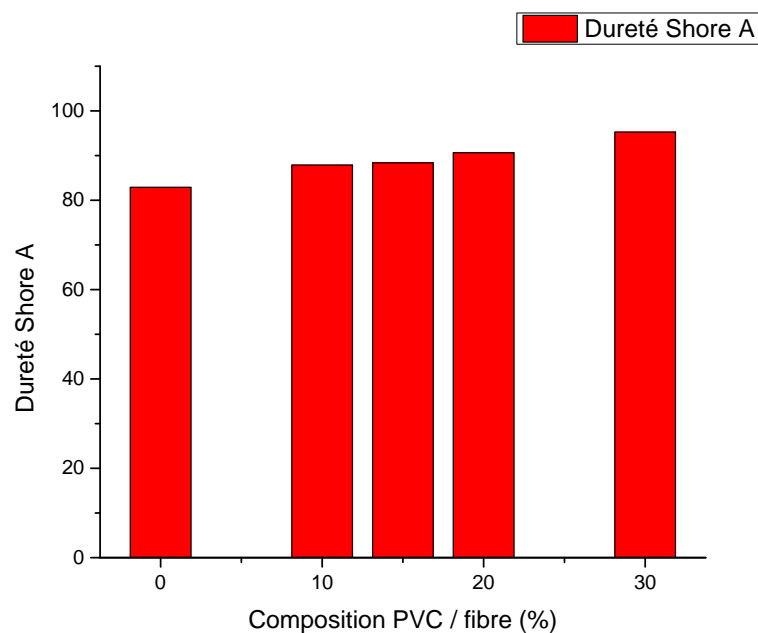
**Figure 43:** Évolution de l'allongement à la rupture des compositions PVC/Fibre.

Tableau 8: L'allongement à la rupture des compositions PVC/Fibre

Composition	PVC/DPLF 0%	PVC/DPLF 10%	PVC/DPLF 15%	PVC/DPLF 20%	PVC/DPLF 30%
Allongement à la rupture %	256.6	180.8	252.2	198	128.3

Il a été réalisé le test de la dureté Shore A sur ces compositions, les résultats d'analyse ont montrés que les valeurs de la dureté Shore A augmentent avec l'augmentation du taux de la fibre incorporée dans le polymère. Ceci trouve son explication par le fait que la nature chimique de la fibre entre autres sa composition chimique fait diminuer le caractère thermoplastique du PVC, comme montré sur la figure44

**Figure 44:** Évolution de la dureté Shore A des compositions PVC/Fibre

Pour ce qui du test de la stabilité thermique, on note une nette augmentation des valeurs de la stabilité pour les diverses compositions comparativement à celle pour le PVC vierge. Ceci trouve son explication par le fait que l'ajout d'une proportion de fibre retarde le dégagement du chlorure d'hydrogène de la réaction de dégradation et fait piéger son départ. **Figure 45**

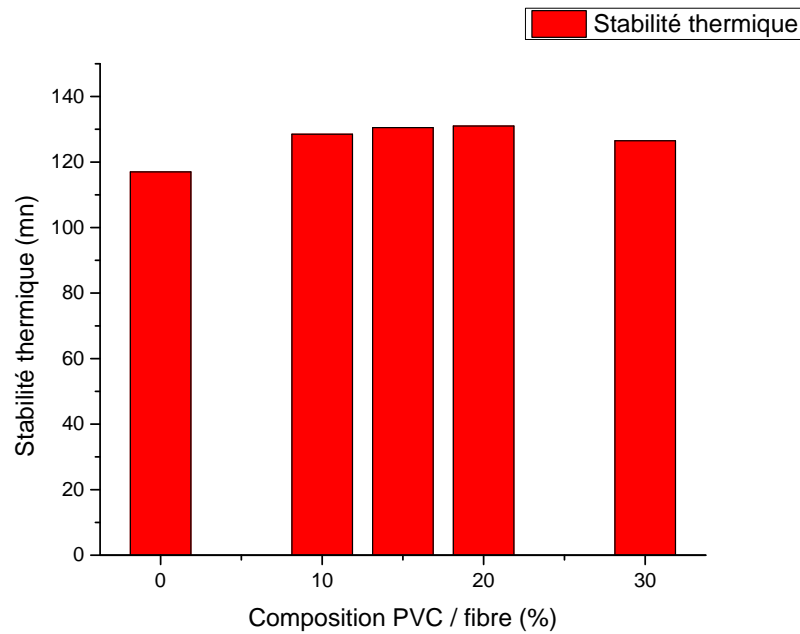


Figure 45: Évolution de la stabilité thermique des compositions PVC/Fibre

L'étude spectroscopique infrarouge a été faite dans le but d'une caractérisation structurale de la fibre, du polymère et d'une composition fibre + polymère.

Les spectres ont été tirés sous forme solide, pastilles en KBr. D'après l'allure de ces derniers, on notera l'existence des pics caractéristiques sur les spectres, des différents groupements. Les valeurs des fréquences d'absorption caractéristiques sont regroupées dans les tableaux suivants :

- Polymère vierge PVC :

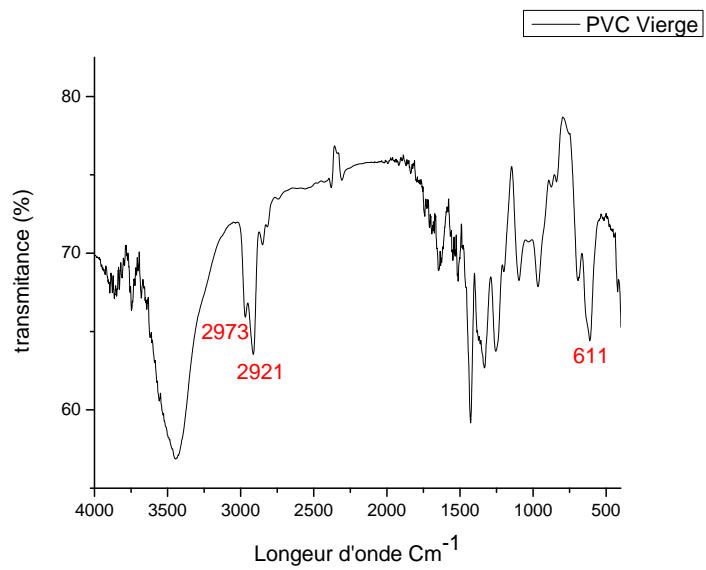


Figure 46: Spectre infrarouge du PVC vierge

Tableau 9: Fréquences caractéristiques du PVC vierge

Liaison	C-H alcane	C-Cl
Fréquence Cm^{-1}	2973 et 2921	611

- Fibre DPLF

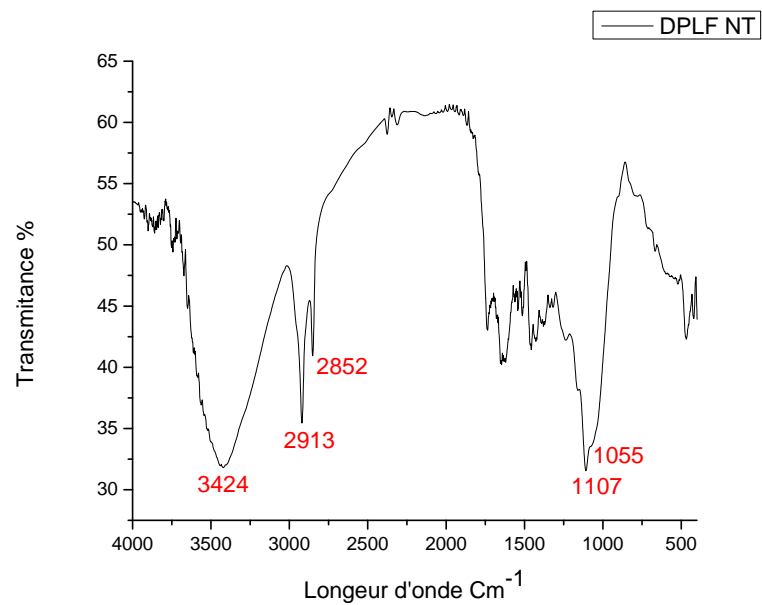


Figure 47: Spectre infrarouge de la fibre DPLF

Tableau 10: Fréquences caractéristiques de la fibre DPLF

Liaison	O-H associée	C-H alcane	C-O	C-O-C
Fréquence Cm^{-1}	3424	2913 et 2852	1107	1055

- Composition PVC / DPLF 15 %

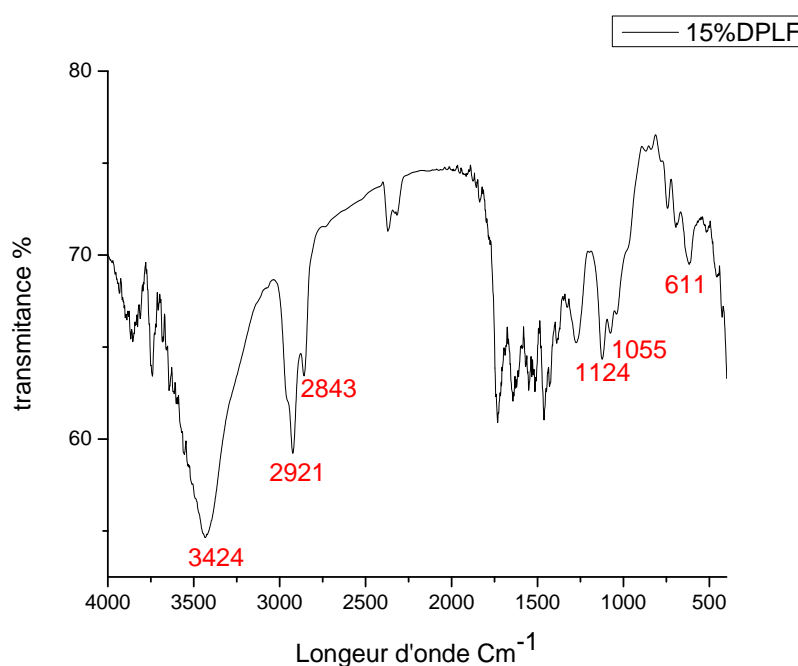


Figure 48: Spectre infrarouge de la composition PVC / fibre 15%

Tableau 11: Fréquences caractéristiques de la composition PVC/Fibre

Liaison	O-H associée	C-H alcane	C-O	C-O-C	C-Cl
Fréquence Cm^{-1}	3424	2921 et 2843	1224	1055	611

2. Etude mécanique de la composition PVC /additifs 15%

Afin d'expliquer et de montrer l'influence de la charge minérale CaCO_3 ainsi que la nature de la fibre utilisée sur les propriétés mécaniques des compositions préparées, on dresse les tableaux suivants :

Tableau 12: Propriétés mécaniques des compositions de PVC/ DPLF – PVC /noix de dattes – PVC/ noix d'olive avec et sans charge minérale.

Propriétés mécaniques	PVC fibre DPLF 15%	PVC noix de dattes 15%	PVC noix d'olives 15%
Résistance (MPa)	11.4	11.5	11.2
Allongement (%)	252.2	227.9	301.1
Dureté Shore A	88.38	89.64	87.38
Stabilité thermique (mn)	130.5	139.5	133
Mêmes compositions + CaCO_3			
Résistance (MPa)	12.1	11.5	11.1
Allongement (%)	220.0	195.6	342.0
Dureté Shore A	89.32	88.14	86.64
Stabilité thermique (mn)	140.5	152.0	155.5

Les résultats du tableau ont montrés que la nature de la fibre utilisée, DPLF, noix d'olives, noix de dattes, influe peu et faiblement sur les propriétés mécaniques en général. Seulement, il faut noter que l'ajout de quantité de charge minérale- carbonate de calcium et comme charge inerte au polymère augmente la stabilité thermique de la composition ; le mécanisme par lequel s'effectue cette stabilité est que le calcium peut piéger le départ du chlore par établissement de liaisons entre le chlore et les atomes de calcium. Voir schema **Figure 49**

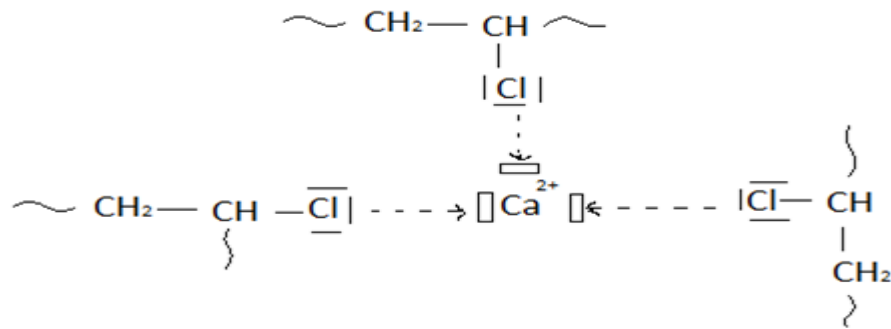


Figure 49: Schéma de mécanisme de stabilité

- Une étude mécanique des compositions PVC/ additif a été réalisée en choisissant les poudres de noix d'olives et de dattes à des taux de 5-15 et 25 %. D'après les résultats du **tableau 13** ; on remarque une chute des valeurs de l'allongement à la rupture pour les deux additifs choisis, lorsqu'on passe du taux de 5 à celui 25 %, le caractère thermoplastique diminue, entraînant ainsi une élévation de la rigidité du matériau se traduisant par une dureté ou ce dernier devient dur et cassant.

Tableau 13: Propriétés mécaniques de compositions polymère / noix de dattes et polymère/ noix d'olives

	PVC / noix de dattes			PVC/ noix d'olives		
	5%	15%	25%	5%	15%	25%
Résistance à la rupture (MPa)	14.3	11.5	8.88	14.8	11.2	8.71
Allongement à la rupture (%)	358	227.9	156.2	322.3	301.1	325
Dureté Shore A	83.1	89.64	90.12	83.28	87.38	89.22
Stabilité thermique (mn)	123	139.5	123	118	133	131

L'étude spectroscopique par la technique infrarouge de ces compositions a montré une similitude presque identique pour les spectres PVC / noix de dattes et PVC/ noix d'olives à 15%, presque les mêmes bandes d'absorption caractéristiques, ce qui trouve une explication ou l'on considère que les deux additifs au polymère PVC, ont une proche

composition chimique. La seule différence est décelée pour la fibre de palmier dattier dans la composition PVC/fibre DPLF, carbonate de calcium.

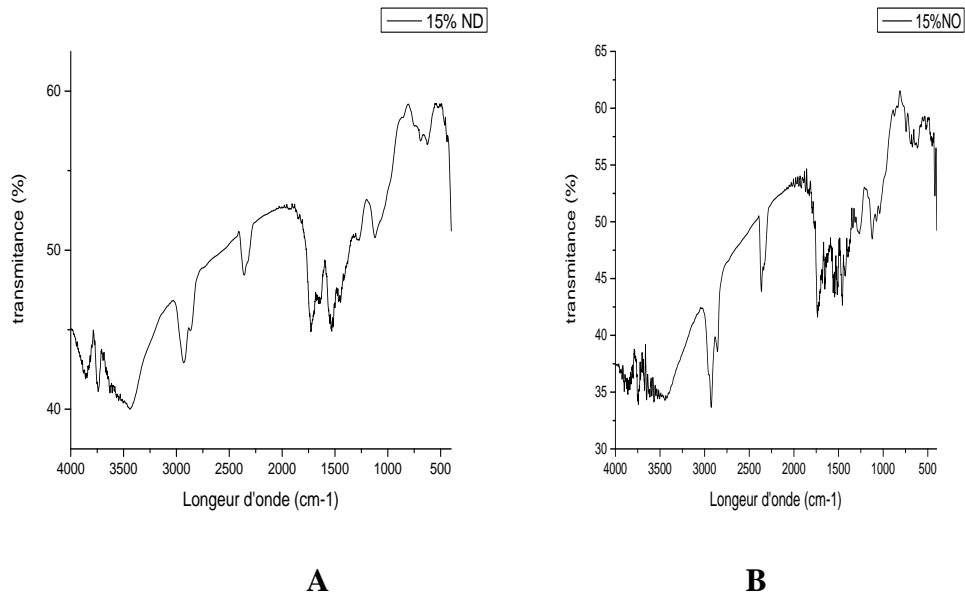


Figure 50 : (A) Spectre IR de la composition PVC/ 15% noix de dattes- (B) Spectre IR de la composition PVC/ 15% noix d'olives

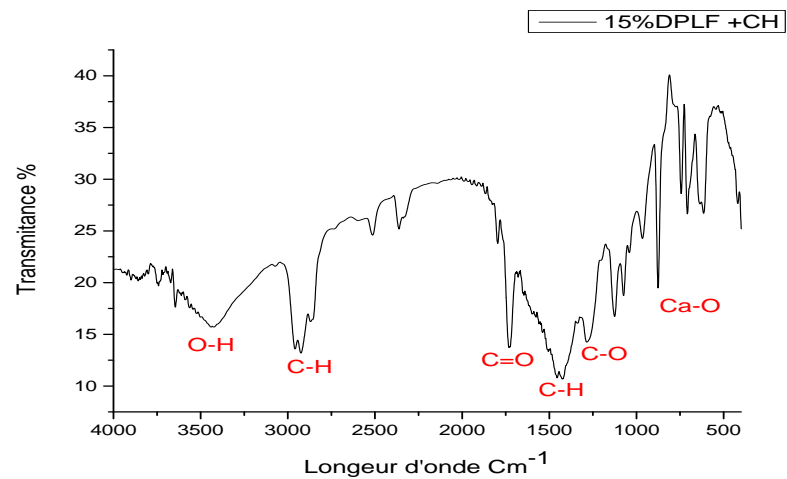
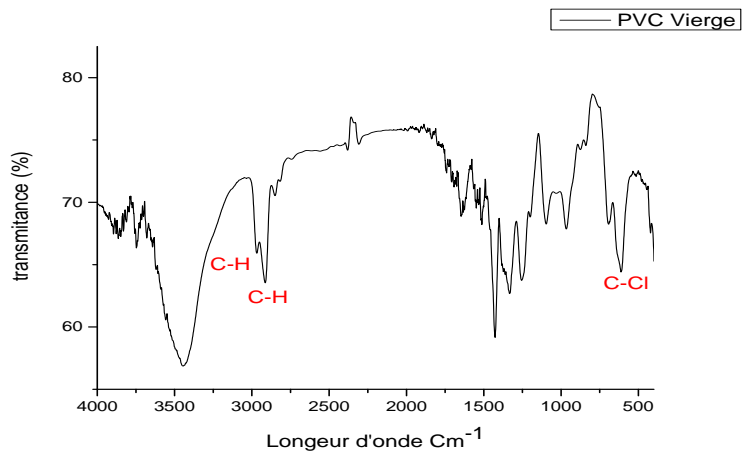
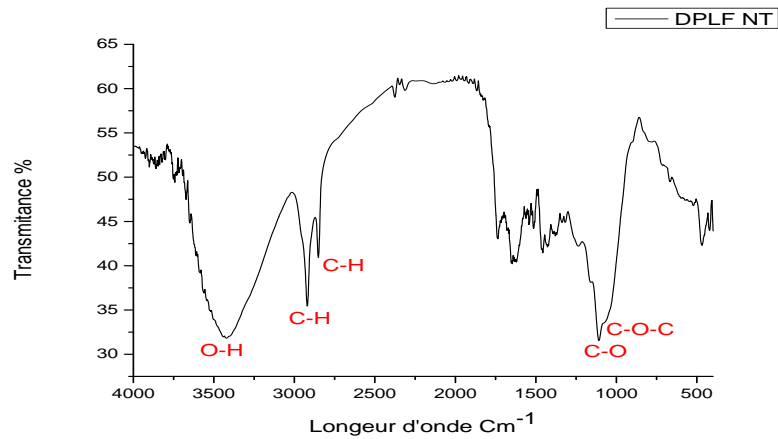
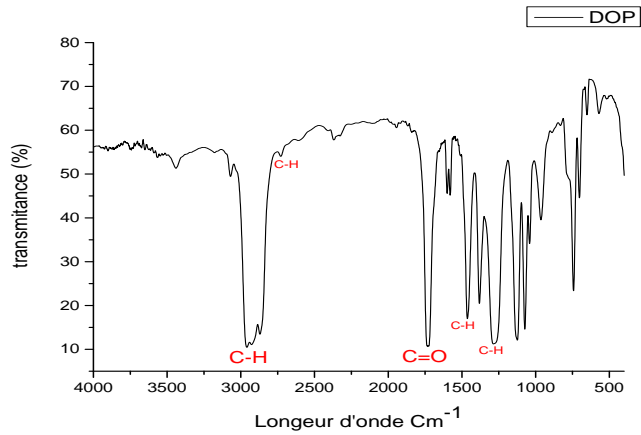


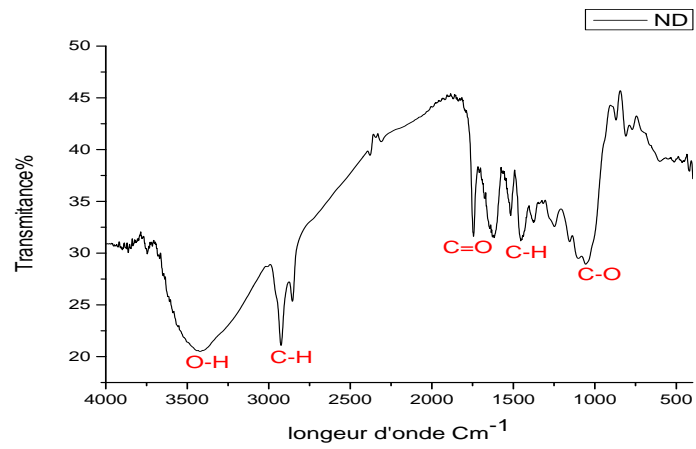
Figure 51: Spectre IR 15% DPLF + Charge CaCO_3

3. Étude spectroscopique infrarouge des diverses compositions

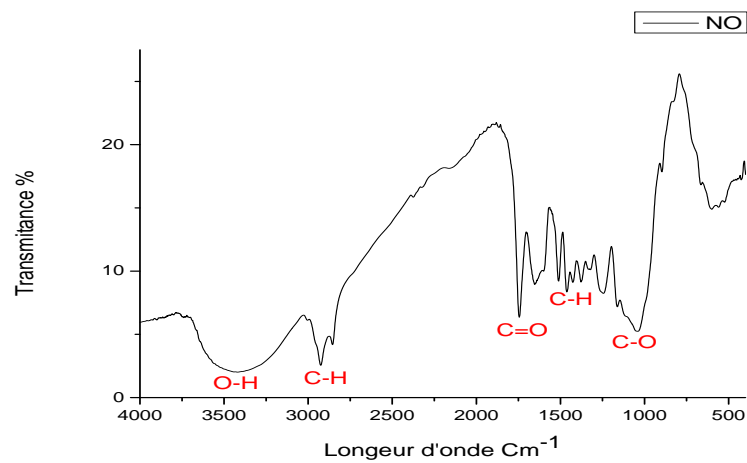
Dans un but de caractériser les divers constituants de nos mélanges. Une étude a été menée, les spectres infrarouges de ces constituants des compositions sont illustrés comme suit :



C



D



E

Figure 52: (A) Spectre IR de l'huile DOP, (B) Spectre IR de la fibre DPLF
 (C) Spectre IR du PVC vierge, (D) Spectre IR des noix dattes
 (E) Spectre IR des noix d'olives

4. Étude de l'influence des traitements chimiques par une solution de NaOH à 1%, et par le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate à 1%

Les résultats des paramètres mécaniques des compositions renferment la fibre est traitée par NaOH, puis par le composé 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate et celle non traitée sont regroupées dans les tableaux suivants :

Tableau 14: Résultats des paramètres mécaniques des compositions PVC/DPLF, PVC/DPLF traitée par NaOH, PVC/DPLF traité par 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate

	Traitement de la fibre par NaOH				DPLF sans traitement				Traitement de la fibre par 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate			
	10%	15 %	20%	30%	10 %	15 %	20 %	30 %	10 %	15 %	20 %	30%
Résistance à la rupture (MPa)	14.2	11.9	11.1	7.34	12.8	11.4	10.3	7.8	12.5	11.3	10.4	8.65
Allongement à la rupture (%)	279.5	229.5	192.6	123.4	180.8	252.2	198	128.3	237.5	202.5	130	151
Dureté Shore A	88.66	89.86	92.46	94.62	87.86	88.38	90.62	95.26	88.9	89.9	92.48	95.28
Stabilité thermique (mn)	140	153.5	148	141	128.5	130.5	131	126.5	142	140.5	151.5	166

Tableau 15 : Résultats des paramètres mécaniques des compositions PVC/ DPLF 15% + CaCO₃, PVC/DPLF 15% traitée par NaOH + CaCO₃, PVC/DPLF 15% traitée par 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate + CaCO₃

	Traitement de la fibre par NaOH 15% + CaCO ₃	DPLF 15% + CaCO ₃	Traitement de la fibre par 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate, 15% + CaCO ₃
Résistance à la rupture (MPa)	10.6	12.1	11.8
Allongement à la rupture (%)	189.2	220	267
Dureté Shore A	91.64	89.32	91.02
Stabilité thermique (mn)	139	140.5	160.5

On remarque d'après les valeurs des paramètres mécaniques, que la stabilité thermique augmente pour la composition PVC/ CaCO₃ – fibre 15% traitée par le composé 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate, comparativement à celle non traitée. Ceci trouve son explication dans le fait que le traitement libère l'hémicellulose et la lignine, donc renforcement du caractère cristallin par la cellulose dans la composition ce qui donne une stabilité thermique. De plus les propriétés électropositives du 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate dans le composé par la présence du silicium laissent affirmer qu'il y a possibilité de création d'associations entre le chlore atome électronégatif et l'atome de silicium, ce qui retarde plus au moins le départ du chlore, donc élévation de la stabilité.

Il est à noter à partir du tableau -15-, que la composition PVC/ CaCO₃ - 15% DPLF, traitée par 1% du 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate présente un allongement à la rupture élevé- (267% - 220% pour la composition non traitée) qui peut être expliquer par le fait de l'accroissement du caractère cristallin dans la composition ce qui élève l'allongement et diminue la résistance.

Pour une caractérisation structurale des diverses compositions, les spectres IR des compositions PVC/ fibre DPLF 15% traitée par NaOH et PVC/ fibre traitée par 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate ont été tirés (voir **figure 53**)

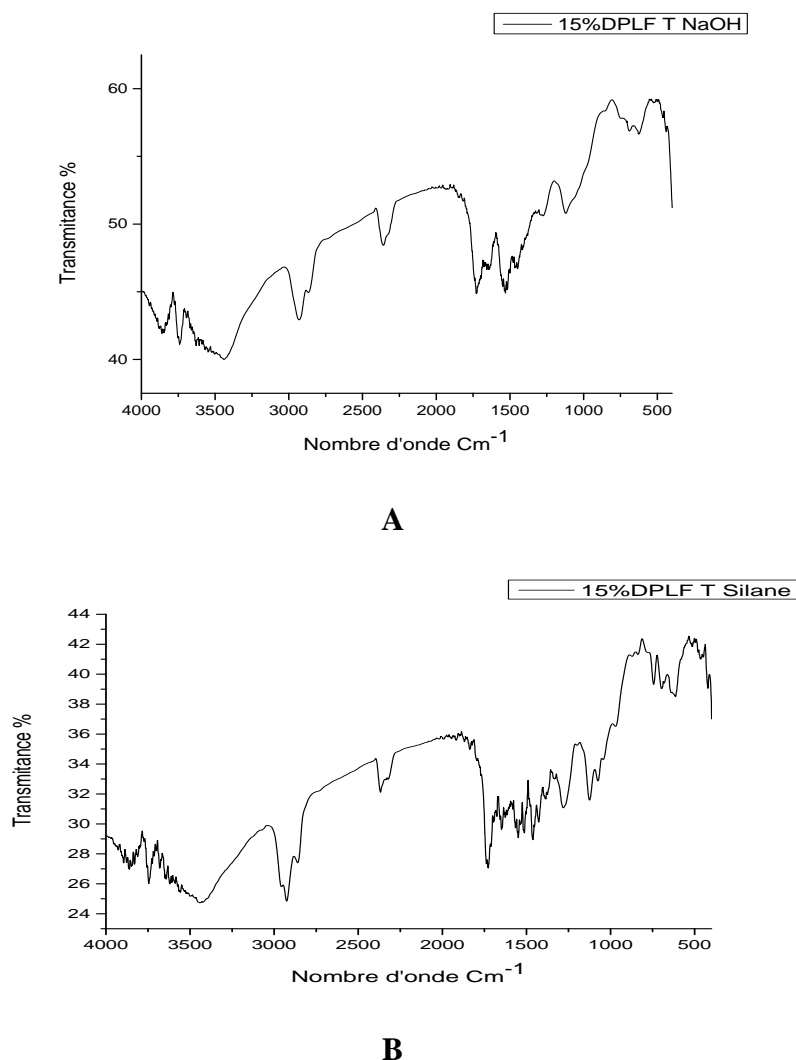


Figure 53: (A) Spectre IR de la composition PVC / fibre 15% traitée par NaOH 1 %
(B) Spectre IR de la composition PVC /fibre 15% traitée par 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate 1%

5. Étude morphologique par MEB des compositions

L'étude morphologique a été menée pour certaines compositions, dans le but de voir la possibilité de cohésions entre la structure macromoléculaire du PVC et celle de la fibre DPLF, ainsi que celle des noix de dattes et d'olives et d'essayer de trouver une relation entre les propriétés définies précédemment et la structure.

Au vu des micrographies A, B et C pour les compositions renfermant un taux de fibre DPLF de 10,15 et 30%, on remarque beaucoup de cavités et d'agglomérats où agrégats pour celle de 10%, et ce phénomène diminue pour la composition à 30%, donc une certaine cohésion et homogénéité entre la matrice polymère et la fibre s'installe pour cette composition.

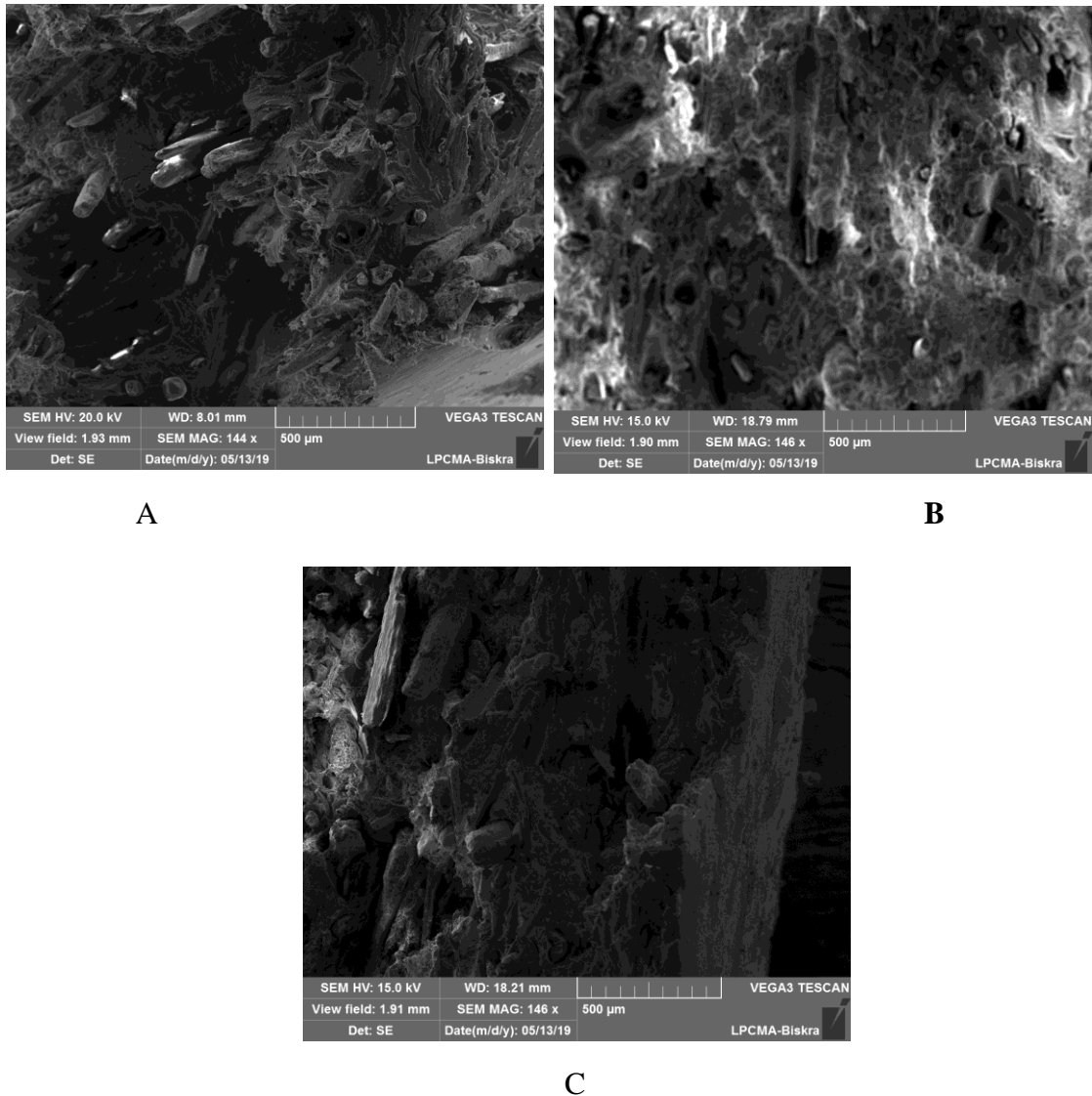
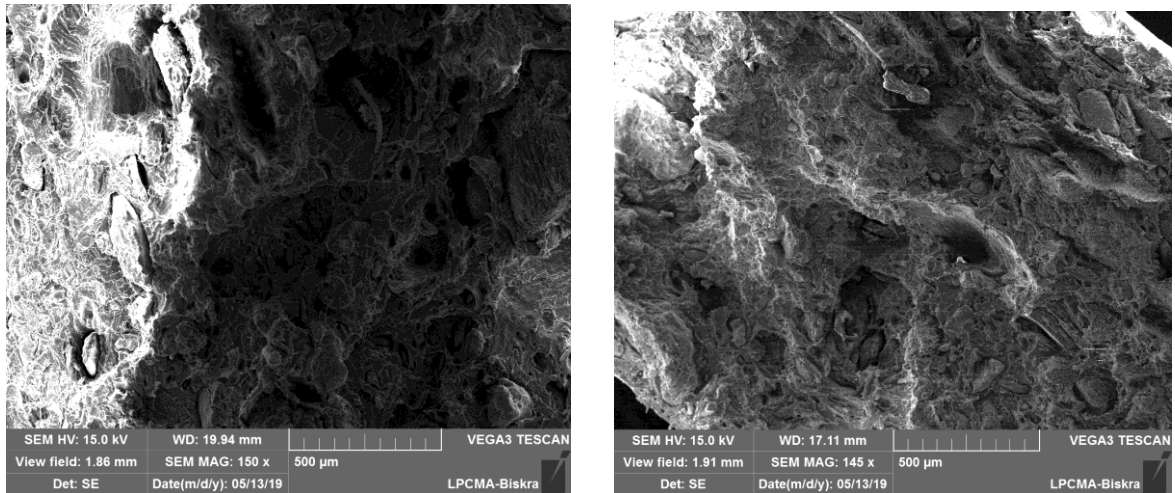


Figure 54: Micrographies MEB - A (PVC/DPLF 10%), B (PVC /DPLF 15%) ,C (PVC /DPLF 30%)

Les micrographies D1 et D2 représentent les compositions renfermant 15 et 25% de noix de dattes respectivement ; on remarque une bonne allure (D2) lorsque le taux est de 25%, moins de joints de grains peu d'agrégats par comparaison à D1 (15%).

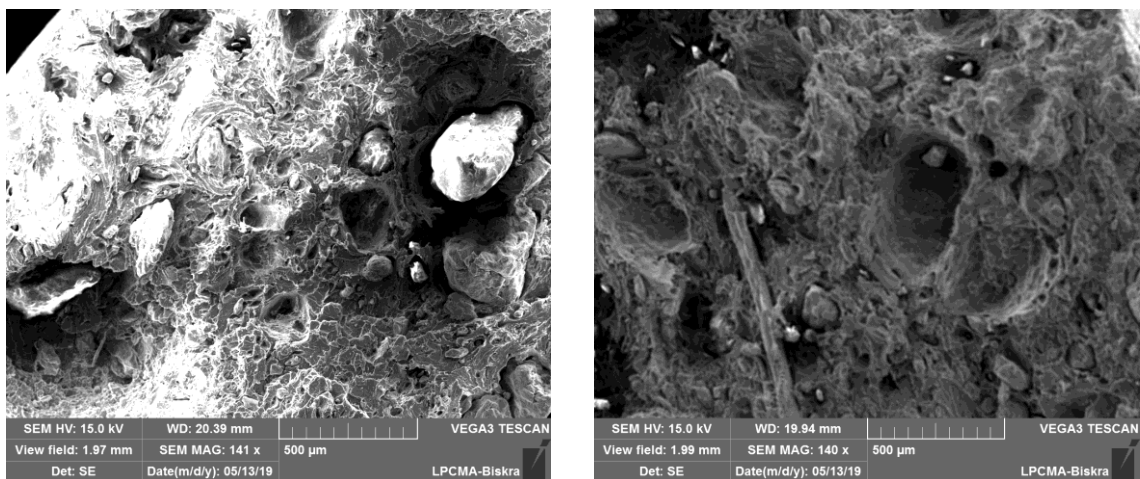


D1

D2

Figure 55: Micrographies MEB - D1 (PVC/ 15% noix de dattes), D2 (PVC/25% noix de dattes)

Les micrographies E1 et E2 représentent les compositions renfermant 15 et 25% de noix d'olive, d'après ces images, on note une bonne dispersion de la poudre d'olive à un taux de 15%, contrairement à celui trouvée mauvaise pour la fibre DPLF. Cette différence peut être expliquée par la nature chimique ou la composition chimique de l'additif.



E1

E2

Figure 56: Micrographies MEB – E1 (PVC/15% noix d'olives), E2 (PVC /25% noix d'olives)

6. Étude par EDX des échantillons

L'étude EDX a été réalisée dans un but de confirmer la présence du silicium lors du traitement de la fibre DPLF par le 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate.

Il a été trouvé un taux de 0.09%. Par la même voie, on a décelé la présence du sodium, suite au traitement de la fibre DPLF par NaOH 1%. De plus, on notera la présence des éléments C, Ca, O, Si, Cl, Na.

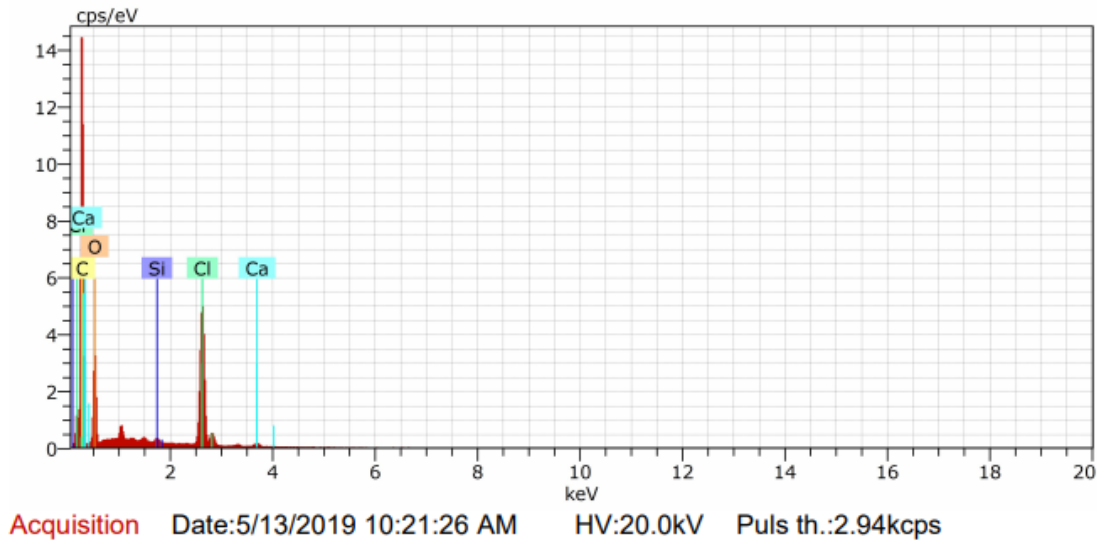


Figure 57: Résultat EDX de la composition PVC/fibre traitée par le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate

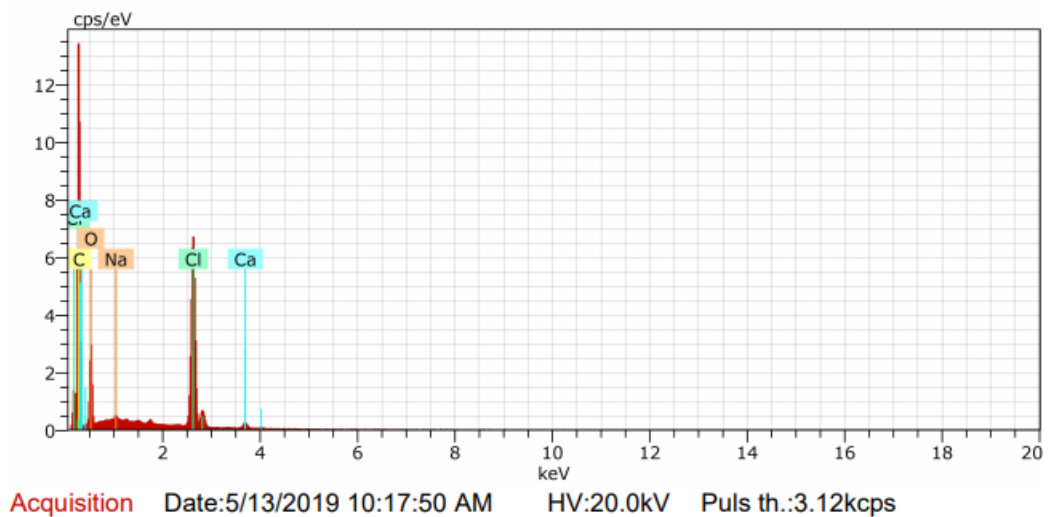


Figure 58: Résultat EDX de la composition PVC/fibre traitée par NaOH

7. Analyse mécanique dynamique DMA des compositions à base de PVC

- **Étude de la transition vitreuse (T_g , °C)**

L'étude des compositions citées dans le tableau -16- y compris le polymère PVC a montré une croissance de la valeur de la température de transition vitreuse pour la composition renfermant un taux de 10 % de fibre DPLF que nous attribuons à l'élévation de la rigidité de la composition ce qui conduit à une diminution des mouvements des chaînes macromoléculaire, ce phénomène s'accroît pour la composition renfermant 30% de fibre DPLF, la température atteint les 88.93 °C

Tableau 16: La température de transition vitreuse pour les compositions PVC vierge- PVC/ DPLF- PVC/ DPLF traitée par NaOH 1%

Compositions	PVC vierge	PVC/10 %DPLF	PVC/ DPLF 30%	PVC/10% DPLF traitée par NaOH 1%	PVC/20% DPLF traitée par NaOH 1%	PVC/30% DPLF traitée par NaOH 1%
T_g (°C)	81.81	86.38	88.93	86.15	85.18	86.40

Il est à noter que le traitement chimique de la fibre DPLF, n'apporte aucun changement aux constatations évoquées ci-dessus seulement une élévation de cette température comparativement à celle du polymère PVC renfermant le stabilisant. Le phénomène de transition vitreuse s'occupe beaucoup plus du volume libre dans la composition polymérique, ainsi que de la mobilité des chaînes dans le polymère, ce dernier et la mobilité sont responsables de cet accroissement de la température de transition vitreuse T_g .

- **Analyse du domaine visco-élastique ou caoutchoutique des compositions.**

En accord avec la théorie de la technique DMA, qui stipule que le module de conservation au cours d'une déformation plastique, diminue si l'amplitude de la déformation augmente- (fréquence de sollicitation).

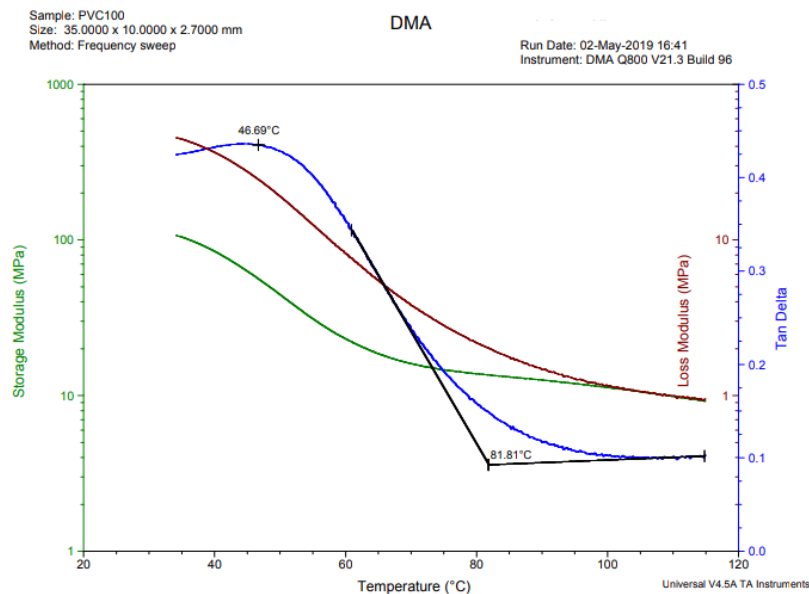
Les courbes DMA de nos échantillons représentées par le module de conservation (MPa), le module de perte (MPa) et tangente delta- (voir courbes)- ; vérifient cette hypothèse :

Concernant le module de pertes mécaniques (Loss Modulus), dans le domaine au-delà de la transition vitreuse c.-à-d. le domaine visco-élastique, le comportement de nos compositions diffère d'une composition à une autre.

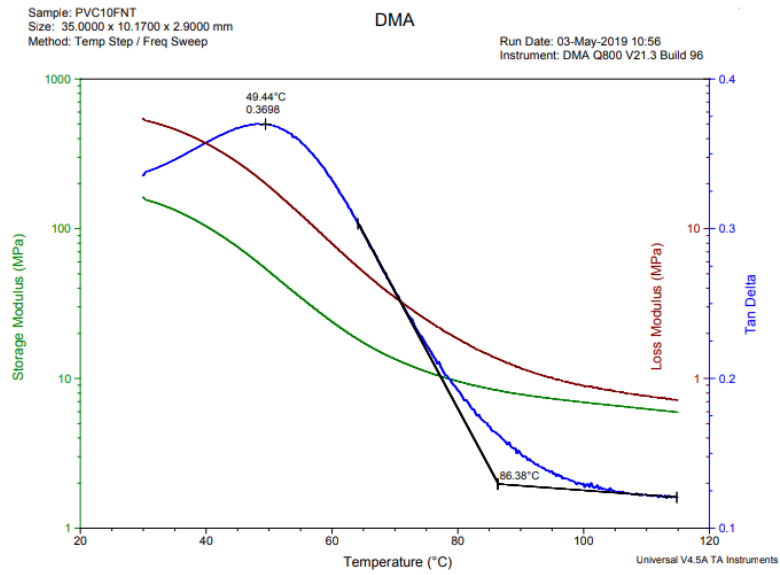
A titre d'exemple, la courbe DMA pour le polymère PVC vierge stabilisé, le module de perte diminue dans le domaine indiqué jusqu'à atteindre la valeur 0.92 MPa, alors que la composition renfermant la fibre : PVC+DPLF 10% traitée par NaOH ; le facteur de perte atteint la valeur 0.26 MPa, toujours en diminution, ceci est en accord avec la théorie qui stipule que le module de perte est la réponse visqueuse à une sollicitation dynamique apportée au matériau.

PVC vierge E= 0.92 MPa (figure 60 A).

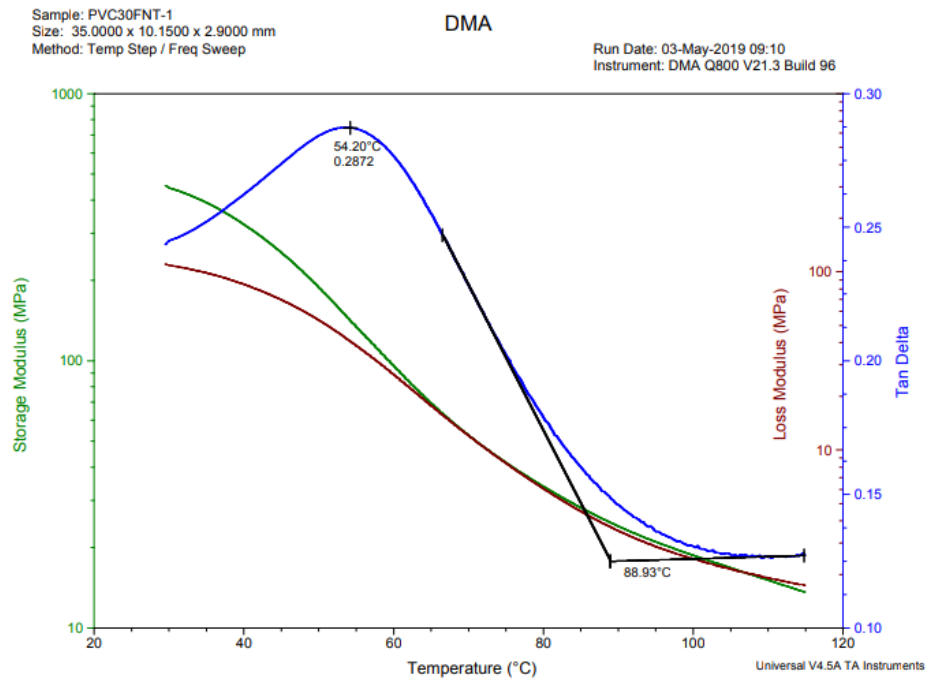
PVC + DPLF 10% traitée par NaOH E=0.26 MPa (figure 60 D) .



A



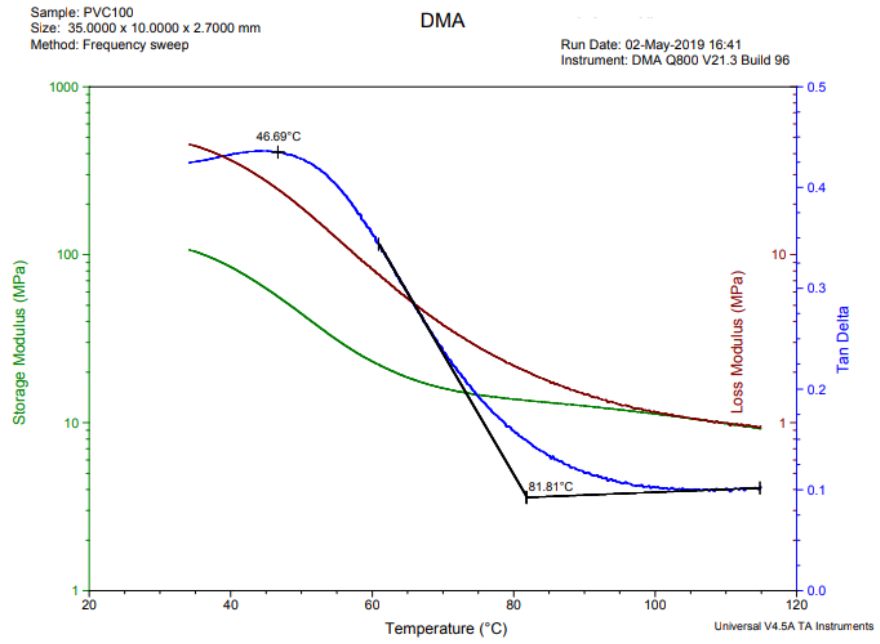
B



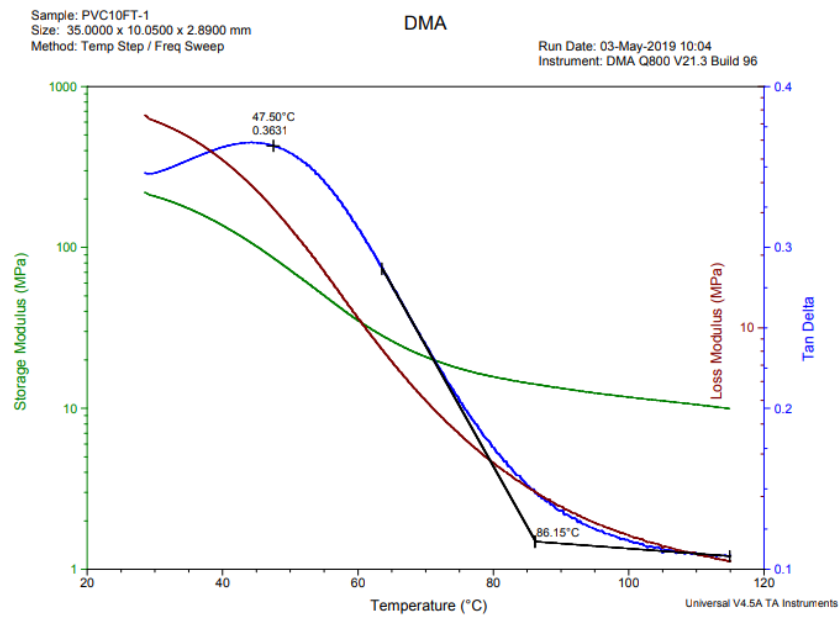
C

Figure 59: Courbes DMA des compositions suivantes.

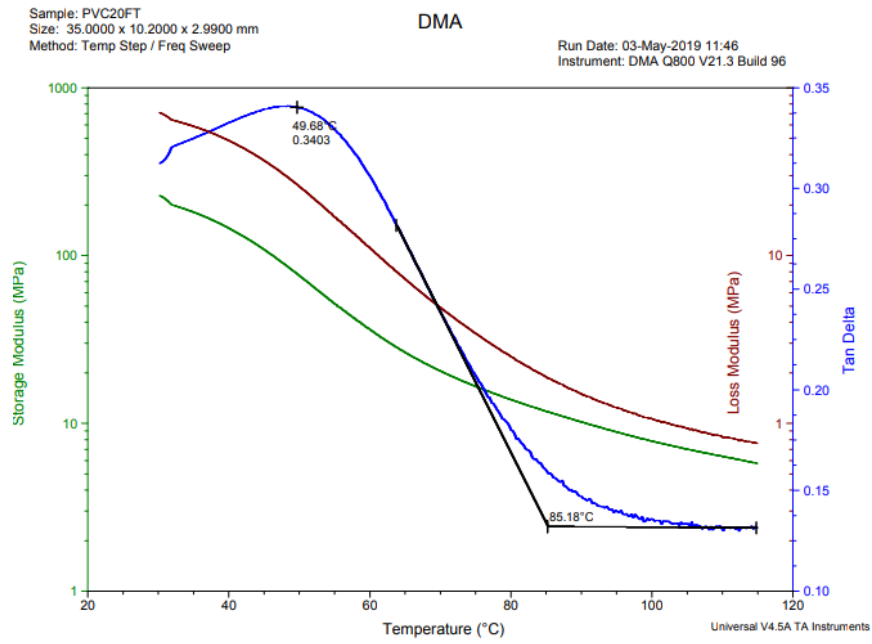
- (A) polymère PVC 100% (sans additifs)
- (B) polymère PVC + Fibre DPLF 10% (non traitée)
- (C) polymère PVC + Fibre DPLF 30% (non traitée)



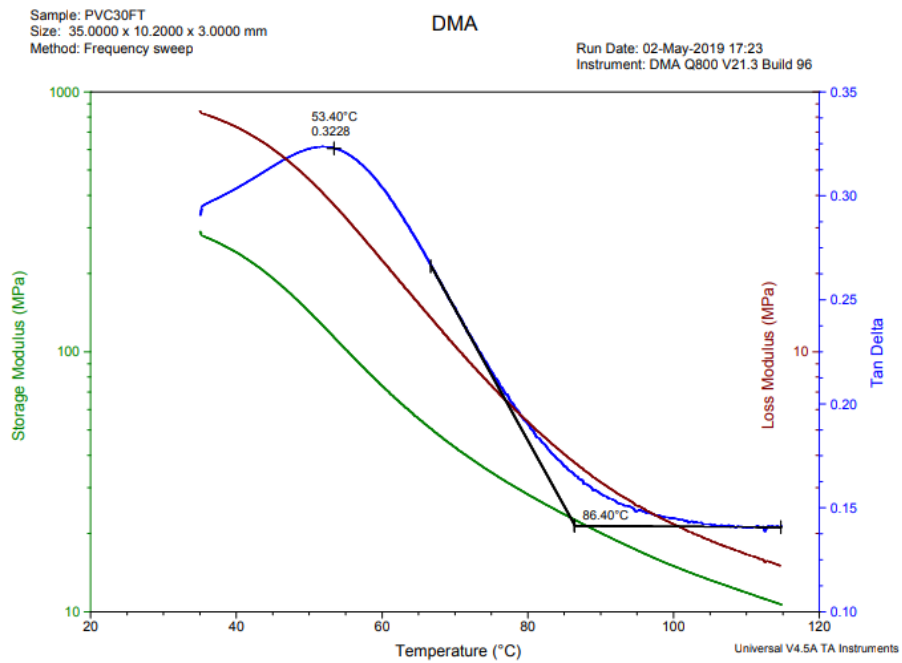
A



D



E



F

Figure 60: Courbes DMA des compositions suivantes.

- (A) polymère PVC 100% (sans additifs)
- (D) polymère PVC + Fibre DPLF 10% traitée par NaOH 1%
- (E) polymère PVC + Fibre DPLF 20% traitée par NaOH 1%
- (F) polymère PVC + Fibre DPLF 30% traitée par NaOH 1%

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est une recherche des moyens d'amélioration de propriétés du polychlorure de vinyle par fabrications de composites à base de fibres naturelles.

Les fibres de palmier dattier, la poudre de noix de dattes et de noix d'olives.

Il a été trouvé qu'avec l'augmentation du taux de la fibre DPLF, la résistance à la rupture du composite obtenu, diminue et le facteur allongement diminue aussi.

La dureté Shore A augmente avec l'augmentation du taux de fibre.

Même constatation concernant la stabilité thermique comparativement à celle du polymère.

L'incorporation de la charge carbonate de calcium au sein de la structure polymère-fibre fait accroître la stabilité thermique du composite avec fibre et poudre.

Concernant l'étude spectroscopique par la technique infrarouge nous avons trouvés une similitude des spectres pour PVC / noix de dattes et PVC/ noix d'olives à 15%, presque les mêmes bandes d'absorption caractéristiques.

La stabilité thermique croît pour la composition PVC/ CaCO₃ – fibre DPLF 15%, traitée par le composé 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate, comparativement à celle non traitée.

L'étude morphologique MEB des compositions a permis d'affirmer que :

Les composites renfermant un taux de fibre DPLF de 10, 15 et 30%, présentent des cavités et d'agglomérats sur les micrographes qui diminuent au fur et à mesure que le taux de fibre augmente, donc une meilleure cohésion.

Pour les composites PVC / 15 et 25% de noix de dattes, on note une nette image pour celui avec un taux de 25%, peu d'agrégats.

L'étude EDX des composites confirme la présence du silane pour la fibre DPLF traitée par le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate et le sodium pour la fibre traitée par la solution NaOH.

Concernant l'analyse mécanique dynamique DMA des composites à base de PVC on a trouvé :

Une croissance de la valeur de la température de transition vitreuse T_g pour les composites renfermant un taux de 10 % et 30% de fibre DPLF.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Seyni.A ;(2008). Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage .Thèse de doctorat. Université de Toulouse.
- [2] Jouenne. S ; (2005). Option chimie et physicochimie des polymères. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie.
- [3] Wojtkowiak. B, Chabanel.M ;(1977). Spectrochimie Moléculaire, Ed. Technique & Documentation.
- [4] Fontanille.M ., Gnanou.Y ;(2010). Chimie et physico-chimie des polymères. Paris. Éditeur de savoirs.
- [5] "Différents types de matières plastiques" Rapport, Disponible sur : [http:// : cap-sciences.net/upload/differents_plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents_plastiques).
- [6] " Aucun titre de diapositive " [http://:www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymeres.pp6](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymeres.pp6).
- [7] Tollar. M., Štol.M., Kliment. K;(1969). Surgical suture materials coated with a layer of hydrophilic Hydron gel. Journal of biomedical materials research, 3(2), 305-313.
- [8] Zoubir.I ;(2017).Elaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère-ZnO. Mémoire de master. Université de Tlemcen.
- [9] Etienne,S. David , L ;(2012).Introduction à la physique des polymères. Edition Dunod. Paris.
- [10] Hmida.Z ;(2015). Modification de structure polymérique de polyvinyle de chlorure. Mémoire master. Université Kasdi Merbah.Ouargla.
- [11] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans ;(2009). «Evaluations Globales de la Cancérogénicité pour l'Homme, Groupe 3 : Inclassables quant à leur cancérogénicité pour l'Homme» sur <http://monographs.iarc.fr>, CIRC.
- [12] «Chlorure de polyvinyle» dans la base de données de produits chimiques Reptox de la CSST (Organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), consulté le 25 avril 2009.
- [13] Djerbi. M ; (1994). Précis de phoeniculture. Ed. FAO, Rome, 23-191.
- [14] Nefzaoui. A ;(1984). Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier. In : Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. Étude FAO Production et Santé Animales 43. Rome.
- [15] Mirhedi.S.M., Zeinly.F., Debbagh.F;(2014). Composites Part B: Engineering.56.137
- [16] Trotignon. J.P., Verdus. J., Dobraczynski. A., Piperau. M. ; (1996), Matières plastiques, structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation. Édition Nathan. Paris.

- [17] Rokbi. M ;(2001).Comportement à la rupture et caractérisation mécanique de composites polyester-fibres de verre. Mémoire de magister. Université de Msila. Algérie
- [18] Rouam.K ;(2013). Elaboration, caractérisation mécanique et hygrothermique d'un stratifié renforcé par des fibres naturelles. Mémoire de magister. Université de Boumerdès. Algérie
- [19] Aribi.C.Étude comparative du comportement des différents matériaux composites (différentes matrices). Mémoire de magister, Université de M'hamed Bouguera, Boumerdès. Algérie.
- [20] Berthelot.J.M;(1999). Composite Materials. Mechanical Behavior and Structural Analysis, New York .
- [21] Kaid.N ;(2010). Caractérisation de la Morphologie et des Propriétés Physico- mécaniques de Matériaux Composites EVA/Farine de Grignons d'Olives /EBAGMA Avant et Après Recyclage. Mémoire de magister. Université de Béjaia. Algérie.
- [22] Dupuy.S., Patrick.I., Cornl.S. , Daridon.L ;(2007).Comparaison de méthodes dynamiques d'analyse du comportement mécanique de matériaux. Université de Montpellier II.
- [23] Dupuy.S ; (2008). Identification des propriétés mécaniques de matériaux composites par analyse vibratoire. Sciences de l'Ingénieur. Université de Montpellier II. France.
- [24] Van Krevelen, D. W., & Te Nijenhuis, K. (2009). Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Elsevier .
- [25] B. Wojtkowiak, M. Chabanel(1977). Spectrochimie moléculaire. Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine.France.
- [26] Hollas.M.J ;(2003). Spectroscopie, Dunod, Paris.
- [27] Ladjabi.H;(2011). Etude Expérimentale du Comportement Mécanique des Polymères. Mémoire de magister. Université de Annaba. Algérie.
- [28] Atmani.A ;(2016). Comportement mécanique en traction monotone d'un polymère associé au carbonate de calcium. Mémoire master. Université de Annaba. Algérie .



Annexes

Annexes

- Les résultats des tests mécaniques

Compositions	Résistance à la rupture MPa	Allongement à la rupture %	Dureté Shore A	Stabilité thermique mn
PVC/DPLF 0%	14,8	256,6	82,88	117
PVC/DPLF 10%	12,8	180,8	87,86	128,5
PVC/DPLF 15%	11,4	252,2	88,38	130,5
PVC/DPLF 20%	10,3	198	90,62	131
PVC/DPLF 30%	7,88	128,3	95,26	126,5
PVC/DPLF 15% + CaCO₃	12,1	220	89,32	140,5
PVC/ 10% Fibre traitée NaOH	14,2	279,5	88,66	140
PVC/ 15% Fibre traitée NaOH	11,9	229,5	89,86	153,5
PVC/ 20% Fibre traitée NaOH	11,1	192,6	92,46	148
PVC/ 30% Fibre traitée NaOH	7,34	123,4	94,62	141
PVC/ 15% Fibre traitée NaOH + CaCO₃	10,6	189,2	91,64	139
PVC/ 10% Fibre traitée MPS	12,5	237,7	88,9	142
PVC/15% Fibre traitée MPS	11,3	202,5	89,9	140,5

PVC/ 20% Fibre traitée MPS	10,4	130	92,48	151,5
PVC/30% Fibre traitée MPS	8,65	151,2	95,28	166
PVC/ Fibre traitée MPS + CaCO3 15%	11,8	267	91,02	160,5
PVC/ noix de dattes 5%	14,3	358	83,1	123
PVC/ noix de dattes 15%	11,5	227,9	89,64	139,5
PVC/ noix de dattes 25%	8,88	156,2	90,12	123
PVC/ noix de dattes 15% + CaCO3	11,5	198,6	88,14	152
PVC/ noix d'olives 5%	14,8	322,3	83,28	118
PVC/ noix d'olives 15%	11,2	301,1	87,38	133
PVC/ noix d'olives 25%	8,71	325	89,22	131
PVC/ noix d'olive 15% + CaCO3	11,1	342	86,64	155,5

- **Fichier DATA (DMA) du PVC 100%**

Run Date: 02-May-2019 16:41
 Program: Universal V4.5A Run Number: 1

TA Instruments Thermal Analysis -- DMA Multi-Frequency - Strain
 Sample: PVC100
 Size: 35.0000 x 10.0000 x 2.7000 mm
 Method: Frequency sweep
 Poisson's Ratio: 0.440

Temperature °C	Storage Modulus MPa	Tan Delta	Loss Modulus MPa
34.13	106.8	0.4246	45.33
34.14	106.7	0.4245	45.31
34.15	106.7	0.4245	45.29
34.15	106.7	0.4246	45.30
34.16	106.7	0.4246	45.30
34.17	106.7	0.4244	45.28
34.17	106.6	0.4246	45.28
34.18	106.6	0.4244	45.25
34.18	106.6	0.4248	45.27
34.19	106.6	0.4245	45.25
34.20	106.6	0.4245	45.25
34.20	106.6	0.4244	45.23
34.21	106.6	0.4245	45.24
34.21	106.5	0.4245	45.22
34.22	106.5	0.4246	45.22
34.22	106.5	0.4245	45.21
34.23	106.5	0.4246	45.22
34.23	106.5	0.4245	45.21
34.24	106.5	0.4246	45.21
34.25	106.4	0.4245	45.18
34.27	106.4	0.4247	45.17
34.29	106.3	0.4248	45.16
34.33	106.2	0.4248	45.13
34.38	106.1	0.4250	45.09
34.44	105.9	0.4252	45.02
34.51	105.7	0.4252	44.92
34.58	105.4	0.4253	44.83
34.67	105.2	0.4252	44.72
34.77	104.8	0.4255	44.59
34.88	104.4	0.4255	44.44
34.99	104.1	0.4256	44.28
35.12	103.6	0.4257	44.12
35.25	103.1	0.4263	43.95
35.39	102.7	0.4261	43.75
35.54	102.2	0.4262	43.54
35.69	101.6	0.4267	43.33
35.85	101.0	0.4266	43.09
36.01	100.4	0.4268	42.84
36.18	99.77	0.4270	42.60
36.35	99.10	0.4273	42.34
36.53	98.40	0.4276	42.07
36.72	97.72	0.4279	41.81
36.90	96.98	0.4280	41.51
37.09	96.23	0.4285	41.24
37.28	95.48	0.4286	40.93
37.48	94.68	0.4289	40.61
37.68	93.92	0.4291	40.30
37.88	93.06	0.4296	39.98
38.08	92.27	0.4299	39.66

38.28	91.42	0.4302	39.33
38.49	90.53	0.4307	38.99
38.70	89.69	0.4306	38.62
38.91	88.77	0.4312	38.28
39.12	87.89	0.4314	37.92
39.33	86.98	0.4318	37.56
39.54	86.05	0.4321	37.18
39.76	85.12	0.4323	36.80
39.97	84.19	0.4326	36.42
40.19	83.24	0.4332	36.06
40.41	82.27	0.4334	35.66
40.63	81.31	0.4335	35.25
40.85	80.33	0.4338	34.85
41.08	79.36	0.4341	34.45
41.30	78.36	0.4346	34.05
41.52	77.40	0.4344	33.62
41.75	76.40	0.4348	33.22
41.98	75.41	0.4349	32.79
42.20	74.41	0.4352	32.38
42.66	72.41	0.4357	31.55
42.89	71.43	0.4355	31.11
43.13	70.42	0.4358	30.69
43.36	69.42	0.4359	30.26
43.59	68.42	0.4362	29.85
43.83	67.46	0.4357	29.40
44.06	66.45	0.4367	29.02
44.30	65.47	0.4362	28.56
44.53	64.50	0.4362	28.13
44.77	63.53	0.4362	27.71
45.01	62.56	0.4362	27.29
45.24	61.60	0.4360	26.86
45.48	60.65	0.4359	26.43
45.72	59.68	0.4357	26.00
45.96	58.77	0.4355	25.59
46.20	57.82	0.4357	25.19
46.44	56.88	0.4355	24.77
46.68	55.97	0.4351	24.36
46.92	55.05	0.4349	23.94
47.16	54.15	0.4344	23.52
47.40	53.25	0.4343	23.13
47.64	52.36	0.4337	22.71
47.88	51.50	0.4328	22.29
48.12	50.61	0.4329	21.91
48.36	49.74	0.4326	21.51
48.84	48.07	0.4314	20.74
49.09	47.23	0.4309	20.35
49.33	46.45	0.4296	19.96
49.57	45.61	0.4296	19.60
49.81	44.82	0.4284	19.20
50.05	44.03	0.4284	18.86
50.30	43.27	0.4273	18.49
50.54	42.52	0.4260	18.11

50.78	41.77	0.4252	17.76
51.03	41.03	0.4246	17.42
51.27	40.30	0.4239	17.09
51.52	39.60	0.4225	16.73
51.76	38.91	0.4215	16.40
52.00	38.22	0.4198	16.04
52.25	37.56	0.4190	15.74
52.49	36.89	0.4181	15.42
52.74	36.26	0.4161	15.09
52.99	35.61	0.4152	14.78
53.23	35.00	0.4138	14.48
53.48	34.40	0.4124	14.18
53.72	33.81	0.4103	13.87
53.97	33.23	0.4084	13.57
54.22	32.69	0.4066	13.29
54.46	32.13	0.4054	13.02
54.72	31.59	0.4036	12.75
54.96	31.06	0.4018	12.48
55.20	30.56	0.3996	12.21
55.46	30.05	0.3976	11.95
55.70	29.57	0.3956	11.70
55.95	29.09	0.3930	11.43
56.21	28.62	0.3920	11.22
56.43	28.19	0.3891	10.97
56.71	27.74	0.3868	10.73
56.95	27.32	0.3847	10.51
57.17	26.92	0.3818	10.28
57.49	26.50	0.3796	10.06
57.67	26.12	0.3772	9.852
57.94	25.74	0.3737	9.621
58.25	25.34	0.3732	9.456
58.39	25.01	0.3687	9.220
58.78	24.64	0.3665	9.031
58.98	24.31	0.3642	8.853
59.21	23.97	0.3606	8.644
59.59	23.62	0.3592	8.484
59.72	23.31	0.3562	8.305
60.06	23.00	0.3521	8.100
60.34	22.68	0.3509	7.958
60.50	22.42	0.3461	7.759
60.90	22.13	0.3436	7.604
61.06	21.84	0.3425	7.481
61.32	21.59	0.3365	7.265
61.67	21.31	0.3351	7.142
61.80	21.08	0.3318	6.994
62.15	20.82	0.3290	6.850
62.39	20.59	0.3263	6.720
62.57	20.36	0.3231	6.579
62.95	20.13	0.3197	6.436
63.10	19.94	0.3167	6.315
63.37	19.72	0.3122	6.158
63.69	19.52	0.3110	6.070

63.82	19.34	0.3071	5.937
64.16	19.14	0.3038	5.815
64.40	18.95	0.3024	5.731
64.57	18.79	0.2989	5.617
64.93	18.60	0.2959	5.503
65.09	18.45	0.2932	5.410
65.33	18.29	0.2891	5.288
65.66	18.13	0.2870	5.203
65.79	17.97	0.2846	5.116
66.09	17.84	0.2805	5.003
66.37	17.70	0.2787	4.932
66.51	17.57	0.2754	4.840
66.85	17.42	0.2734	4.762
67.06	17.31	0.2704	4.680
67.25	17.18	0.2663	4.575
67.59	17.07	0.2640	4.506
67.76	16.94	0.2619	4.436
68.00	16.83	0.2584	4.349
68.31	16.71	0.2564	4.283
68.46	16.61	0.2535	4.210
68.75	16.52	0.2504	4.136
69.02	16.41	0.2488	4.084
69.18	16.31	0.2455	4.004
69.50	16.22	0.2429	3.939
69.73	16.11	0.2418	3.895
69.91	16.03	0.2370	3.799
70.24	15.93	0.2357	3.755
70.43	15.86	0.2329	3.694
70.66	15.78	0.2297	3.626
70.98	15.69	0.2288	3.589
71.15	15.61	0.2258	3.524
71.42	15.53	0.2229	3.463
71.70	15.45	0.2219	3.428
71.88	15.38	0.2187	3.364
72.18	15.31	0.2163	3.312
72.43	15.24	0.2150	3.276
72.63	15.19	0.2120	3.221
72.93	15.10	0.2107	3.183
73.15	15.06	0.2073	3.122
73.38	14.99	0.2048	3.071
73.68	14.93	0.2037	3.041
73.89	14.86	0.2013	2.991
74.14	14.82	0.1987	2.945
74.42	14.76	0.1971	2.908
74.63	14.71	0.1948	2.865
74.90	14.67	0.1925	2.823
75.16	14.60	0.1906	2.781
75.38	14.56	0.1886	2.746
75.65	14.49	0.1870	2.710
75.90	14.45	0.1853	2.677
76.13	14.41	0.1832	2.639
76.41	14.36	0.1813	2.603

76.64	14.32	0.1797	2.573
76.89	14.28	0.1771	2.530
77.16	14.23	0.1756	2.499
77.39	14.19	0.1745	2.475
77.65	14.15	0.1727	2.443
77.91	14.11	0.1706	2.407
78.15	14.06	0.1698	2.388
78.41	14.02	0.1679	2.354
78.66	13.98	0.1662	2.324
78.90	13.96	0.1624	2.267
79.16	13.92	0.1632	2.271
79.41	13.87	0.1622	2.250
79.66	13.84	0.1596	2.208
79.91	13.80	0.1581	2.183
80.16	13.78	0.1564	2.155
80.42	13.73	0.1563	2.146
80.67	13.71	0.1535	2.104
80.92	13.66	0.1530	2.089
81.17	13.63	0.1513	2.062
81.42	13.60	0.1502	2.042
81.67	13.57	0.1495	2.028
81.93	13.54	0.1478	2.001
82.18	13.50	0.1465	1.977
82.43	13.47	0.1454	1.959
82.68	13.44	0.1432	1.925
82.93	13.40	0.1423	1.908
83.18	13.37	0.1408	1.882
83.43	13.36	0.1401	1.872
83.69	13.32	0.1388	1.849
83.94	13.29	0.1386	1.843
84.19	13.26	0.1370	1.817
84.44	13.21	0.1364	1.802
84.69	13.21	0.1346	1.778
84.94	13.17	0.1344	1.770
85.20	13.14	0.1309	1.720
85.45	13.11	0.1334	1.749
85.70	13.09	0.1300	1.702
85.95	13.05	0.1306	1.705
86.20	13.03	0.1291	1.683
86.45	13.01	0.1280	1.666
86.70	12.97	0.1285	1.666
86.96	12.94	0.1262	1.633
87.21	12.92	0.1250	1.614
87.46	12.87	0.1251	1.610
87.71	12.85	0.1244	1.599
87.96	12.82	0.1221	1.565
88.21	12.79	0.1225	1.566
88.46	12.76	0.1223	1.561
88.71	12.73	0.1207	1.537
88.96	12.70	0.1199	1.523
89.22	12.68	0.1194	1.513
89.47	12.64	0.1194	1.509

89.72	12.61	0.1186	1.495
89.97	12.58	0.1164	1.464
90.22	12.54	0.1169	1.467
90.47	12.51	0.1177	1.472
90.72	12.48	0.1158	1.446
90.97	12.46	0.1146	1.427
91.22	12.43	0.1141	1.419
91.48	12.37	0.1136	1.405
91.73	12.35	0.1149	1.419
91.98	12.33	0.1126	1.388
92.23	12.29	0.1133	1.392
92.48	12.27	0.1112	1.364
92.73	12.23	0.1113	1.362
92.98	12.19	0.1121	1.366
93.23	12.16	0.1089	1.324
93.49	12.14	0.1100	1.335
93.74	12.10	0.1109	1.341
93.99	12.07	0.1089	1.315
94.24	12.04	0.1096	1.319
94.49	12.01	0.1079	1.295
94.74	11.98	0.1078	1.292
94.99	11.94	0.1073	1.281
95.24	11.90	0.1060	1.261
95.50	11.88	0.1064	1.263
95.75	11.83	0.1078	1.275
96.00	11.81	0.1065	1.257
96.25	11.77	0.1064	1.252
96.50	11.74	0.1059	1.243
96.76	11.70	0.1044	1.222
97.01	11.67	0.1042	1.216
97.26	11.63	0.1036	1.205
97.51	11.60	0.1048	1.216
97.76	11.56	0.1040	1.203
98.01	11.55	0.1052	1.214
98.27	11.49	0.1028	1.182
98.52	11.47	0.1035	1.187
98.77	11.43	0.1031	1.178
99.02	11.40	0.1041	1.187
99.27	11.37	0.1017	1.156
99.52	11.33	0.1028	1.165
99.78	11.29	0.1033	1.166
100.03	11.26	0.1018	1.146
100.28	11.22	0.1032	1.158
100.53	11.19	0.1016	1.137
100.78	11.16	0.1021	1.139
101.04	11.12	0.1009	1.122
101.29	11.08	0.1022	1.133
101.54	11.05	0.1020	1.128
101.79	11.03	0.1003	1.106
102.04	11.00	0.1011	1.112
102.29	10.96	0.1025	1.123
102.54	10.91	0.1006	1.097

102.79	10.89	0.1009	1.099
103.05	10.85	0.1002	1.087
103.30	10.81	0.1012	1.094
103.55	10.78	0.1004	1.082
103.80	10.73	0.1015	1.090
104.05	10.71	0.09946	1.065
104.30	10.69	0.1002	1.071
104.55	10.63	0.1006	1.070
104.81	10.60	0.1007	1.067
105.06	10.56	0.1007	1.063
105.31	10.53	0.09940	1.047
105.56	10.49	0.1010	1.060
105.81	10.47	0.09952	1.042
106.06	10.42	0.1009	1.052
106.31	10.40	0.09953	1.035
106.56	10.36	0.09979	1.033
106.81	10.32	0.1004	1.036
107.06	10.29	0.1008	1.038
107.31	10.26	0.1001	1.027
107.56	10.22	0.09881	1.010
107.81	10.18	0.1003	1.022
108.06	10.15	0.09958	1.011
108.31	10.12	0.09901	1.002
108.56	10.08	0.1014	1.023
108.81	10.05	0.1003	1.008
109.06	10.02	0.09967	0.9982
109.31	9.975	0.1005	1.003
109.56	9.942	0.1007	1.002
109.81	9.902	0.1011	1.001
110.06	9.878	0.1013	1.000
110.31	9.838	0.1003	0.9867
110.56	9.801	0.09787	0.9593
110.81	9.770	0.1006	0.9828
111.06	9.734	0.1010	0.9834
111.31	9.697	0.1013	0.9821
111.56	9.665	0.1013	0.9790
111.81	9.628	0.1000	0.9633
112.06	9.594	0.1020	0.9789
112.31	9.566	0.1016	0.9723
112.56	9.526	0.09931	0.9460
112.80	9.494	0.1021	0.9697
113.05	9.455	0.1022	0.9662
113.30	9.422	0.1017	0.9580
113.55	9.394	0.1017	0.9554
113.80	9.350	0.1013	0.9475
114.05	9.314	0.1025	0.9545
114.30	9.280	0.1016	0.9431
114.55	9.244	0.1004	0.9280
114.80	9.210	0.1032	0.9505