

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:

Ref :.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en sciences en chimie industrielle

**Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base
de polymères thermoplastiques et d'une charge conductrice**

Présentée par :
Boughezal Abdeslam

Soutenue publiquement le 10 Nov. 2024

Devant le jury composé de :

Merzougui Abdelkrim
Lanez Touhami
Ouahrani Mohammed Ridha
Sakri Adel

Professeur
Professeur
Professeur
Maitre de Conférence 'A'

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur

Université de Biskra
Université d'El Oued
Université d'El Oued
Université de Biskra

Remerciements

*Je tiens à exprimer, en premier lieu, mes reconnaissances au professeur **Touhami Lanez** pour m'avoir fait l'honneur d'être directeur de cette thèse. J'exprime mes gratitude, aussi, à toutes personnes, de près ou de loin, qui ont collaborés d'une manière ou d'autre à la réalisation de ce travail.*

Je souhaite rendre hommage à mes parents et à ma famille pour leur patience et leur appoint moral tout au long de la période de préparation de cette thèse.

En fin, mes vifs remerciements s'adressent au président et aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté de juger ce travail.

Résumé

Le présent travail se focalise sur le domaine des composites à base d'une matrice polymère et d'une charge végétale et l'effet de l'incorporation d'une charge conductrice, par mélange en solution en premier temps et par électrodéposition sur verre/ITO en second temps, dans le système matrice-fibre sur les différentes propriétés du matériau obtenu (morphologiques, mécaniques, optiques, vieillissement naturel). Différentes méthodes d'analyse et de caractérisation ont été utilisées à fin de décrire le comportement et les propriétés des composites et nanocomposites élaborés, à savoir : IR-TF, Uv-visible, DRX, MEB, mesure de densité, test de traction, absorption d'eau et test de vieillissement (perte de masse).

Il en résulte que l'ajout d'une fibre végétale (fibre de palmier dattier FPD) à la matrice de polychlorure de vinyle (PVC) facilite le processus de vieillissement naturel du composite et que l'incorporation d'une charge conductrice (cuivre) confère au matériau de bonnes propriétés mécaniques et ralentit sa dégradation ce qui lui confère deux importantes propriétés compétitives : matériau environnemental avec un bon cycle de vie. Cependant, la déposition par succès des nanoparticules de cuivre sur l'électrode PVC/FPD/verre ITO confirme son possible utilisation comme capteur des ions de métaux lourds.

Mots clés: Matrice PVC, Fibre palmier dattier, Vieillissement naturel, Composites, Electrodeposition.

المخلص

يلقي هذا العمل الضوء على مجال المواد المركبة المتألفة من مكونين عضويين هما المبلمرات و الألياف النباتية مع دراسة مدى تأثير تعبئتها بالمواد الناقلة بطريقة المزج في المحلول أو بالطريقة الكهروكيميائية مع زجاج ITO على مختلف الخصائص المورفولوجية و الميكانيكية و الضوئية.... الخ. اخضعت المركبات المتحصل عليها للتحليل و التشخيص بطرق عدة منها التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و فوق البنفسجية, أشعة اكس, الكثافة, التصوير بالميكروسكوب الإلكتروني, امتصاص الماء.

لقد استنتج من خلال هذا العمل ان المركبات المتحصل عليها تجمع بين خاصيتين مهمتين حيث انها مواد بيئية لاحتوائها على عنصر عضوي و طبيعي التحلل ما يسرع عملية التحلل التي تكون صعبة في الطبيعة بالنسبة لمصفوفة المبلمر وحدها, كما يمكنها من زيادة عمر استعماله لوجود المادة الناقلة فيها. اما النجاح في تعبئة المركبات PVC/FPD/ITO بجزيئات النحاس النانوية فيدل على امكانية استعمالها كحساسات التقاط لأيونات المعادن الثقيلة.

الكلمات المفتاحية: مبلمرات PVC, الألياف نخيل التمر, المواد المركبة, التعبئة الكهروكيميائية, تشيخ المواد البلاستيكية.

Abstract

The present work is focused on composite materials based polymer matrix and vegetable fibers field, and study of the effect of the incorporation of conductor filler by solution mixing method and electrodeposition on ITO substrate on morphological, mechanical, and aging properties. The prepared composite films PVC/DPF and PVC/DPF/CF (conductor filler) was subjected to various methods of characterization such as FT-IR and UV-visible spectra, tensile test, water uptake, weight loss and aging tests, DRX, and SEM.

According to characterization and test results, the composite obtained shows good aging properties (naturally degradable) due to the presence of bio-filler in polymer matrix which makes it an eco-friendly material. On the other hand, successful electrodeposition of copper nanoparticles on PVC/DPF/ITO electrode makes it a very good candidate material for electrochemical sensors of heavy metal ions.

Key words: PVC matrix, date palm fiber, ageing, polymer composites, electrodeposition.

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Liste des abréviations	IV
Introduction générale	01

Chapitre 1 : Etat de l'art

I Les matrices polymères	03
I-1 Bref historique sur les polymères	03
I-2 Homo. Et copolymères	05
I-3 Obtention des polymères	07
I-3-1 Réactions de polymérisation	07
I-3-2 Procédés de polymérisation	08
I-3-2-1 Polymérisations en masse	08
I-3-2-2 Polymérisation en solution	08
I-3-2-3 Polymérisation en suspension	08
I-3-2-4 Polymérisation en émulsion	09
I-3-2-5 Polymérisation en phase gazeuse	09
I-4 Propriétés des polymères	10
1-4-1 Masse molaire et distribution	10
1-4-1-1 Masses molaires moyennes	10
a- En nombre	10
b- En poids	11
I-5 Morphologie des polymères et transition de phases	11
I-5-1 Etat amorphe	11
I-5-2 Etat cristalline	12
I-5-3 Transition de phases	13
I-6 Classification des polymères	13
I-6-1 Les matières thermoplastiques	14
I-6-2 Les matières thermodurcissables	14
I-6-3 Les élastomères	14
I-6-4 Les élastomères thermoplastiques	15
I-7 Consommation et domaines d'application	15

I-8 Mise en œuvre des plastiques	16
I-9 La matrice PVC (polychlorure de vinyle)	17
I-9-1 Procédés de polymérisation du PVC	17
I-9-1-1 En suspension et microsuspension	18
I-9-1-2 En masse	18
I-9-1-3 En émulsion	18
I-9-2 Type (grade) de PVC industriel	19
I-9-3 Mise en œuvre du PVC	20
I-9-4 Vieillessement (dégradation) du PVC	21
I-9-5 Mécanismes de dégradation	23
II Les fibres végétales	24
II-1 Structure et composition de la fibre végétale	25
II-1-1 Composition chimique de la fibre végétale	25
II-1-1-1 La cellulose	26
II-1-1-2 Les hémicellulose	26
II-1-1-3 Les lignines	26
II-2 Les fibres du palmier dattier (FPD)	26
II-2-1 Le palmier dattier, description et zone de culte	28
II-2-2 Composition de la fibre du palmier dattier	29
II-2-3 Extraction de la fibre PD	29
II-2-3-1 Procédés mécaniques	29
II-2-3-2 Procédés chimiques	29
II-2-3-3 Procédés biologiques	30
II-2-4 Traitement de la fibre PD	30
II-2-4-1 Traitement alcalin	31
II-2-4-2 Acétylation	32
II-2-4-3 Traitement par les silanes	36
II-2-5 Propriétés des fibres de palmier dattier	36
II-2-5-1 Propriétés structurales	37
II-2-5-2 Propriétés thermiques	38
II-2-5-2 Propriétés mécaniques	38
II-2-5-2 Propriétés hydrophiliques	39
III Les composites à matrice polymère	39
III-1 Définition	40

III-2 Les biocomposites	41
III-2-1 Propriétés des biocomposites	41
III-2-1-1 Effets de la dispersion et de l'orientation des fibres	42
III-2-1-2 Effet du taux de chargement	42
III-2-1-3 Effet de l'interface	43
III-3 Dégradation des biocomposites par vieillissement hydro/hygrothermique	43
III-3-1 Vieillissement	43
III-3-2 Vieillissement hydro/hygrothermique	44
III-4 Les domaines d'application des biocomposites	45
III-5 Les composites thermoplastique/FPD : Revue de littérature	47
III-6 Les Composites PVC/FPD	48
IV Incorporation d'une charge conductrice dans les biocomposites	49
IV-1 Objectifs	49
IV-2 La charge minérale	50
IV-3 Types des charges minérales	50
IV-4 Propriétés des charges minérales	51
IV-5 Méthode d'incorporation d'une charge minérale	51
Chapitre 2: Matériels et techniques de caractérisation	
I Matériels et produits	53
I-1 Matériels	53
I-2 Produits et solvant	53
II Protocole expérimental de préparation des films composites	54
II-1 Préparation de la fibre du palmier dattier	54
II-2 Préparation des composites PVC / FPD et PVC/FPD/CC	56
II-3 Tests et techniques de caractérisation	58
II-3-1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	58
II-3-2 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	59
II-3-3 Diffraction des rayons X (DRX)	60
II-3-4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
II-3-5 Mesure de la densité	62
II-3-6 Test d'absorption d'eau	62
II-3-7 Test de perte de masse	62
II-3-8 Essai de traction	63

Chapitre 3: Résultats de caractérisation des films composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC

I La fibre PD	64
I-1 Spectroscopie IRTF	64
I-2 Mesures de Densité	64
II Les films composites PVC/FPD	66
II-1 Perte de masse en solvant	66
II-3 Spectrophotométrie UV-visible	67
II-4 Essai de traction	67
II-5 Taux d'absorption d'eau	69
III Etude de l'effet de la charge conductrice sur les composites PVC/FPD : Application au vieillissement naturel	69 71
III-1 Spectroscopie IRTF	71
III-2 Spectrophotométrie UV-visible	73
III-3 Taux d'absorption d'eau	74
III-4 Perte de masse	75
III-5 Diffraction des rayons X (DRX)	76
III-6 Microscopie électronique à balayage (MEB)	77
III-7 Images photographiques des échantillons	77

Chapitre 4 : Dépôt électrochimique de la charge conductrice (CC) et caractérisation des films PVC/FPD/CC

I Les méthodes électrochimiques d'analyse.....	79
II Principe de l'électrodéposition.....	79
III Méthodes électrochimiques de dépôt.....	80
III-1 Voltamétrie cyclique.....	80
III-2 Chronoampérométrie.....	81
IV Appareillage et produits utilisés	82
V Résultats et discussions.....	83
V-1 Voltamétrie cyclique.....	83
V-2 Chronoampérométrie.....	84
V-3 Spectroscopie IR-TF	85

V-4 Spectrophotométrie UV-visible	86
V-5 Diffraction des rayons X (DRX)	87
V-6 Microscopie à balayage électronique (MEB)	88
Conclusion générale	89
Références bibliographiques	91

Liste des figures

Figure I-1	Evolution de la consommation mondiale des matières plastiques.....	04
Figure I-2	Consommation mondiale des matières plastiques (Répartition par type de polymère)	05
Figure I.3	Structure chimique du PE : (a) Homopolymère et (b) copolymère de vinyle acétate (VA) à droite	05
Figure 1-4	Représentation de différents types d'enchaînement	06
Figure I-5	Tacticité dans les polymères vinyliques (R= -CH ₃).....	06
Figure 1-6	Etapes de réaction de polymérisation en chaîne	07
Figure 1-7	Courbe de distribution de la masse molaire dans les polymères	10
Figure I-8	Structure d'un polymère semi cristallin	12
Figure 1-9	Domaines de transition dans les polymères amorphes et les polymères semi-cristallins	13
Figure -10	Représentation des chaînes macromoléculaires dans les différents types de plastiques	14
Figure 1-11	Répartition par consommation et secteur d'application des majeurs thermoplastiques	15
Figure I-12	Répartition par procédé de mise en œuvre des thermoplastiques.....	15
Figure 1-13	Représentation schématique des différentes étapes de production de polychlorure de vinyle (PVC)	17
Figure 1-14	Spectre UV-visible d'un film PVC thermodégradé dans l'air.....	21
Figure 1-15	Mécanisme radicalaire de photodégradation du PVC.....	22
Figure 1-16	Mécanisme de photodégradation du PVC avec scission de chaînes et réticulation	22
Figure II-1	Représentation de la structure d'une fibre de cellulose	24
Figure II-2	Composition architecturale d'une fibre cellulosique	24
Figure II-3	Structure chimique du motif cellulose	25
Figure II-4	Le palmier dattier : répartition géographique en Algérie, les différentes parties de l'arbre	27
Figure II-5	Etapes et mécanisme de traitement des fibres végétales par les silanes	33
Figure II-6	Effet de la concentration et du temps de traitement sur la contrainte à la rupture des fibres PD	34

Figure II-7	Courbe ATG de différents types de fibres.....	35
Figure II-8	Variation de l'angle de contact en fonction du % de silane	36
Figure II-9	Imagerie par MEB d'une fibre de palmier dattier brute	37
Figure III-1	Illustration schématique de l'interface, de la fibre et de la matrice dans le système composite	42
Figure III-2	Effet de l'absorption d'eau sur l'interface matrice-fibre dans les composites	44
Figure IV-1	Représentation schématique de préparation des composites en solution	52
Figure IV-2	Représentation schématique de préparation des composites à l'état fondu par extrusion	52
Figure IV-3	Représentation schématique de préparation des composites par polymérisation in-situ	52
Figure II-1	Folioles de palmier dattier	54
Figure II-2	Poudre de palmier dattier après broyage	54
Figure II-3	Appareillage d'extraction par solvant	55
Figure II-4	Dispositif de lavage et filtration	55
Figure II-5	Fibre de palmier dattier après un traitement alcalin	56
Figure II-6	Schéma récapitulatif du protocole expérimental	57
Figure II-7	Illustration des parties cristalline et amorphe sur un diffractogramme des RX	61
Figure II-8	Image de l'appareil de traction	63
Figure I-1	Spectre IRTF de la fibre de palmier dattier (FPD)	65
Figure I-2	Densité des différents types de la fibre de palmier dattier (FPD)	65
Figure II-1	Variation de perte du poids en solvant en fonction du temps	66
Figure II-2	Spectres IRTF des films composites en fonction du taux de charge en FPD	68
Figure II-3	Spectre UV-visible des films composites en fonction du taux de charge en FPD	68
Figure II-4	Contrainte à la rupture des différents films composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC	70
Figure II-5	Variation du taux d'absorption d'eau des composites en fonction du temps d'immersion à T ambiante	70
Figure III. 1	Spectres IRTF du PVC, Fibre PD et Composites PVC/FPD/CC	72

Figure III-2	Spectres IRTF des composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC avant et après exposition.....	72
Figure III-3	Spectres UV-visibles des composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC avant et après exposition	73
Figure III-4	Taux d'absorption d'eau de la matrice PVC et des composites PVC/FPD, PVC/FPD/CC avant et après exposition	74
Figure III-5	Perte en masse de la matrice PVC et des composites PVC/FPD, PVC/FPD/CC après exposition	75
Figure III-6	DRX de la matrice PVC et des composites PVC/FPD, PVC/FPD/CC avant et après exposition	76
Figure III-7	Images MEB des films composites	77
Figure III-8	Images photographiques des différents films composites	78
Figure III-1	Allure générale d'un voltamogramme cyclique	80
Figure III-2	Allure caractéristique d'un chronoampérogramme dans le cas d'un dépôt sur un substrat	81
Figure IV-1	Image du dispositif expérimental utilisé, utilisé pour l'étude électrochimique	82
Figure V-1	Voltamogrammes cycliques pour le dépôt de cuivre sur PVC/FPD/ITO	83
Figure V-2	Variation du courant en fonction du temps lors de dépôt du cuivre par chronoampérométrie	84
Figure V-3	Spectres IRTF des composites PVC/FPD avec et sans dépôt de la charge conductrice	85
Figure V-4	Spectres Uv-visible des composites PVC/FPD avec et sans dépôt de la charge conductrice	86
Figure V-5	DRX des composites PVC/FPD avec et sans dépôt de la charge conductrice	87
Figure V-6	Images MEB des composites PVC/FPD sur ITO avec et sans dépôt....	88

Liste des tableaux

Tableau I.1	Secteurs d'application du S-PVC en relation avec le nombre K	19
Tableau II.1	Classification de différents types des fibres naturelles	23
Tableau II.2	Composition chimique des différents types de fibres végétales	28
Tableau II-3	Propriétés thermiques de FPD comparées à d'autres types de fibres végétales	37
Tableau II-4:	Propriétés physiques et mécaniques de quelques types de fibres végétales	38
Tableau II-5	Taux d'absorption d'eau de quelques types de fibres végétales	39
Tableau III-1	Avantages et inconvénients des matrices (thermoplastique et thermodur) et de la fibre végétale	41
Tableau III-2	Les différents domaines d'application (avec exemples) des composites à fibres végétales.....	45
Tableau IV-1	Les différents types de charges minérales et matrices organiques.....	50
Tableau IV-2	Propriétés physico-chimiques des principales charges minérales.....	51

Liste des abréviations et symboles

LDPE	Low density polyethylene
HDPE	High density polyethylene
PTFE	Poly(tétrafluoréthylène)
SIS	Styrène isoprène styrène
SBS	Styrène butadiène styrène
PP	Polypropylène
PUR	Polyuréthane
PVC	Polychlorure de vinyle
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PS	Polystyrène
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
PS-I	Impact Polystyrène
PC	Polycarbonate
DP	Degré de polymérisation
[η]	Viscosité intrinsèque
Tg	Température de transition vitreuse
DRX	Diffraction des rayons X
NMR	Résonance magnétique nucléaire
CVM	Chlorure de vinyle monomère
VAC	Vinyle acétate
FPD	Fibre de palmier dattier
ASTM	American Society for Testing and Materials,
ATG	Analyse thermogravimétrique
DSC	Analyse calorimétrique différentielle à balayage
ITO	Indium tin oxide
ECS	Electrode au calomel saturée
VC	Voltamétrie cyclique
CA	Chrono-ampérométrie
IR-TF	Infra-rouge à transformée de fourier
UV	Ultra-violet
Mw	Masse molaire en poids
Mn	Masse molaire en nombre
Xc	degré de cristallinité
Ep(a,c)	Potentiel des pics anodiques et cathodiques
Ip(a,c)	Courant des pics anodiques et cathodiques
F	Constante de faraday
σ	Contrainte à la rupture en traction
λ	Longueur d'onde (Cm^{-1})
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les matériaux composites à base de matrices polymères ont connu d'importants progrès ces dernières années. Comparés à d'autres composites fabriqués à partir de matrices métalliques, céramiques ou carboniques, les composites polymères présentent de bonnes caractéristiques en terme de densité, de porosité et d'adhérence entre la matrice et la charge [1]. Cependant, la prise de conscience croissante de l'ampleur et des dangers de la pollution plastique d'origine fossile, ces dernières années, a ouvert la voie à une intervention de tous les acteurs environnementaux y compris les scientifiques. En fait, en l'espace d'à peine deux décennies, la production annuelle de déchets plastiques dans le monde a doublé, passant de 180 à plus de 350 MT, selon le rapport de l'OCDE (organisation de coopération et de développement économiques) dont une grande partie de ces déchets restent mal gérés. À l'échelle mondiale, près du quart d'entre eux (22 %) atterrit dans des décharges à ciel ouvert ou se retrouve dispersé dans la nature. Seulement 9 % sont recyclés, alors que le reste (69 %) est soit incinéré, soit enterré [2]. Pour cela, d'importants efforts de recherches ont été consacrés pour diminuer l'impact de ces matériaux sur l'environnement et l'une des voies semble être le recour à des matériaux biodégradables ou composites à charge bio-sourcée.

Pour y parvenir, de nombreuses études se sont concentrées sur la préparation des fibres naturelles de sources végétales à savoir leur extraction des plantes et leur traitement physique et chimique afin de les rendre plus compatibles avec le polymère. Cette modification artificielle de la fibre conduit généralement à une augmentation de l'adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice qui se traduit, sur le matériau, par des propriétés thermiques, mécaniques et de vieillissement améliorées. Une mauvaise adhésion interfaciale résulte du caractère hydrophile de la fibre, contrairement à la matrice qui est hydrophobe [3, 4].

L'ajout d'une charge naturelle aux polymères thermoplastiques courants, tels que le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS), le polypropylène (PP) ou le poly(chlorure de vinyle) (PVC), permet de fabriquer de nouveaux matériaux composites à faible coût et avec des performances améliorées. Ces matériaux présentent plusieurs avantages, dont les plus importants sont leur biodégradabilité, faible coût, facilité de transformation, recyclabilité et disponibilité des constituants. Ils sont également plus légers, moins chers, faciles au stockage et possèdent de bonnes propriétés d'isolation thermique [4]. Afin d'améliorer les performances des composites thermoplastiques/fibres végétales, des charges minérales telles que le CaCO₃ (carbonate de calcium), le noir de carbone, la fibre de verre, les différentes charges métalliques (Cu, Fe, Ni...etc.) peuvent être ajoutées.

La fibre de palmier dattier (DPF) est l'une des charges naturelles largement utilisées pour préparer des composites à base de matrice polymère. Il facilite la biodégradation de la matrice polymère principalement par photodégradation. On peut compter un nombre très important de publications consacrées à l'étude des composites PVC/DPF, mais celles qui traitent les composites PVC/PDF chargés en cuivre sont très limitées [5].

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer un matériau composite hybride constitué d'une matrice PVC et d'une fibre organique végétale de palmier dattier dopée par une charge minérale conductrice (cuivre). Les composites PVC/FPD/CC ont été préparés par mélange en solution, alors que le cuivre sous forme de particules nanométriques a été incorporé sur l'électrode verre ITO recouvert du composite PVC/FPD par électrodéposition. Dans le contexte de cet objectif, le matériau préparé vise à satisfaire deux caractères compétitifs : la biodégradation et un bon cycle de fin de vie. Un tel matériau peut trouver ces applications dans le domaine d'emballage, de revêtements et de décorations intérieures. De même, les composites PVC/FPD/ITO peuvent être exploités comme étant des électrodes capteurs des ions métalliques.

La présente thèse est répartie en quatre chapitres qui peuvent être illustrés comme suit :

Le premier chapitre a été consacré à la bibliographie (état de l'art). Il comporte des notions de base sur les matrices polymères, les fibres naturelles d'origine végétales et leurs composites. Ce chapitre a été enrichi, aussi, par l'exposition des travaux de recherche (revues de littérature) en relation.

Le deuxième chapitre porte sur l'exposition des différentes étapes expérimentales suivies, à savoir : préparation et traitement de la fibre de palmier dattier, préparation des mélanges composites, méthodes et tests de caractérisation.

Le troisième chapitre a été consacré aux résultats obtenus lors de la caractérisation des films composites et à leurs discussions.

Le dernier chapitre a été destiné à l'étude électrochimique dont sont exposés, en premier lieu, les méthodes d'électrodéposition et en second lieu, les résultats et leurs discussions.

CHAPITRE I : Etat de l'art
(Matrice polymère, Charge végétale et Composites)

I Les matrices polymères :

I-1 Bref historique sur les polymères :

Un polymère est défini comme étant une substance composée de molécules caractérisées par les répétitions multiples d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes. Ces espèces répétées d'atomes ou de groupes d'atomes, reliées par des liaisons chimiques, sont appelées unités constitutionnelles. Mais avant d'arriver à cette notion, les polymères ont parcouru un itinéraire historique que l'on peut distinguer en deux périodes : la première, durant laquelle la notion de macromolécule n'étant pas encore reconnue, la deuxième, postérieure à 1925 où la chimie macromoléculaire a vu sa naissance et son développement [6].

Avant la deuxième partie du XIX^e siècle, l'Homme disposait seulement de matériaux d'origine naturelle pour satisfaire ses besoins : bois (cellulose), cuir ; les résines et gommes naturelles, les fibres comme le coton, la laine, la soie, etc. il était incapable de fabriquer à partir de ces macromolécules des objets de protections, d'habillement ou d'habitats. Notre corps, comme toutes les formes de vie, dépend, lui aussi, de molécules polymères : les glucides, les protéines, les acides nucléiques, et ainsi de suite.

Ce n'est qu'avec le début de l'industrialisation au 19^{ème} siècle que ces matières premières renouvelables sont devenues le facteur limitant de la croissance future, et les chimistes ont commencé à développer des macromolécules artificielles basées sur des sources de carbone fossiles comme le charbon, le pétrole et le gaz [6, 7].

Les premiers chercheurs avaient tendance à se méfier davantage de la lecture des propriétés collatives des solutions polymères qu'à accepter la possibilité de composés de poids moléculaire élevé.

En 1920, Staudinger a proposé les formules de chaîne que nous acceptons aujourd'hui, affirmant que les structures sont maintenues ensemble par des liens covalents qui sont équivalentes en tous points à celles des composés de faible poids moléculaire.

Au milieu des années 1930, W. Carothers, ainsi que J. Hill, ont synthétisé un polyamide qu'ils ont appelé nylon.

Fawcett et Gibson ont chauffé de l'éthylène sous très haute pression, en présence de traces d'oxygène, et ont obtenu le polyéthylène basse densité (LDPE), c'est en 1933.

En 1938, Roy J. Plunkett a fait la découverte du polytétrafluoroéthylène PTFE (Téflon). En 1939 Henkel développa les résines aminoplastes à base de mélamine et de formol, alors que les premières résines artificielles (phénoplastes) sont obtenues par Backeland et il les nomme bakelite. Otto Bayer a obtenu, en 1947, les polyurées et les polyuréthanes par polycondensation à partir des diisocyanates et de composés déhydroxylés et diamines [8, 9].

Les années 50 sont marquées par le développement des élastomères thermoplastiques par Szwarc et des copolymères comme le styrène- isoprène- styrène et le styrène- butadiène- styrène (SIS, SBS). Karl Ziegler a réussi avec son groupe la polymérisation de l'éthylène par le catalyseur $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ à basse pression. Ces conditions de polymérisation ont permis d'obtenir un polyéthylène haute densité PEHD. En 1954, en Italie, G. Natta a pu polymériser le propylène et obtient le polypropylène cristallin (isopropylène iPP). En 1970, H. Shirakawa, en présence des catalyseurs $(\text{Ti}(\text{n-BuO})_2)_2\text{AlEt}_3$ a réussi la polymérisation de l'acétylène (les polymères semi-conducteurs). Dans la même période la firme Du Pont de Nemours développe les polyamides aromatiques [10, 11].

Petit à petit, les macromolécules synthétiques ont complétés ou remplacés les matériaux classiques en raison de leur facilité de mise en œuvre, leur disponibilité et de leur faible prix et poids. Aujourd'hui encore, ce processus continue de progresser et de nouveaux matériaux se naissent avec des propriétés très développées pour des applications spécifiques et techniques. Les figures I-1 et I-2 illustrent bien la forte évolution de la consommation des matières plastiques et sa répartition par type de polymère [12].

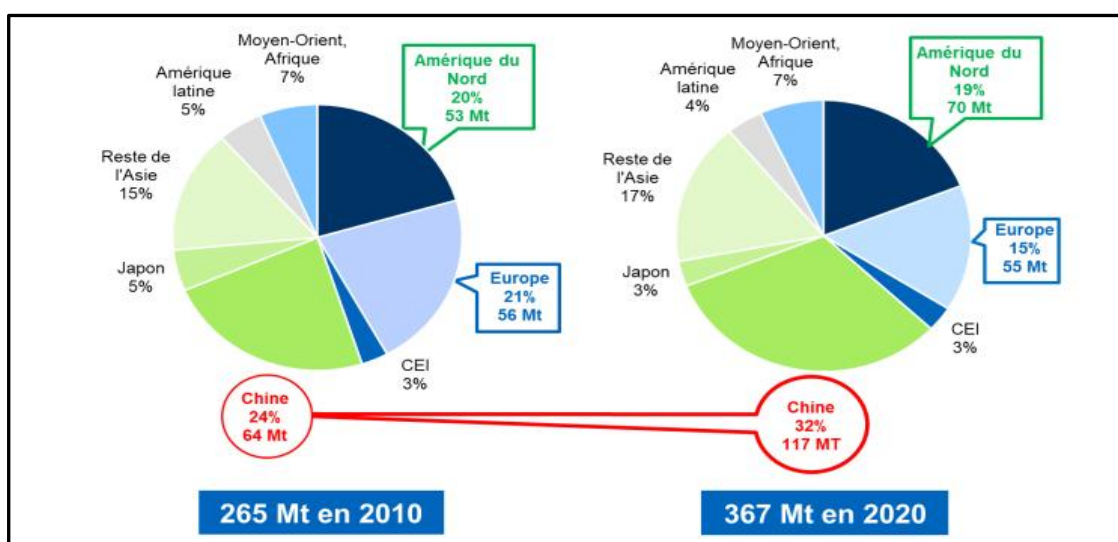


Figure I-1 : Evolution de la consommation mondiale des matières plastiques, (Répartition par région) [12].

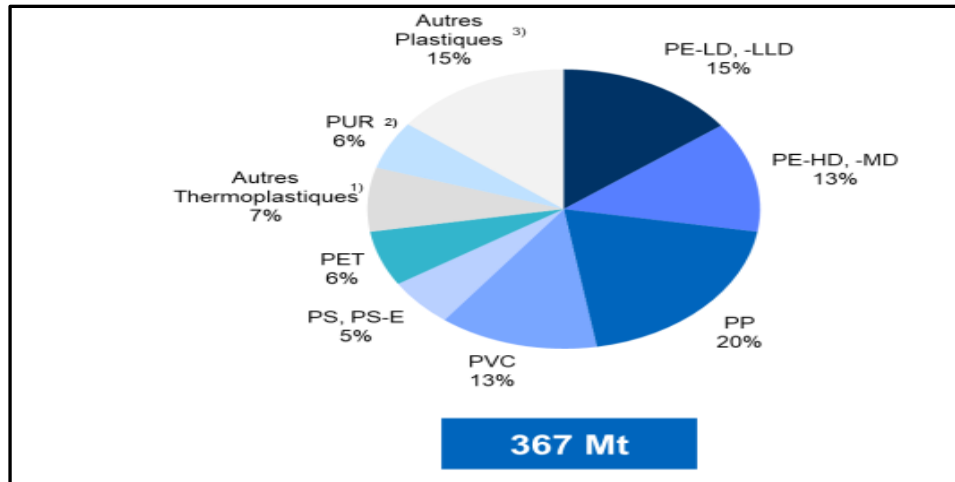


Figure I-2 : Consommation mondiale des matières plastiques (Répartition par type de polymère) [12].

I-2 Homopolymères et copolymères :

Si un type seulement de monomère est impliqué dans une réaction de polymérisation, le produit synthétisé est un homopolymère (fig.I.3.a). Les unités constitutives (répétitives) sont associées chimiquement, n fois, pour conduire à la macromolécule.

Si la polymérisation est réalisée à partir d'un minimum de deux types de monomères, le polymère obtenu est un copolymère (figure I.3.b). Il existe plusieurs méthodes pour insérer un deuxième type de monomère dans la macromolécule. Les différents monomères peuvent être associés en alternance selon une séquence régulière : on obtient ainsi un copolymère alterné. Lorsque les motifs sont associés selon une distribution irrégulière mais qui obéit à des lois statistiques, on aboutit à un copolymère statistique. Les polymères dont les chaînes contiennent de longues séquences d'unités monomères du même type sont appelés copolymères à blocs. L'ancrage de chaînes latérales, constituées d'unités monomères différentes de celles de la chaîne principale, sur le squelette principal, conduit à un copolymère greffé [13].

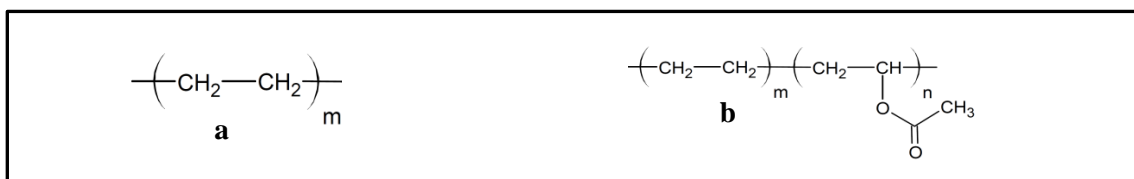


Figure I-3 : Structure chimique du PE : (a) Homopolymère et (b) copolymère de vinyle acétate (VA) à droite

La plupart des monomères ne sont pas symétriques comme l'éthylène. Les composés vinyliques sont des exemples de monomères dissymétriques. Le substituant R, dans la formule de la figure I-4, représente différents atomes ou groupement d'atomes. On parle, pour de tels monomères, d'une tête et d'une queue. Le fait que la macromolécule soit constituée d'enchaînement tête à tête ou tête à queue peut être déterminant vis-à-vis des propriétés du matériau polymère. Pour les polymères de type vinyliques, on peut définir la notion de tacticité, c'est à dire, déterminer la régularité configurationnelle de la macromolécule. Si les substituants R sont tous disposés régulièrement du même côté du plan du squelette, on parle d'un enchaînement isostatique. Si la distribution latérale des substituants est alternée de façon régulière, l'enchaînement est dit syndiotactique (figure I-5). L'absence de régularité configurationnelle conduit à un polymère atactique. La tacticité a notamment une influence sur la formation des cristallites. Plus la disposition des substituants est régulière, plus la possibilité est grande pour les chaînes moléculaires de s'amplifier parallèlement, de façon dense, et de former des structures cristallines [13, 14].

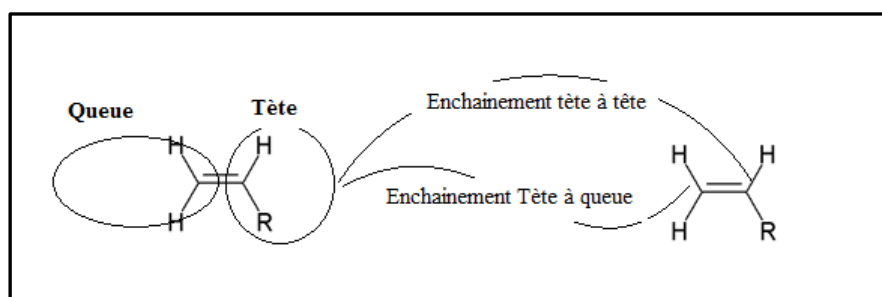


Figure I-4 : Représentation de différents types d'enchaînement

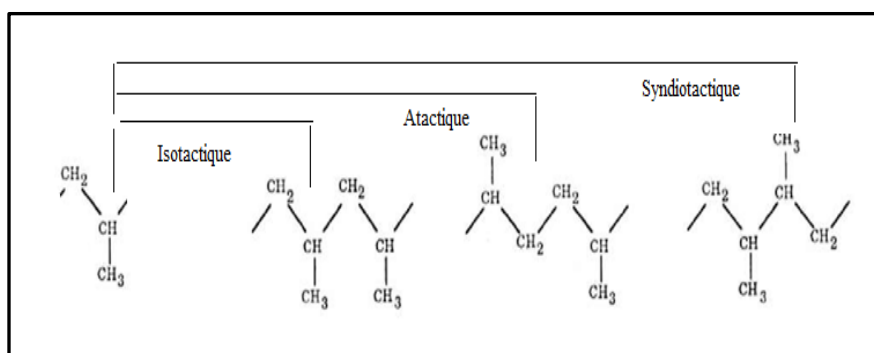


Figure I.5 : Tacticité dans les polymères vinyliques (R= -CH₃)

I-3 Obtention des polymères :

I-3-1 Réactions de polymérisation :

On distingue habituellement deux types de principales réactions de polymérisation : les polymérisations en chaînes et les polymérisations par étapes. Les différents types de réactions de polymérisations en chaîne sont la polymérisation radicalaire, les polymérisations ioniques (anionique et cationique) et la polymérisation coordinative ou par coordination. Chacune de ces réactions se déroule en trois étapes : amorçage ou initiation, propagation ou croissance, et terminaison. La première étape du processus (amorçage) correspond à la transformation d'un monomère en un centre actif (radical libre ou ion actif) en présence d'un amorceur de polymérisation (ex. peroxydes). La polymérisation se produit par propagation du centre actif par addition successive des molécules monomères. Contrairement à la polymérisation par étape, au cours de la polymérisation en chaîne, le monomère ne réagit qu'avec le centre actif, et celui-ci se régénère à chaque fois qu'une molécule monomère est insérée. La chaîne polymère se croit par addition successive de centaines ou de milliers ou plus de molécules monomères. L'étape de terminaison peut consister en la combinaison entre elles de deux chaînes en croissance ou résulter de l'ajout d'agents de terminaison ou d'agents de transfert (saturation du centre actif) [14, 15].

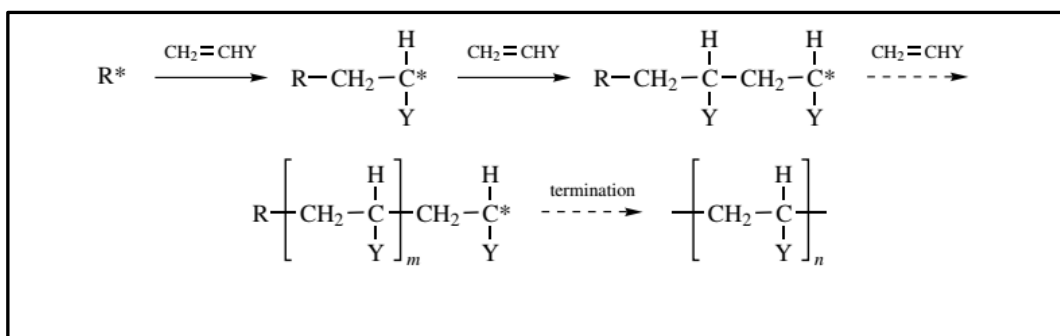


Figure 1.6 : Etapes de réaction de polymérisation en chaîne

Dans la polymérisation par étape, la macromolécule est construite par réaction successive entre les groupements terminaux de molécules monomères. Dans telle polymérisation, la taille de la macromolécule augmente à un rythme relativement lent. On passe du monomère au dimère, trimère, tétramère, pentamère, etc. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajout progressif d'autres molécules monomères ou par réaction entre les oligomères [7, 13, 16].

I-3-2 Procédés de polymérisation :

Quel que soit le type de polymérisation (polymérisation en chaîne, polycondensation) auquel elles se rattachent, les réactions de synthèse industrielle des polymères sont effectuées selon cinq techniques principales : polymérisation en masse, en solution, en suspension, en émulsion et en phase gazeuse.

1-3-2-1 Polymérisations en masse :

Elles sont réalisées à partir de monomères purs, liquides ou gazeux. Le milieu réactionnel est constitué de molécules monomères, de macromolécules ainsi que, généralement, de molécules d'amorceur. Ce procédé conduit donc à des polymères très purs. On obtient, selon ce procédé, des polymères très purs et souvent transparents tels que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polystyrène (PS) et le polychlorure de vinyle (PVC).

1-3-2-2 Polymérisation en solution :

La polymérisation est effectuée cette fois en présence d'un solvant du polymère, dont la température d'ébullition coïncide avec la température souhaitée ou requise pour la polymérisation. Le rôle essentiel du solvant est de permettre un contrôle de dégagement thermique lors de la réaction. Une difficulté essentielle réside dans la séparation, souvent techniquement complexe et onéreuse, du solvant du polymère après réaction. Ce procédé est utilisé pour la production de laques et d'adhésifs, pour lesquels un mélange polymère-solvant est désiré pour le produit fini.

1-3-2-3 Polymérisation en suspension :

Pour la polymérisation en suspension, le monomère est dispersé dans l'eau ou dans une solution aqueuse, milieu dans lequel il est insoluble. L'amorceur n'est soluble que dans le monomère et chaque gouttelette de la suspension peut être considérée comme un système isolé de polymérisation en masse. La viscosité du milieu varie peu pendant la conversion et les échanges de chaleur avec les parois du réacteur se font efficacement tout au long de la polymérisation. On évite la coalescence des gouttelettes (10 à 1 000 μm de diamètre) en cours de polymérisation en utilisant un agent de suspension, généralement un polymère hydrosoluble, et en maintenant une agitation appropriée. En fin de réaction (à taux de conversion élevé), la suspension est lavée et les particules de polymère (diamètre : 0,1 à 1 mm) sont séparées et

séchées. Selon ce procédé sont synthétisés industriellement le PVC, ainsi que le polystyrène expansé (PSE).

1-3-2-4 Polymérisation en émulsion :

Ce procédé met en jeu un agent tensioactif, par exemple un savon, qui s'arrange dans l'eau (milieu dans lequel le monomère est dispersé sous forme de gouttelettes) sous forme de petites micelles. L'agent émulsifiant comporte dans sa molécule une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Les groupements hydrophiles forme la délimitation extérieure dans la phase aqueuse et les groupements hydrophobes la limite intérieure de la zone englobant les monomères. Celles-ci, généralement hydrophobes, peuvent s'accumuler au centre des micelles. Les micelles de savons sont détruites au cours de la croissances des macromolécules, empêchant les autres particules de coaguler. Des particule de polymère se développe et s'agglomèrent sous forme de petites billes, formant ainsi une émulsion polymère stable appelée latex qui peut être utilisée telle quelle ou peut être coagulée. Ce procédé est utilisé pour synthétiser le PVC, le PS-I, ou encore le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

1-3-2-5 Polymérisation en phase gazeuse :

Le monomère est, cette fois, introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide finement divisé (quelques micromètres), suffisamment efficace et donc en concentration suffisamment faible pour qu'il ne soit pas nécessaire de l'extraire ultérieurement du polymère. La technique est celle du lit fluidisé où l'introduction du monomère, au sein de la masse catalytique, permet à la fois l'agitation du milieu (suspension des particules de catalyseur dans le courant gazeux), la régulation de dégagement thermique dû à la polymérisation et le contact étroit entre le gaz et la particule solide de polymère en croissance. Le catalyseur solide est introduit en continu et le monomère résiduel est recyclé, tandis que le polymère soutiré sous forme de poudre à la base du réacteur. Ce type de polymérisation, mis en œuvre pour les oléfines légères (éthylène, propylène), ne nécessite que des températures modérées (80 à 100 °C), de faibles pressions (2 à 4 MPa), de faibles quantités de catalyseur et ne fait pas intervenir de séparation de diluant ou de solvant [13, 17].

I-4 Propriétés des polymères :

I-4-1 Masse molaire et distribution :

Contrairement aux substances de faible masse molaire, les matériaux polymères présentent une hétérogénéité des masses molaires. On dit qu'ils sont polymoléculaires, c'est à dire que les chaînes polymères ont des longueurs différentes. On parle d'une distribution de masses molaires. Une distribution étroite des masses molaires conduit à des propriétés plus uniformes. Une distribution large des masses molaires offre des avantages pour la mise en forme. [18, 19].

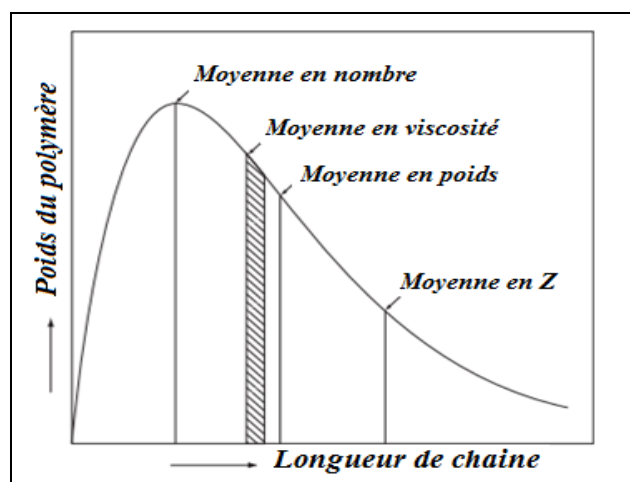


Figure 1.7 : Courbe de distribution de la masse molaire dans les polymères [18].

I-4-2-1 Masses molaires moyennes :

a- En nombre \overline{M}_n :

La masse molaire d'une macromolécule est égale au produit la masse M_0 du motif élémentaire par le degré de polymérisation DP : $M = M_0 \cdot DP$

Lorsque l'échantillon polymère est polymoléculaire, on le caractérise par son degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n .

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre de motifs}}{\text{nombre de macromolécules}} = \frac{\sum_i N_i DP_i}{\sum_i N_i}$$

La masse molaire moyenne en nombre est également la moyenne en nombre des masses M_i de chaque espèce i et se déduit du \overline{DP}_n par :

$$\bar{M}_n = M_0 \overline{DP}_n = \frac{\sum_i Ni DP_i M_0}{\sum_i Ni} = \frac{\sum_i Ni Mi}{\sum_i Ni}$$

b- En poids \bar{M}_w : par analogie on peut écrire :

$$\bar{M}_w = M_0 \overline{DP}_w = \sum_i Mi \left(\frac{Pi}{\sum_i Pi} \right) = \frac{\sum_i Ni Mi^2}{\sum_i Ni}$$

On peut définir aussi la masse molaire moyenne viscosimétrique :

$$[\eta] = K M_v^a = K \frac{\sum_i Ni Mi^{a+1}}{\sum_i Ni Mi}$$

I-5 Morphologie des polymères et transition de phases :

I-5-1 Etat amorphe :

L'état amorphe des polymères est caractérisé par l'absence d'ordre à grande distance. Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celle-ci dans les zones submicroscopiques, et ceci en raison de la structure et de la disposition aléatoire des chaînes individuelles.

Dans les polymères amorphes, les macromolécules adoptent une conformation de type pelote statistique à l'état liquide, mais aussi après refroidissement jusqu'à l'état vitreux. La taille des pelotes est quasi identique, que le matériau soit à l'état liquide, vitreux ou soit dissoutes dans un solvant chimiquement inerte. La viscosité des matières amorphes liquide augmentent au cours du refroidissement. Les segments de chaînes ne peuvent plus se mouvoir librement. Pour cela, ils ont besoin d'espaces libres régulièrement distribués dans tout le volume du matériau. Ces espaces constituent le volume libre du matériau.

I-5-2 Etat cristalline :

Tous les polymères ne se prêtent pas à la cristallisation : seules les chaînes caractérisées par une structure conformationnelle régulière et symétrique ou celles porteuses de groupes capables d'interactions moléculaires fortes (liaisons hydrogène) sont enclines à former des zones cristallines. Les chaînes macromoléculaires s'assemblent dans ces parties cristallines selon le principe de l'encombrement minimal et de l'état énergétiquement le plus stable. La proportion relative des motifs unitaires entrant dans la constitution des cristallites est appelée

taux de cristallinité de l'échantillon. Ce taux de cristallinité est influencé non seulement par la structure moléculaire de l'échantillon, mais aussi par les traitements thermiques qu'il a subis.

Les plastiques industriels semi-cristallins comportent habituellement une phase amorphe pour laquelle on va observer une transition vitreuse d'autant plus visible que le polymère est moins cristallin et une fusion cristalline (T_f) d'autant plus nette que le taux de cristallinité est plus élevé (figure I-8) [13-15].



Figure I-8 : Structure d'un polymère semi cristallin

I-5-3 Transition de phases :

Dans un polymère, le passage d'un état physique à un autre, correspond à des relaxations au niveau des chaînes macromoléculaires. Ces relaxations sont appelées **transitions** et auront une influence très marquée sur le comportement mécanique.

En chauffant les polymères vitreux, on constate qu'ils perdent leur rigidité et deviennent aussi déformables que des élastomères, En chauffant davantage, le comportement élastique diminue, et le passage à l'état fluide se manifeste. Le domaine de température pour lequel le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique encadre la **température de transition vitreuse** T_g (figure I-9). Cette transition s'accompagne d'une augmentation nette du volume libre et de mouvements de grands segments de chaînes. Elle entraîne des modifications sensibles de la plupart des comportements physiques et mécaniques. Ces polymères sont appelés polymères amorphes et ils sont caractérisés par la disposition désordonnée des chaînes les unes par rapport aux autres. D'autres polymères présentent des régions (zones) très ordonnées sont considérés comme polymères semi-cristallins. Si un polymère semi-cristallin subit le traitement thermique précédent, sa rigidité diminue sans que l'on puisse observer d'état

caoutchoutique et il passe ensuite à l'état liquide, quelquefois en quelques degrés. La fusion s'accompagne au plan thermodynamique d'une brusque variation d'entropie [14].

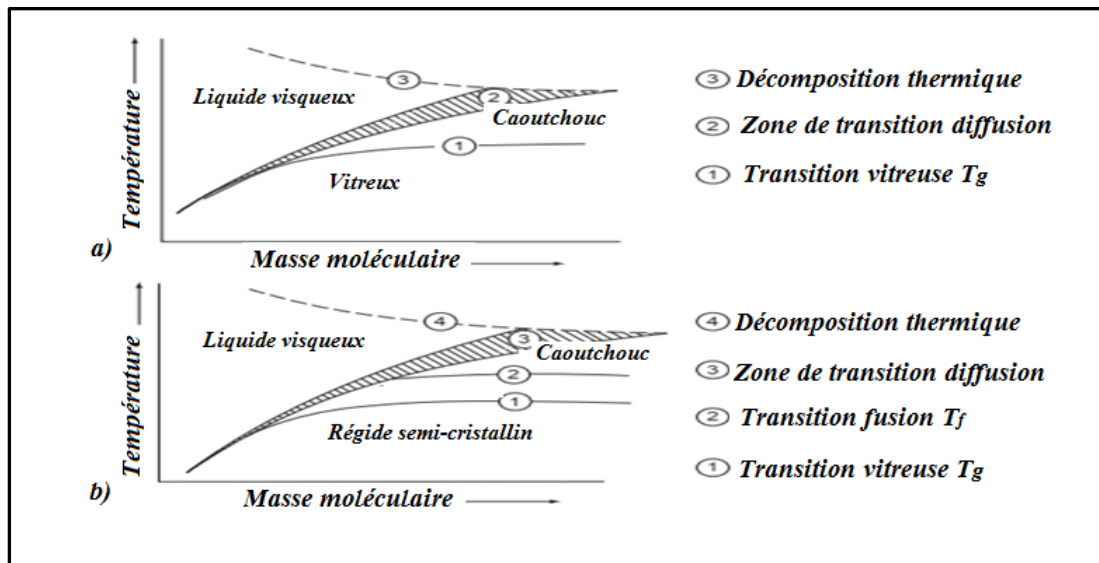


Figure I-9 : Domaines de transition dans les polymères amorphes (a), les polymères semi-cristallins (b) [14].

I-6 Classification des polymères (matières plastiques) :

Une classification des matières plastiques est rendue nécessaire par le nombre très important de composés macromoléculaires actuellement commercialisés et par le développement extrêmement rapide de leurs applications dans presque tous les secteurs d'activité (figure I.10).

I-6-1 Les matières thermoplastiques :

Appelées simplement thermoplastiques, sont constituées de macromolécules linéaires ou ramifiées, liées entre elles physiquement. Ces matières sont solides à température ambiante. Elles se ramollissent à la chaleur jusqu'à un état plastique dans lequel elles se laissent comparativement plus facilement déformer. Ce processus est réversible, c'est-à-dire que les thermoplastiques se rigidifient de nouveau au refroidissement (figure I-10-a).

I-6-2 Les matières thermodurcissables :

Egalement appelées thermodurs ou matières thermorigides, sont élaborées par réaction chimique entre plusieurs composants : une résine (pré-polymère), un durcisseur et, le cas échéant, un accélérateur et d'autres additifs. On obtient, à température ambiante, un matériau dur très réticulé (forme de réseau). Un état plastique ne peut être atteint par chauffage à des températures permettant l'affaiblissement des liaisons physiques (figure I-10-b).

I-6-3 Les élastomères :

Sont composés de macromolécules liées chimiquement entre elles et qui forment un réseau à large mailles. Le taux de réticulation des élastomères faiblement réticulés atteint environ un nœud de réticulation pour mille atomes de la chaîne polymère principale. A température ambiante, le comportement des élastomères est semblable à celui du caoutchouc (figure I-10-c).

I-6-4 Les élastomères thermoplastiques :

Sont des matières thermoplastiques qui, en raison de leur structure moléculaire, se comportent de façon semblable aux élastomères. Ils peuvent toutefois se fondre sous l'action de la chaleur, ce qui offre une liberté de créativité importante lors de la mise en forme, mais entraîne, en contrepartie, des limitations vis-à-vis d'une mise en forme à des températures élevées (figure I-10-d) [13, 18, 19].

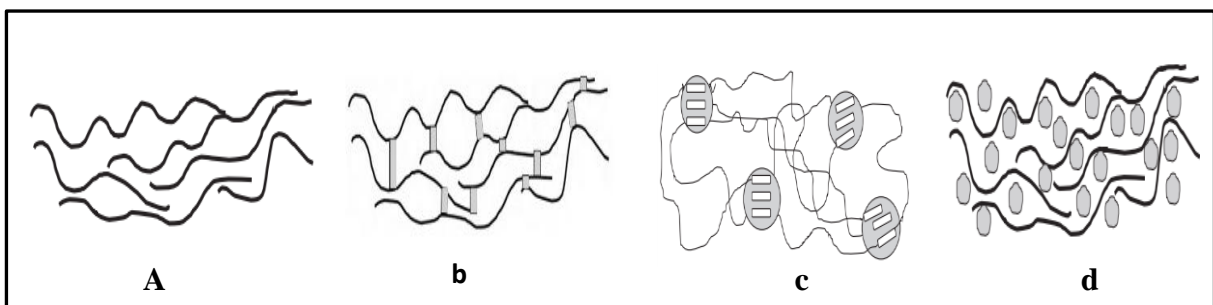


Figure I-10 : Représentation des chaînes macromoléculaires dans les différents types de plastiques : **a.** thermopl., **b.**thermod., **c.** élastom.et **d.**élestom.thermopl. [18].

I-7 Consommation et domaines d'application :

Basant sur les statistiques (figures I.11), on peut remarquer que le polyéthylène (avec ces différents types) occupe la première place en matière de consommation suivi par le PP et le PVC. En matière d'utilisation, le domaine de l'emballage vient en premier rang suivi par la construction, l'automobile, l'électricité et l'électronique...etc.

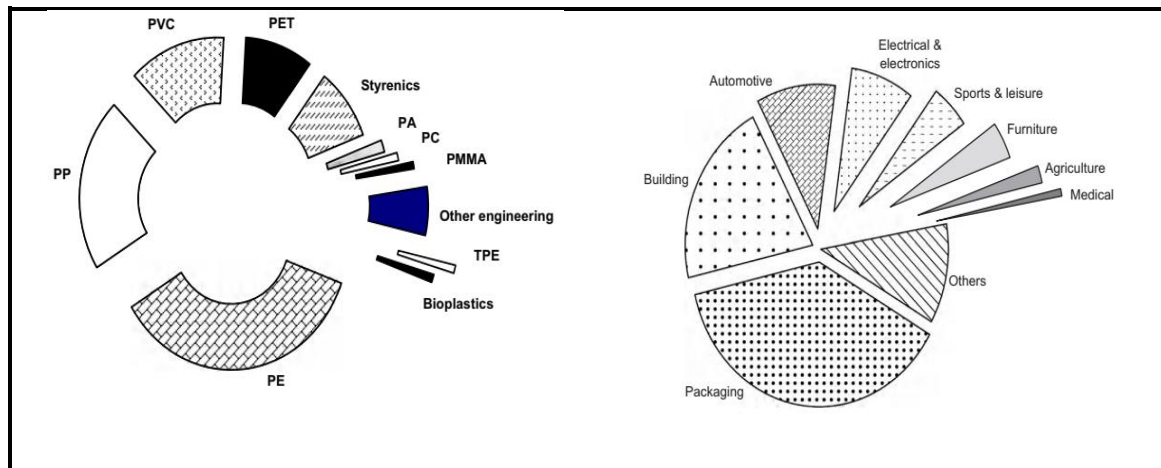


Figure I-11 : Répartition par consommation et secteur d'application des majeurs thermoplastiques [18].

I-8 Mise en œuvre des plastiques (Procédés de transformation) :

Les thermoplastiques ont une grande souplesse vis avis des procédés de mise en œuvre. Ils peuvent être transformés par extrusion, injection, thermoformage, calandrage, rotomoulage...etc.

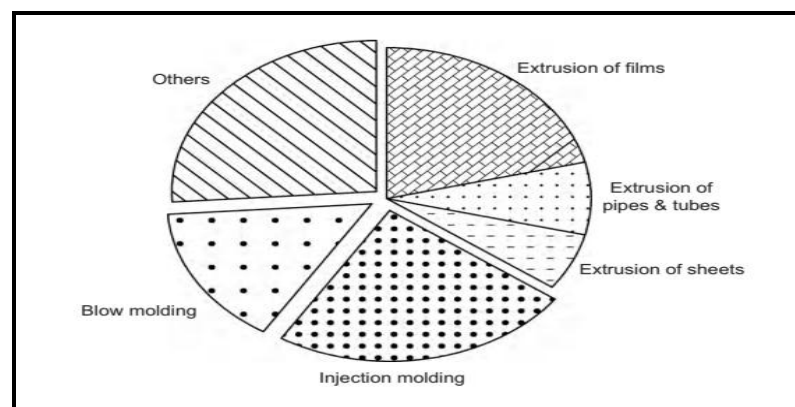


Figure I-12 : Répartition par procédé de mise en œuvre des thermoplastiques [18].

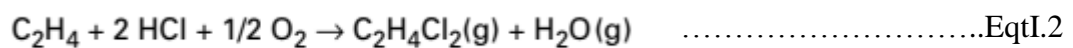
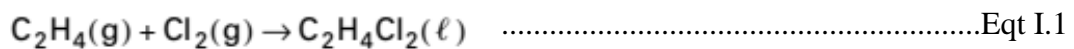
I-9 La matrice PVC (polychlorure de vinyle) :

Le polychlorure de vinyle, connu commercialement par son acronyme PVC, est un thermoplastique linéaire. C'est le troisième polymère en termes de production après le PE et le PP. La présence de l'atome de chlore dans le squelette moléculaire augmente les forces d'attraction entre molécules et par conséquent la rigidité et la dureté du polymère. Le THF et la cyclohexanone se considèrent comme de bons solvants pour le PVC [20].

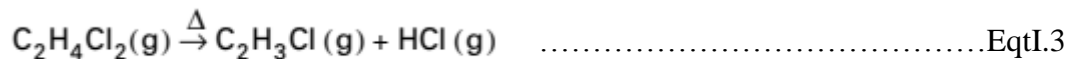
La caractérisation par DRX montre que le PVC est pratiquement amorphe, mais il contient toujours des petites zones cristallines (< 5%) ce qui lui confère une température de transition vitreuse T_g au voisinage de 80 °C. Les études par NMR ont montré quant à eux que 55% du PVC conventionnel présente une configuration syndiotactique, le reste est en majorité atactique [21].

Le PVC est essentiellement produit à partir d'éthylène obtenu lui-même par vapocraquage du naphta ou de gaz naturel (figure 1.13). Le monomère est obtenu en deux (02) étapes :

a) Production de 1,2 dichloroéthane soit par chloration de l'éthylène (equat I-1), soit par oxychloration de l'éthylène par le chlorure d'hydrogène en présence d'air (ou d'oxygène) (equat I-2) ;



b) Pyrolyse (craquage) du 1,2 dichloroéthane en chlorure de vinyle (equat I-3).



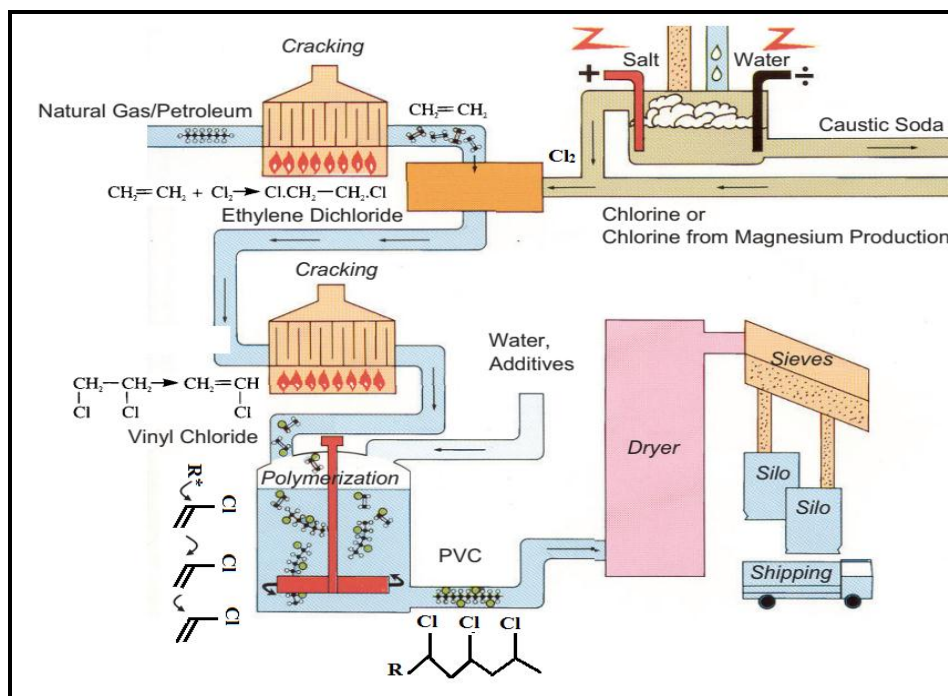


Figure I-13 : Représentation schématique des différentes étapes de production de polychlorure de vinyle (PVC) [20].

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes déterminées dont la répartition présente une allure gaussienne asymétrique. C'est une réaction fortement exothermique. Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du chlorure de vinyle monomère [22].

I-9-1 Procédés de polymérisation du PVC :

I-9-1-1 En suspension et microsuspension :

Aux cours de cette polymérisation, le CVM est dispersé dans l'eau par agitation intensive. Les radicaux de l'amorceur (exemple azobisisobutyronitrile 'AIBN), sont solubles dans le monomère. Afin d'éviter l'agglomération des gouttelettes de CVM, des agents de suspension tels que le PVA (polyalcool vinylique, 0.05 à 0.5%) sont ajoutés. La taille des particules de PVC obtenues par ce procédé varie entre 50 et 200 μm . Si un émulsifiant est ajouté (0.01 à 0.03%), le CVM va être dispersé très finement dans le milieu aqueux. On parle, dans ce cas d'une polymérisation en microsuspension (les particules de PVC ont des tailles

entre 5 et 10 μm). Le S-PVC est caractérisé par sa pureté élevée, faible absorption d'eau et bonnes propriétés électriques.

1-9-1-2 En masse :

Si la polymérisation est réalisée en l'absence de l'eau, le polymère obtenu est appelé PVC masse (M-PVC). Dans ce procédé, les étapes de filtration et de séchage ne sont plus nécessaires puisque l'amorceur est dissout dans le CVM. Le M-PVC présente une transparence et une brillance plus élevées que celles du S-PVC.

1-9-1-3 En émulsion :

Ce procédé permet d'avoir un PVC constitué de très petites particules de l'ordre de 1 à 2 μm , le S-PVC. La quantité de l'agent émulsifiant restante peut agir comme un lubrifiant et confère au PVC de bonnes propriétés antistatiques [20].

1-9-2 Type (grade) de PVC industriel:

Pour des raisons commerciales, on utilise souvent le nombre **K** ou **K_{wert}**, pour caractériser le PVC. C'est une grandeur calculée soit à partir de la viscosité relative, soit à partir de la mesure de la viscosité de solutions de concentrations différentes. Un nombre K élevé correspond à un PVC de masse moléculaire moyenne élevée, généralement plus difficile à mettre en œuvre et dont la transformation exige un apport énergétique plus important. Parallèlement, on obtient des produits finis à caractéristiques mécaniques plus élevées. En ajoutant des plastifiants, le PVC devient souple est appelé PVC-P (PVC plasticized). il est possible cependant de transformer le PVC sans l'ajout des plastifiants, dans ce cas, le PVC est appelé PVC-U (PVC unplasticized), ou PVC rigide, il se caractérise par son clarté élevée, sa résistance chimique, bonne résistance au feu, dureté et rigidité élevées. Le tableau I.1 ci-dessous récapitule les valeurs du nombre K du PVC en relation avec les domaines d'applications.

La polymérisation simultanée de monomères différents conduit à l'obtention de copolymères. Le plus répandu est le poly(chlorure de vinyle/acétate de vinyle) ou VC/VAC, caractérisé par une chaîne linéaire constituée à partir de molécules de chlorure de vinyle et de molécules d'acétate de vinyle se succédant au hasard pour former un copolymère statistique. Par copolymérisation, on peut aussi obtenir des copolymères greffés constitués par des polymères greffés sur une chaîne moléculaire d'une autre nature appelée « tronc ». On peut

citer les copolymères chlorure de vinyle greffés sur copolymères éthylène acétate de vinyle (EVA) ou sur polyacrylates ou sur tronc acrylique [20, 21].

Tableau I.1 : Secteurs d'application du S-PVC en relation avec le nombre K

Secteurs d'application	Nombre K (K-wert)			
	57-60	63-65	65-68	70-74
Tubes et raccords pour canalisation (eaux usées et pluviales)		xxx	xx	
Tubes (avec couche de mousse)	xxx			
Raccords pour tubes (produit par moulage par injection)	xxx			
Faux plafonds/ Panneau muraux, volets roulants	xxx	xxx	xx	
Bandes de chants (0,4 mm feuilles)	xxx			
Bandes de chants (2mm profilés)		xxx		
Profilés techniques en mousse	xxx	xxx	x	
Feuilles en mousse	xxx	xx		
Geomembranes et feuilles d'étanchéité			xx	xxx
Profilés pour portes et fenêtres		x	xxx	
Revêtement de façades, sols et murs		x	xxx	
Câbles, tuyaux, semelles				xxx
Chemin de câbles		xxx	xx	
Gouttières		xx	xxx	

Recommandé x, très recommandé xx, hautement recommandé xxx

I-9-3 Mise en œuvre du PVC :

Les compositions vinyliques peuvent être mises en œuvre par toutes les techniques applicables aux matières thermoplastiques. Ce sont principalement :

- L'extrusion;
- L'extrusion soufflage;
- Le calandrage.
- Le thermoformage;
- Le revêtement par poudrage;
- L'injection et l'intrusion.

Dans le cas des compositions sous forme de plastisols, les mises en œuvre se font par: Enduction, trempage, pistolage et moulage par rotation.

I-9-4 Vieillissement (dégradation) du PVC :

Les polymères, au cours de leur utilisation, sont confrontés à tous types de vieillissement, si les propriétés d'utilisation du matériau sont altérées sans qu'il y ait modification de la structure chimique, le vieillissement est dite physique. Si les structures chimiques du polymère ou des adjuvants sont modifiées, le vieillissement est dite chimique. Pour notre cas, on va se limiter à la présentation du vieillissement chimique, essentiellement le vieillissement photochimique de PVC. Notant que plusieurs types de vieillissement chimique peuvent être considérés à savoir : le vieillissement thermochimique, le vieillissement photochimique, le vieillissement radiochimique,...etc.

La molécule de PVC est sensible à l'action de la chaleur à partir d'un certain niveau de température. Combinée à celles de l'oxygène et de la lumière, cette action peut conduire à un dégagement de gaz chlorhydrique, puis à l'apparition d'une teinte jaunâtre devenant brunâtre. Ce comportement dépend en partie de la masse moléculaire de la résine.

La structure chimique du PVC inclue trois types de liaisons : C-H, C-Cl et C-C. aucune de ces trois liaisons ne peut être cassée par l'énergie de radiation solaire. C'est pour cette raison que le PVC est considéré parmi les matériaux polymères les plus stables dans les applications en extérieure. Mais en réalité, le PVC est dégradé au cours de son exposition aux rayonnements solaire. Ceci est en raison de :

- a- **L'histoire thermique du matériau** : Lors de sa mise en œuvre à des températures élevées de procédé une déshydrochloration peut se manifester conduisant à la formation de simples et doubles liaisons conjuguées. La présence de l'oxygène lors de la transformation du polymère contribue, quant à elle, à la formation de radicaux libres et les groupes carbonyles par la suite.
- b- **Les photosensibilisateurs**: Tels que les hydroperoxydes, les groupes carbonyles, solvants, impuretés (enzophenones, hydroquinone), pigments et charges, les oxydes métalliques, etc. ces impuretés peuvent catalysées le processus de photodégradation.
- c- **Humidité et Variabilité thermique**: L'exposition du polymère a l'humidité et aux variations de température affecte le mécanisme photolytique de dégradation de PVC.
- d- **Polluants** : Tels que les polluants atmosphériques (ozone, oxyde et dioxyde d'azote), les hydrocarbures. Ces composées accélèrent la photooxydation (formation des hydroperoxydes, groupes carbonyles et les polyènes) [23- 25].

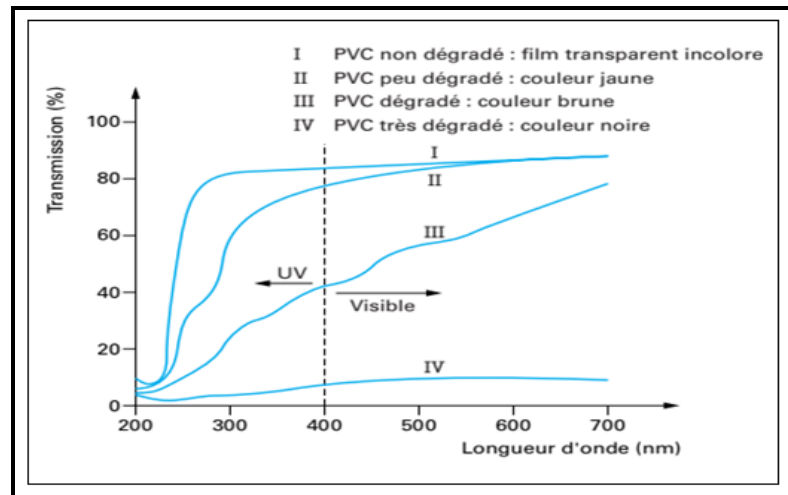


Figure I-14 : Spectre UV-visible d'un film PVC thermodégradé dans l'air [23]

I-9-5 Mécanismes de dégradation :

Gadette , Lemere [26] ont proposés un mécanisme de photodégradation dit mécanisme radicalaire en basant sur l'analyse spectroscopique IRTF des produits de photodégradation (figure 1-15). Torikai et *al* [27] ont proposés un autre mécanisme radicalaire mais qui prend en considération cette fois ci les scissions de chaines et les réticulations (figure 1-16).

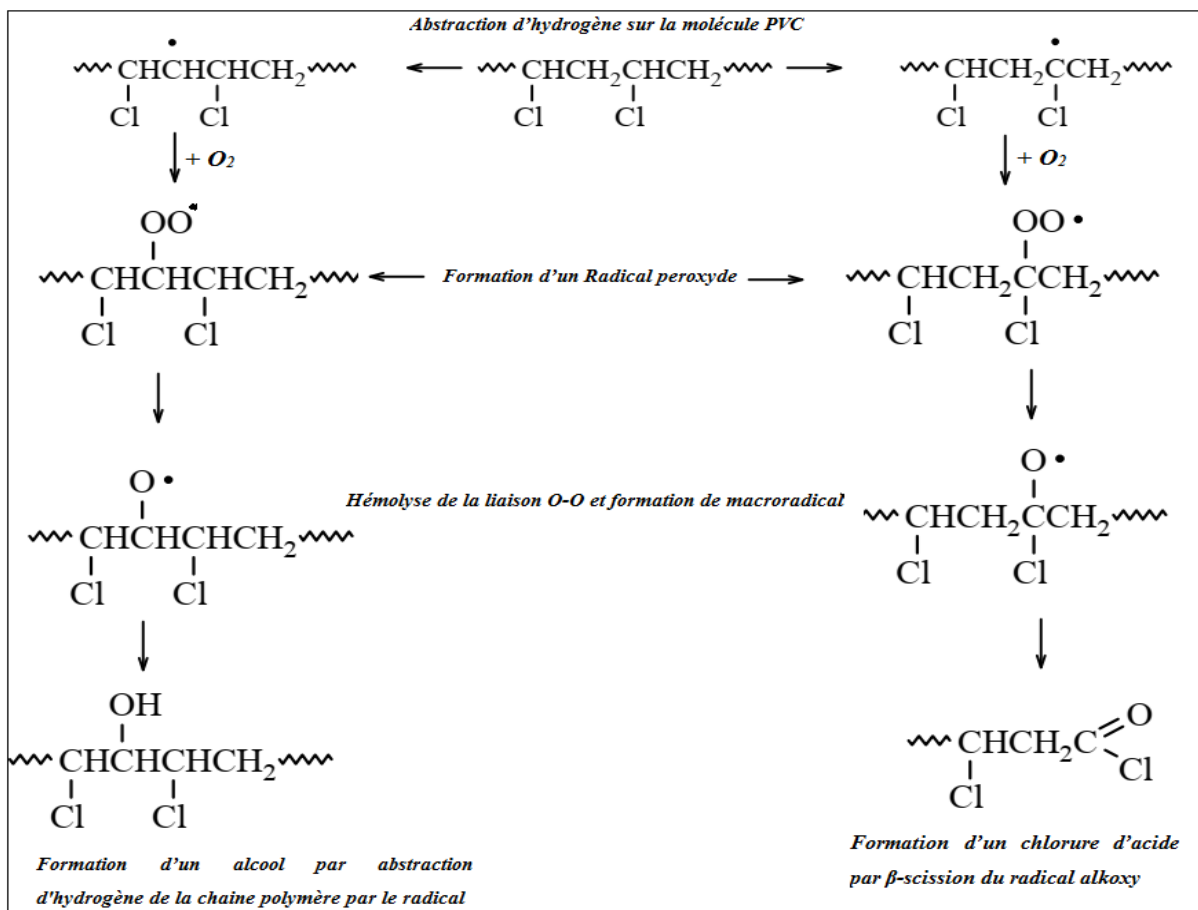


Figure I-15 : Mécanisme radicalaire de photodégradation du PVC [26]

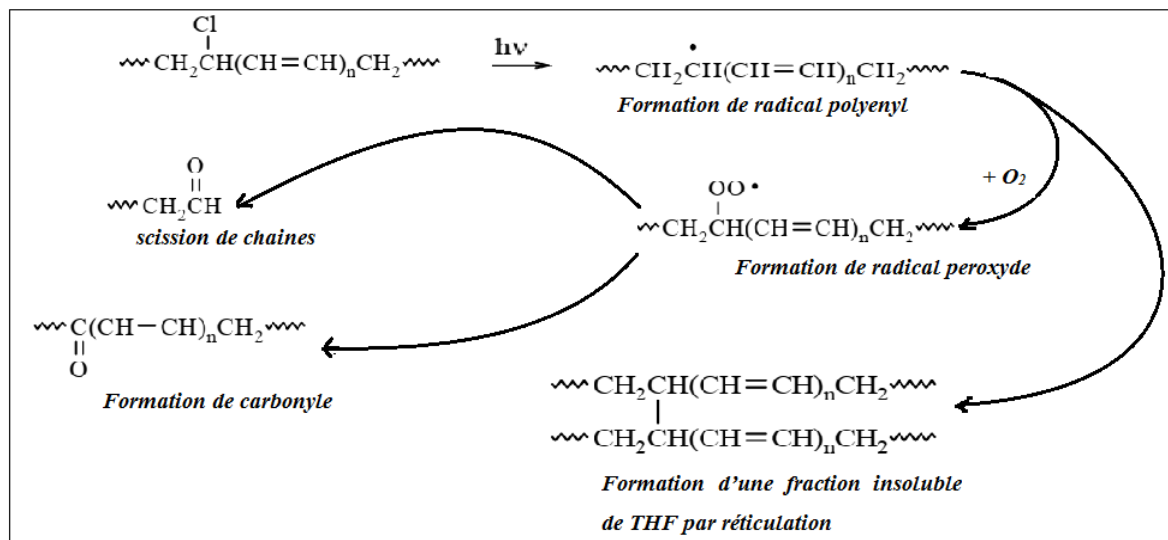


Figure I-16 : Mécanisme de photodégradation du PVC avec scission de chaînes et réticulation [27]

Vue son importance commerciale et industrielle, le PVC a été l'objet de plusieurs travaux de recherches visant à étudier ces propriétés, sa modification, sa dégradation,...etc. On se limitera exclusivement aux études sur la dégradation de PVC. Dans ce contexte on peut citer les travaux de Torikai et al. [27], Jian et al [28, 29] , Grimes et al. [30] , Kaczmarek et al. [31], Yousif et al.[32], et plus récemment Klempova et al. [33]. Les études de ces auteurs consistent, en totalité, en la compréhension de l'effet d'exposition aux différentes contraintes sur la photodégradation de la matrice PVC seule ou en présence d'additifs.

II- Les fibres végétales :

Les fibres naturelles constituées principalement de la cellulose proviennent de nombreuses sources issues du règne végétal. Les fibres naturelles peuvent être classifiées en trois grandes catégories : Les fibres végétales, les fibres animales et les fibres minérales (tableau II-1). Du point de vue de la biologie végétale, la fibre appartient à ce que l'on appelle 'Sclérenchyme' qui désigne les cellules constituées principalement de parois secondaires lignifiées et servent à la stabilité mécanique du corps de la plante [34, 35].

Tableau II.1 : Classification de différents types des fibres naturelles [36].

Type	Localisation	Exemple
	Tiges ou libériennes	Lin, chanvre, jute, ramie
	Feuilles	Sisal, abaca, alfa, ananas...
Plantes Naturelles ou Végétales (Cellulose ou Lignocellulose)	Herbes	Bambou, canne à sucre, Napier...
	Troncs	Palmier, bananier
Fibres Naturelles	Fruits et gaines	Coton, kapok, coton
	Paille	Riz, blé, orge...
Animal (Protéines)	Laine	Moutons, chameaux,...
	Poils	Alpaga, cheval,.....
	Sécrétions	Soie (araignée, ver à soie)
Minérale		Amiante, wollastonite

II-1 Structure et composition de la fibre végétale :

Une fibre végétale isolée peut être considérée comme une cellule unitaire (élément unicellulaire) typiquement de longueur comprise entre 1 et 50 mm et d'un diamètre d'environ 10 à 50 μm , semblable à un tube microscopique. C-à-d., le lumen au centre, enveloppé de parois cellulaires. La fibre est constituée de plusieurs parois cellulaires. Ces parois cellulaires sont formées de microfibrilles orientées de cellulose semi-cristalline (structure composée d'une région cristalline plus ordonnée et d'une région amorphe désordonnée), enchâssées dans une matrice hémicellulose-lignine de composition variable. De telles microfibrilles ont généralement un diamètre d'environ 10-30 nm et sont constituées de 30 à 100 molécules de cellulose disposées en chaîne étendues et confèrent à la fibre ces propriétés de rigidité. Comme est illustré sur la figure II.2, les parois cellulaires de chaque fibre sont composées de plusieurs couches : couche lamellaire moyenne, parois primaires fine et la paroi secondaire. Cette dernière est subdivisée en trois sous couches S1, S2 et S3. La lamelle moyenne, c'est-à-dire la couche extérieure de la cellule, est composée principalement de pectine qui agit comme un ciment entre les fibres [37, 38].

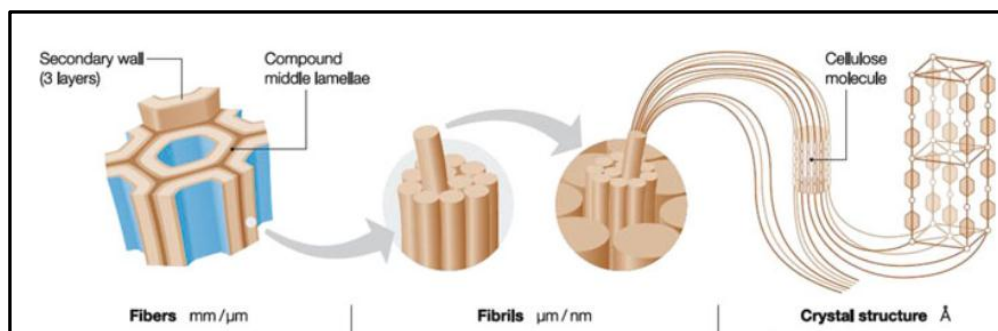


Figure II-1 : Représentation de la structure d'une fibre de cellulose [37].

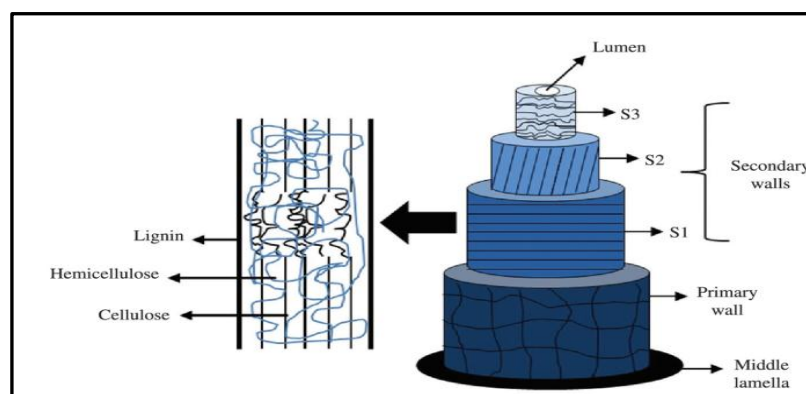


Figure II-2 : Composition architecturale d'une fibre cellulosique [38].

II-1-1 Composition chimique de la fibre végétale :

Les fibres végétales ont des structures considérablement complexes, constituées d'une variété de composés organiques dont le pourcentage varié d'une fibre à l'autre. Les trois principaux constituants de la fibre végétale sont : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, raison pour laquelle, les fibres végétales sont appelées souvent fibres cellulosiques ou lignocellulosiques. Ce sont des composés de masses moléculaires élevées (macromolécules). [38].

II-1-1-1 La cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire composé de D-anhydroglucose ($C_6H_{10}O_5$), unité de répétition reliée par des liaisons 1,4- β -D-glycosidiques en position C1 et C4. Son degré de polymérisation (DP) (nombre d'unité répétitive qui constitue la chaîne de macromoléculaire) peut varier de quelques centaines à des milliers d'unités de glucose.

L'orientation des groupements -OH et -O- dans la cellulose fait apparaître un grand nombre de liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires. Ces dernières sont responsables de la formation des microfibrilles et de la rigidité de la molécule cellulose [39]. La cellulose présente une structure morphologique semi-cristalline dont le taux de cristallinité varie de 65 à 70% [40].

Les groupements -OH de la cellulose sont aussi susceptibles de se lier aux groupes hydroxyles de l'air et de l'eau, à l'origine de son caractère hydrophile : son taux d'humidité dans les conditions normales est de l'ordre de 8% à 12,6% [41]

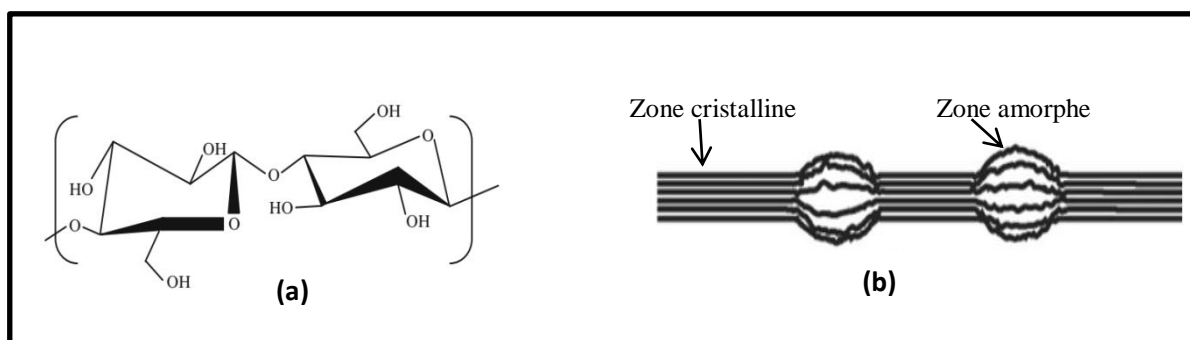


Figure II-3 : Structure chimique du motif cellulose (a), zone amorphe et zone cristalline dans la cellulose (b).

II-1-1-2 Les hémicellulose :

Les hémicelluloses sont un ensemble de polysaccharides très hydrophiles responsables de la prise d'eau dans la fibre. Les chaînes polymères sont beaucoup plus courtes (DP environ 50 à 300), ramifiées et contenant des groupes latéraux, ce qui explique leur nature non cristalline. Les hémicelluloses forment la matrice de soutien des microfibrilles de cellulose. Ils sont associés à différentes fonctionnalités à l'échelle de la fibre comme l'hygroscopie, le gonflement et la plasticité [42].

II-1-1-3 Les lignines :

Ce sont des polymères complexes biosynthétisés constitués de composés aromatiques et aliphatiques. Les trois unités monomères de base sont des alcools phénylpropénoïques: p-coumarylique, coniférilique et sinapylique. L'assemblage de ces trois monolignols par différents types de liaisons chimiques conduit à un composé amorphe et hydrophobe dont la structure n'est pas encore totalement identifiée. D'une façon générale, les lignines peuvent être considérées comme des polymères thermoplastiques avec une température de transition vitreuse (T_g) d'environ 90°C et une température de fusion (T_f) d'environ 170°C [37].

II-2 Les fibres du palmier dattier (FPD) :

II-2-1 Le palmier dattier, description et zone de culte:

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L) est l'une des espèces du genre phoenix. Il vient du nom que les Grecs lui attribuaient (il était l'arbre des Phéniciens), et *dactylifera* qualifie l'espèce dont les fruits sont en forme de doigt. De la famille des Palmacées ou Acéracées, les palmiers sont, à l'origine, des arbres des régions tropicales humides, mais, au cours des âges, ils se sont adaptés aux climats chauds, semi-arides ou arides. On les trouve, ainsi, en Afrique du nord et le sud du sahel, dans tout le Moyen-Orient, l'Afrique de l'Est et du Sud, dans la partie méridionale des Etats-Unis et même l'Europe du Sud (Espagne et Italie). Le palmier dattier est une herbe géante qui s'élève à plus de 20 mètres de haut : un stipe élancé, plutôt qu'un vrai tronc, sans cerne de croissance, terminé par un unique bourgeon d'où émerge un panache de longues feuilles pennées de 5 à 6 mètres de long. Il ne porte jamais de branches le long du stipe, on distingue les cicatrices foliaires, trace des palmes sèches. De plus, c'est une plante dioïque contenant donc des palmiers mâles et des palmiers femelles [43, 44].

Arbre providentiel, le dattier apporte de nombreux bienfaits dans la vie quotidienne. Son exploitation est totale, qu'il s'agisse du tronc, des palmes, des folioles, de la bourre. Aussi, il se transforme en poutres, cordages, paniers ou vans, il fournit farine, boisson mais son intérêt majeur réside dans les lourds régimes de dattes qu'il produit [44].

En Algérie :

Selon les récentes statistiques (2019) publiées par la Direction des Statistiques Agricoles et des Systèmes d'Information (DSASI) du ministère de l'agriculture et du développement rural, la superficie occupée par le palmier dattier en Algérie est de 169 786 ha pour un nombre de palmier estimée à plus de 19 millions d'unités. Cette superficie phoenicicole est répartie sur 17 wilayas dont la wilaya d'El Oued occupe 22,5% de la superficie totale [45].

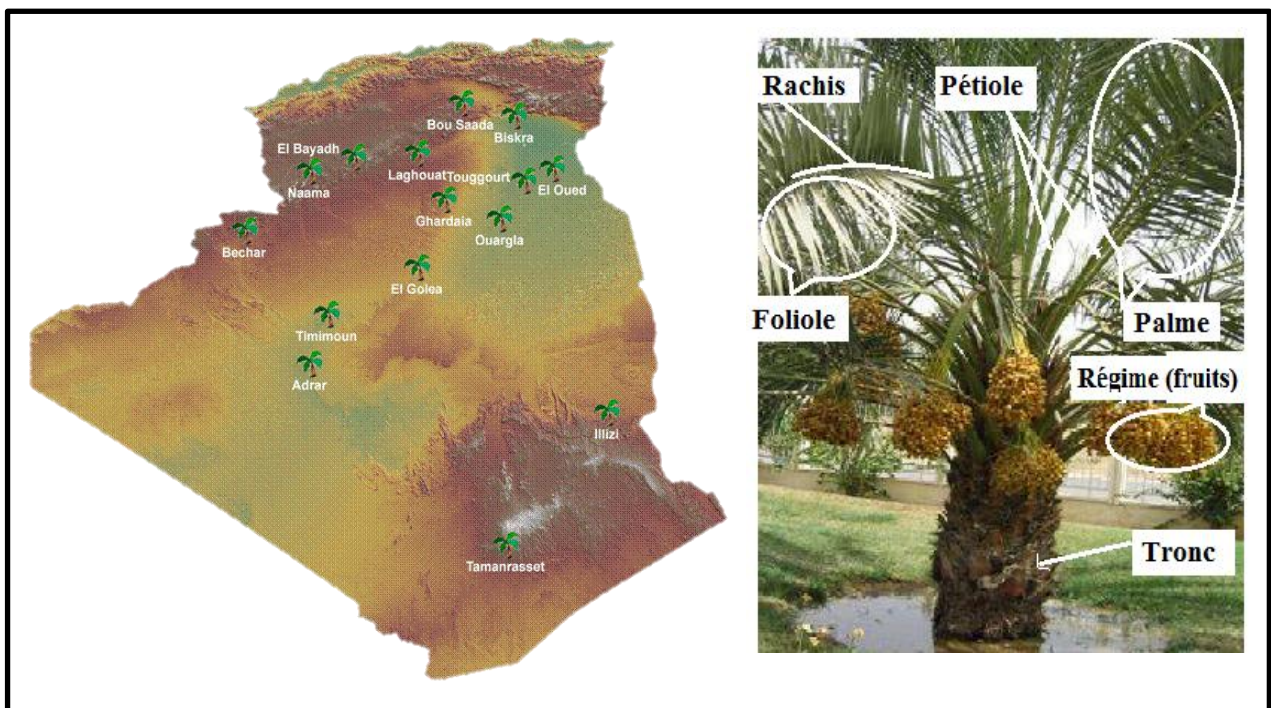


Figure II-4 : Le palmier dattier : répartition géographique en Algérie (à gauche), les différentes parties de l'arbre (à droite).

II-2-2 Composition de la fibre du palmier dattier :

Les folioles du palmier dattier sont constituées de trois majeurs composés : cellulose, hémicellulose et lignine. Le reste de la composition comprend les extractibles, les hydrosolubles et les cendres (matière minérale). La cellulose est le premier constituant des folioles du palmier dattier dont elle représente approximativement 35% de la matière sèche. L'hémicellulose représente le second majeur constituant avec un taux d'environ 28%. Les folioles du palmier dattier sont très riches en lignine par rapport aux autres types de fibres avec un taux autour de 27%.

D'une manière générale, la composition chimique de la fibre végétale varie d'un type à l'autre et la teneur en différents constituants pourrait être affectée par l'origine de la plante, la qualité du sol et les conditions météorologiques.

Le tableau ci-dessous récapitule la composition chimique des différents types de la fibre végétale [46- 50].

Tableau II-2 : Composition chimique des différents types de fibres végétales

Fibre	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)
Partie pétiole	35	15.40	20.13
Partie Rachis	43.5	24	18
Partie stipe	40	9.75	29.48
Palmier dattier Algérie	32.83	23.98	20.45
Palmier dattier KSA	45.1	27.7	16.9
Palmier dattier Egypt.	42.66	--	20.74
Palmier dattier Tunisie	32.83	23.98	20.45
Jute	72	14	13
Coco	43	5	45
Lin	81	16	3
Chanvre	68	15	10
Coton	94	6	0
Bambou	54	8	19
Sisal	65	12	10

II-2-3 Extraction de la fibre PD

Dans la plus part des cas, l'utilisation des plantes végétales dans le domaine technique ne trouve d'intérêt que si elles sont incorporées ou élaborées sous forme de fibres. Donc, l'enjeu majeur est de trouver les meilleures méthodes d'extraction des fibres cellulosiques à partir du végétal brut. Les techniques d'extraction développées dans la littérature peuvent être classifiées en mécaniques, chimiques, biologiques et combinées. Le processus d'extraction influence la structure, la composition chimique et les propriétés des fibres [42, 51].

II-2-3-1 Procédés mécaniques :

Le broyage, le teillage, le grattage, le défibrage, le raffinage, etc., sont les principales opérations sur lesquelles se base la séparation des fibres et la destruction de la totalité des résidus ligneux. L'extraction par explosion à la vapeur : c'est un procédé thermomécanochimique qui permet la déstructuration de la matière lignocellulosique par l'action combinée de la chaleur issue de la vapeur. Les hydrolyses induites par la formation d'acides organiques et du cisaillement résultent de la chute brutale de pression [51].

II-2-3-2 Procédés chimiques:

Consistent en le traitement des fibres naturelles par des solutions aqueuses telles que l'hydroxyde de sodium ou de potassium, benzoate de sodium, carbonate de sodium, peroxyde d'hydrogène, acide sulfurique à des concentrations faibles. Ces techniques sont très efficaces pour enlever les composés (dissoudre les pectines) de lamelle médiane, ce qui permet d'avoir une bonne séparation des fibres. Ces procédés ont l'avantage de réduire la durée d'extraction qui dépend des conditions de travail.

Les procédés chimiques produisent des fibres de hautes qualités mais avec des coûts de plus sur le produit final [40, 51]

II-2-3-3 Procédés biologiques :

Basée sur l'activité des microorganismes, cette technique naturelle est connue depuis des siècles. Elle prend du temps suffisamment long par rapport aux autres techniques. Parmi ces techniques, Le rouissage enzymatique qui consiste à utiliser des microorganismes ou des enzymes ciblées pour dégrader les composants non cellulosiques. Ce rouissage pourrait être utilisé pour pallier les problèmes environnementaux que présente le rouissage chimique [46] [52].

II-2-4 Traitement de la fibre PD :

Les fibres de cellulose sont incompatibles avec les polymères hydrophobes. Or, la qualité de l'interface fibre-matrice est importante pour l'utilisation des fibres naturelles comme fibres de renfort pour les polymères. Il est donc très souvent nécessaire de modifier la surface des fibres pour optimiser cette interface. Les méthodes de modification sont différemment efficaces en ce qui concerne l'adhésion entre la matrice et les fibres.

Les fibres de renfort peuvent être modifiées par des méthodes physiques ou chimiques. Les méthodes physiques, telles que l'étirage, le calandrage, le traitement thermique, le laser, les rayons gamma, les UV, plasma.... Les modifications chimiques comprennent des traitements avec de la soude, du silane (alcoxyde de silicium fonctionnalisé), de l'acide acétique, ou encore des molécules à base de benzoyle, d'isocyanate, de tri-azine ou d'imidazolidinone, etc. La composition chimique des agents de couplage leur permet de réagir avec la surface des fibres formant un pont de liaisons chimiques entre la fibre et la matrice. En général, les agents de couplage sont des molécules possédant deux fonctions, la première fonction réagit avec les groupes -OH de la cellulose et la seconde avec les groupes fonctionnels de la matrice [30].

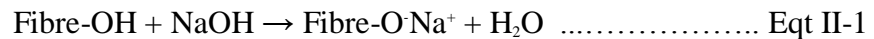
II-2-4-1 Traitement alcalin :

Le traitement alcalin ou mercerisage est défini selon la norme ASTM D1695 comme étant le procédé qui consiste à soumettre une fibre végétale à l'action d'une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important avec comme résultats des changements au niveau de la structure fine, la dimension, la morphologie et les propriétés mécaniques.

Le traitement alcalin ou mercerisage est l'un des traitements chimiques de fibres naturelles les plus utilisés pour renforcer les thermoplastiques et thermodurcissables [52-57]. L'importante modification apportée aux fibres, par un traitement alcalin, est la diminution du nombre de liaisons hydrogène entre la cellulose d'un part et les l'hémicellulose et la lignine de l'autre part en augmentant, ainsi, la rugosité de la surface [58].

Le traitement chimique modifie la composition biochimique de la fibre naturelle par extraction de différents constituants non cellulosiques contenus dans la fibre (Hémicelluloses, lignines et pectines). L'extraction de ces derniers peut induire une séparation des faisceaux fibreux en fibres élémentaires (unitaires), voir même favoriser la défibrillation. Il est également susceptible de modifier la structure cristalline de la cellulose dans les fibres

naturelles. Dépendant de la concentration et de type des alcalins utilisés ainsi que de la durée de traitement, la structure cristalline, dont elle possède la fibre native, se recombine de la forme cellulose I à une forme cristalline plus stable appelé cellulose II. Ceci s'accompagne d'un gonflement significatif des fibres due à la diffusion des molécules d'eau dans leur structure cristalline [40]. L'ajout d'une solution de soude ou hydroxyde de sodium NaOH, l'alcalin le plus utilisé dans cette catégorie de traitement, a la fibre naturelle favorise l'ionisation des groupements hydroxyls OH en alkoxydes selon la réaction suivante [58]. :



Des études ont montré que Na^+ a un diamètre favorable et est capable d'élargir l'espace entre les plans réticulaires et d'y pénétrer. Cela conduit à la formation d'un réseau Na-cellulose-I, réseau comportant des distances relativement grandes entre les molécules de cellulose. Les espaces créés sont remplis de molécules d'eau. Dans cette structure, les groupes -OH de la cellulose sont convertis en groupes -ONa, élargissant les dimensions des molécules. Des lavages ultérieurs à l'eau enlèveront les liaisons Na-ions et convertiront la cellulose I en cellulose II (Figure 1.12). La soude permet une transformation complète du réseau de cellulose I en cellulose II, contrairement aux autres solutions alcalines qui ne conduisent qu'à une transformation partielle du réseau [59].

En effet, le traitement avec les alcalins, non seulement augmente la rugosité de la surface, conduisant à un meilleur enchainement mécanique, mais aussi à l'augmentation de la quantité de cellulose exposés sur la surface de la fibre, augmentant ainsi le nombre de sites de réaction possible. Par conséquent, le traitement alcalin améliore considérablement le comportement mécanique des fibres naturelles, en particulier sur la résistance et la rigidité des fibres. Ce qui est traduit par amélioration du comportement mécanique des composites fibre/matrice, surtout en terme de résistance à la traction [58, 60].

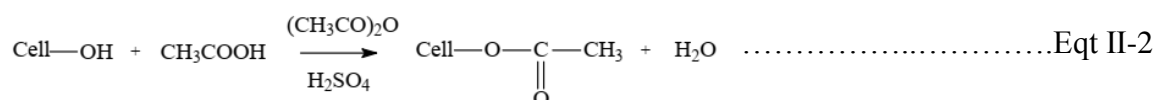
Après le traitement avec la soude, les fibres sont souvent traitées par du silane, de l'acide acétique, etc., afin de modifier la surface des fibres pour leurs permettre de mieux adhérer à la matrice polymère.

II-2-4-2 Acétylation :

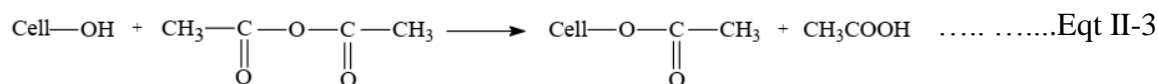
La technique consiste à faire mûrir (tremper), la fibre végétale dans l'anhydride acétique avec ou sans catalyseur. L'anhydride acétique est préféré plus l'acide acétique parce

que ce dernier ne réagit pas suffisamment avec la cellulose. Toutefois, l'anhydride acétique n'est pas un très bon agent de gonflement pour la cellulose, alors afin d'accélérer la réaction, la cellulose est d'abord trempée dans l'acide acétique et ensuite traitée avec l'anhydride acétique à des températures élevées pendant 1 à 3 h. En générale, la réaction d'acétylation est basée sur l'introduction, dans un composé organique, des groupements fonctionnels acétyls ($\text{CH}_3\text{CO}-$). Ces derniers réagissent, dans le cas des fibres naturelles, avec les groupes hydroxyles ($-\text{OH}$), et donc de rendre ainsi la surface de la fibre plus hydrophobe. Les groupes hydroxyles qui réagissent sont ceux des constituants mineurs de la fibre, c'est-à-dire la lignine et les hémicelluloses, et ceux de la cellulose amorphe. Les groupes hydroxyles des régions cristallines de la fibre sont étroitement compactés grâce à des liaisons intermoléculaires fortes, et sont inaccessibles aux réactifs chimiques.

Acétylation avec un catalyseur acide:



Acétylation sans catalyseur acide:

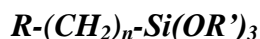


Par acétylation, la nature hygroscopique des fibres naturelles est fortement réduite et les fibres cellulosiques sont plastifiées. Ce qui confère aux composites une bonne stabilité dimensionnelle et thermique [58, 59].

II-2-4-3 Traitement par les silanes :

Les silanes figurent parmi les agents de couplages les plus utilisés pour le traitement des fibres naturelles. Ce sont des composés hydrophiles avec différents groupements associés au silicium tels qu'une extrémité va interagir avec la matrice et l'autre avec la fibre hydrophile, agissant comme un pont entre eux. En effet, le silane est une molécule multifonctionnelle qui se compose d'un atome de silicium lié à différents groupes fonctionnels. Une extrémité de cette molécule contient des groupes alcoyles qui peuvent réagir par la suite avec la fibre naturelle, tandis que l'autre extrémité comprend des groupes fonctionnels organiques (tels que l'amino, le vinyle, le méthacryl, le chlore et l'alkyle)

pouvant réagir à leur tour avec la matrice polymère. Un agent de couplage générique pourrait être représenté par la formule chimique suivante :



Où (OR') est un groupe alcoyle, R représente un groupe fonctionnel organique.

Ce traitement consiste habituellement à tremper les fibres dans une solution d'un silane dilué dans un mélange eau / alcool. Le mécanisme d'action des silanes se présente en 04 étapes à savoir l'hydrolyse, l'auto-condensation, l'adsorption ou la formation de liaison hydrogène et le greffage chimique (figure II-5). En présence d'eau, les groupes alkoxydes se remplacent par les groupes -OH produisant du silanol et de l'alcool (Hydrolyse). Par la suite, quelques groupes silanols peuvent se condenser en formant des liaisons siloxanes. Les silanols libres et condensés réagissent après avec les groupes -OH présents dans les parois cellulaires des fibres naturelles formant des liaisons covalentes stables. Les groupes fonctionnels organiques quant à eux, réagissent ultérieurement avec la matrice polymère [42, 59, 61].

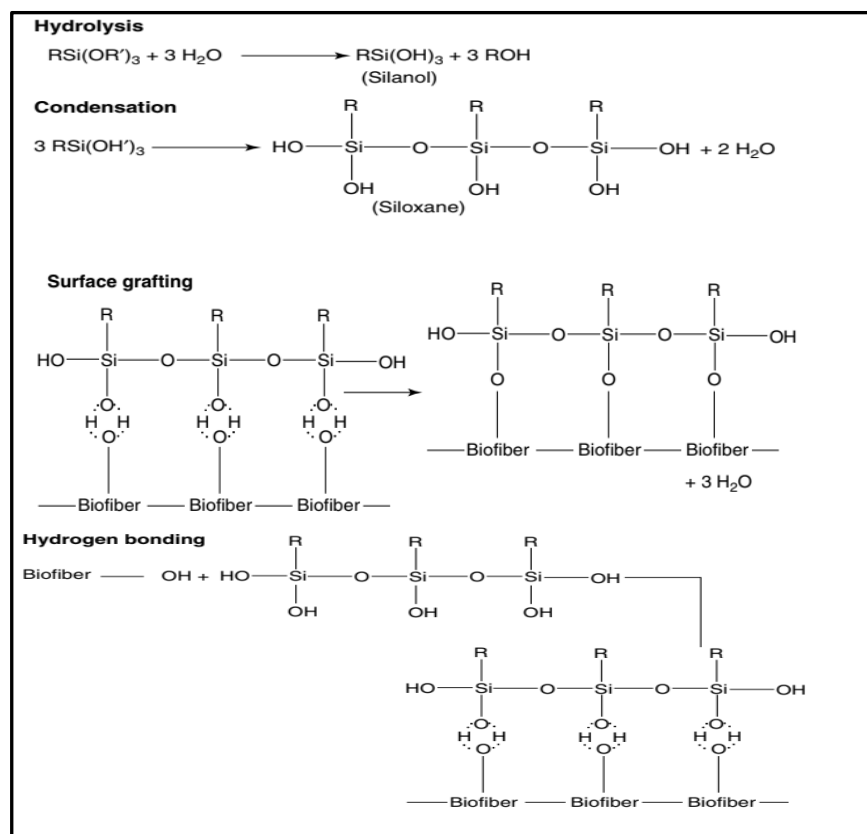


Figure II-5 : Etapes et mécanisme de traitement des fibres végétales par les silanes[42].

La microstructure de l'agent de couplage est affectée par plusieurs facteurs, qui à leurs tour, contrôlent les propriétés physiques et mécaniques des composites. Ces facteurs sont la

structure du silane utilisé, le type des groupes fonctionnels organiques, l'acidité, la topologie et la composition chimique de la surface des fibres [42].

Dans la bibliographie, on constate que la majorité des travaux publiés sur les fibres de palmier dattier procèdent au traitement chimique des fibres avant leur éventuelle utilisation comme renfort dans la matrice polymère.

Amroune et al. [62] ont étudiés l'effet du traitement alcalin, avec de la soude a différentes concentrations (0.5%, 1%, 2%, 3%), sur les propriétés mécaniques des fibres du palmier dattier. Les résultats expérimentaux montrent que le traitement par NaOH confère aux fibres une bonne résistance en traction (contrainte à la rupture) et une augmentation du module de Young (figure II-6). De plus, il a été observé que le traitement alcalin améliore la structure des fibres et donc l'augmentation des liaisons a l'interface fibre/matrice. Ils ont montrés aussi, que l'amélioration des propriétés mécaniques peut être obtenue a des quantités faibles (0.5%) de la soude en réduisant ainsi, l'impact environnemental du traitement alcalin. Les mêmes conclusions ont été déjà faites par Abdal-hay et al. [63] et plus récemment par Al-Oqla et al. [64] lors de l'étude de l'effet du traitement alcalin sur les contraintes en traction des fibres de palmier dattier.

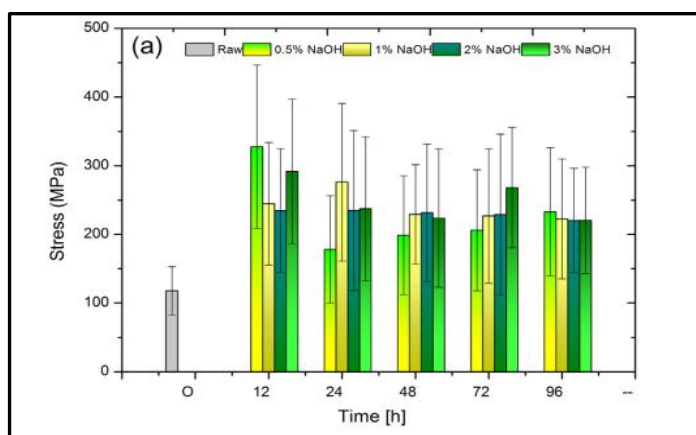


Figure II-6 : Effet de la concentration et du temps de traitement sur la contrainte à la rupture des fibres du palmier dattier[62].

Dans le but d'avoir des fibres naturelles avec des caractéristiques intéressantes, le traitement alcalin peut être suivi par d'autres traitements chimiques. Hachaichi et al. [65] ont étudié la morphologie de surface et les propriétés thermiques des fibres du palmier dattier. Ces derniers ont été soumis à des traitements chimiques successifs en commençant par le traitement alcalin (NaOH, 4wt%) suivi d'un traitement de blanchissement (NaClO₂, 1.7 wt%) et d'un hydrolyse par acide (H₂SO₄, 64 wt%) à la fin.

Ils ont rapportés que ce traitement chimique successif à permet d'obtenir des fibres cellulósiques de microstructure cristalline. Ce qui va se traduire par une augmentation de la rigidité des fibres. L'analyse par ATG et DSC des échantillons (figure II-7), ont montré que La température de décomposition principale a augmenté de 223.84 à 357.08°C, indiquant que la stabilité thermique des fibres traités successivement (MCC-DP) est supérieure à celle des fibres non traitées (R-DP) ou qui n'ont subis qu'un traitement alcalin (A-DP) (figure II-7). Les travaux de Maou et al. [66] sur l'effet des différents traitements chimiques sur les propriétés thermophysiques des fibres de palmier dattier, ont abouti aux mêmes conclusions.

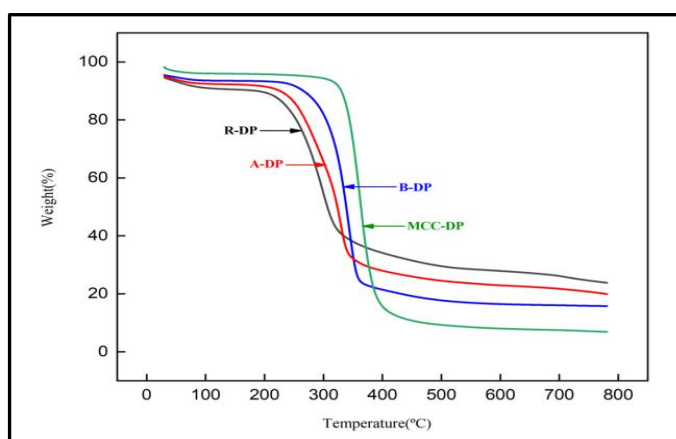


Figure II-7 : Courbe ATG de différents types de fibres[65].

Dans le même contexte, on peut citer les travaux de Oushabi et al. [67], consistent en le traitement chimique des fibres du palmier dattier en vue de leur utilisation comme renfort dans les matrices polymères. Les fibres ont été traités, en premier lieu, par alcalinisation avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 5 wt%) pendant 01 heure. Les fibres ont été soumis, par la suite, à un traitement par silane en utilisant deux agents de couplages (3-Mercaptopropyltriméthoxysilane (silane A) et 3-Aminopropyltriméthoxysilane (silane B)) de différentes concentrations (0.1, 0.5, 1 et 2 wt%). Ils ont conclu que ce type de traitement (alcalin + organosilane) confère aux fibres cellulósiques des caractéristiques remarquables à l'interface fibre-matrice. Les valeurs de l'angle de contact (test de mouillabilité), (figure II-8) s'accroît dans l'ordre suivant : RF, silane A, silane B. La valeur la plus élevée qui concerne les fibres traitées par le silane B, malgré la présence des très polaires amines, peut être attribuées à la formation des liaisons hydrogène fortes avec les groupes hydroxyles de la fibre du palmier dattier. Ils ont rapportés aussi, qu'une concentration comprise entre 0.5 et 1 wt% du silane peut être considéré comme une concentration optimale.

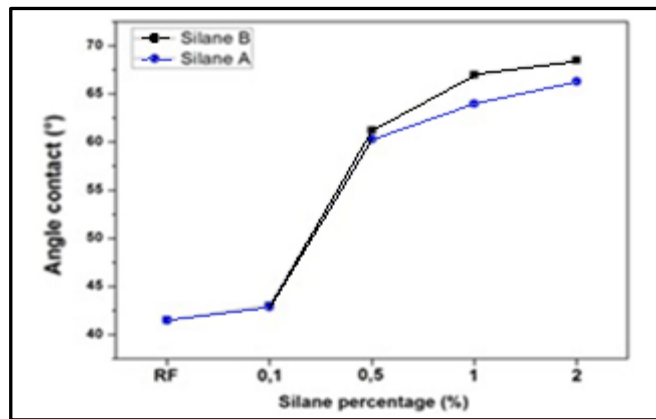


Figure II-8 : Variation de l'angle de contact en fonction du % de silane[67].

II-2-5 Propriétés des fibres de palmier dattier :

Les propriétés physiques et mécaniques des fibres de palmier dattier sont cruciales pour leurs choix dans les différentes applications industrielles. La longueur et le diamètre des fibres, la densité ainsi que leur conductivité thermique et leur cout sont des critères clés dans la détermination de leur potentielle utilisation et leur compatibilité dans les applications des composites [68].

II-2-5-1 Propriétés structurales :

Les changements dans les propriétés physiques des fibres de palmier dattier sont, en grande partie, dues aux différences dans la structure morphologique de la fibre. La densité, l'épaisseur de la paroi cellulaire, la longueur et le diamètre de la fibre ainsi que le milieu de culte du végétal sont des facteurs importants qui peuvent influencés les propriétés physiques des fibres.

La fibre de palmier dattier est de forme cylindrique, constitue d'un vide central appelé lumens entouré des fibres élémentaires (unitaires) liées entre elles par la lignine (figure II-9-a). Cependant, l'image MEB montre que la surface extérieure n'est pas lisse et recouverte d'impuretés artificielles (sable et poussière) et de la lignine résiduelle (figure II-9-b) [68, 69].

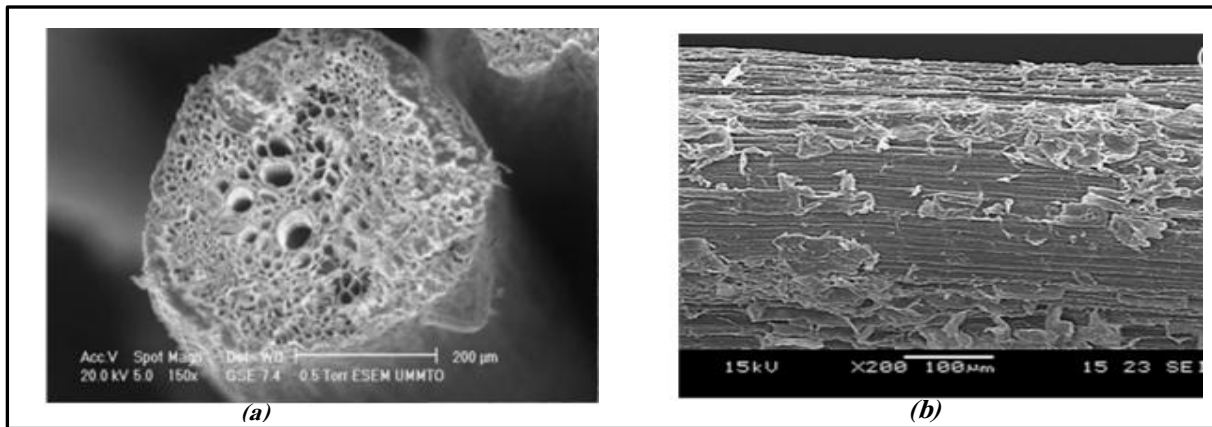


Figure II-9 : Imagerie par MEB d'une fibre de palmier dattier brute (sans traitement) (a) vue transversale, (b) vue longitudinale [62].

II-2-5-2 Propriétés thermiques :

Les propriétés thermiques des fibres de palmier dattier sont d'une importance cruciale pour déterminer leurs potentialités aux applications d'isolation. La conductivité thermique des DPF est proche de la gamme de nombreux matériaux naturels d'isolation, d'où son favorable utilisation pour la fabrication de matériaux composites à usage industriel (plaques sandwich). Il a été reporté que les feuilles sèches de palmier dattier possèdent une conductivité thermique faible de l'ordre de 0.122 à 0.210 W/m °C tandis que les fibres présentent une conductivité de 0.083 W/m °C [70, 71]. Cependant, les résultats de l'analyse thermogravimétrique (perte de masse vs. température) sur les fibres de palmier dattier ont révélé une température de dégradation d'environ 386°C (tableau II-3). Ces résultats sont très proches de ceux obtenus avec les fibres de coco et de chanvre et supérieures à ceux des fibres de sisal. De plus, il a été constaté que les propriétés thermiques des composites à matrice polymère renforcés par les fibres végétales sont influencés par le taux de charge, le type de fibre et de son traitement. La température de transition vitreuse du composite PVC chargé à 40% en poids par les fibres de palm s'élève de 80°C à 83°C [72].

Tableau II-3: Propriétés thermiques de FPD comparées à d'autres types de fibres végétales [70- 74].

Type de fibre	Palmier dattier	Chanvre	Coco	Sisal
Conductivité thermique (W/m °K)	0.083	0.115	0.047	0.07
Température de dégradation (°C)	386	390	384	365

II-2-5-2 Propriétés mécaniques :

La performance mécanique est le premier critère de qualité pour les fibres longues, individualisées ou en faisceaux. Plusieurs éléments morphologiques, structuraux et chimiques y contribuent [75]. Les propriétés mécaniques des fibres de palmier dattier ont été étudiées par plusieurs chercheurs. En pratique, les différences entre les valeurs observées sont attribuées au type et à l'âge de la fibre, aux méthodes de traitement et aux conditions opératoires de l'expérience. De point de vue mécanique (résistance à la traction), ils se considèrent comme de bons renforts [76, 77]. Dans le tableau II-4 sont récapitulées les propriétés physiques et mécaniques des fibres extraites des 04 parties du palmier dattier et comparées à d'autres types de fibres végétales.

Tableau II-4: Propriétés physiques et mécaniques de quelques types de fibres végétales [68,75-77].

Propriétés		Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Résistance à la traction (MPa)	Module de Young (GPa)
Palmier dattier	Petioles	0.53-0.71	1-300	105-452	9-30
	Folioles	0.4- 1	3.42-50	33-309	5.5-26
	Mesh	0.5-1	10-300	215-550	2.5-11
	Bunche	0.15-0.2	0.6- 19	195-680	5-19
Chanvre		0.05-0.51	5-55	580-1110	30-90
Lin		0.04-0.6	10-900	343-1830	27-103
Sisal		0.047-0.2	8-900	460-855	9-38

II-2-5-2 Propriétés hydrophiliques :

Les fibres naturelles d'origine végétale ont une forte sensibilité aux molécules d'eau, ce qui influence sur les propriétés des bio-composites. Ce phénomène est souvent lié à la morphologie de ces fibres, leurs cavités (lumen), et aux groupes hydroxyles libres présents sur leurs surfaces. La fibre naturelle a une teneur élevée en hydroxyle de la cellulose qui la rend susceptible d'absorber de l'eau : les molécules réagissent avec le groupe hydroxyle (-OH) des molécules de cellulose pour former des liaisons hydrogènes. Les principaux composants de la fibre végétale responsables de son caractère hydrophile sont principalement l'hémicellulose et la pectine, bien que la lignine et la cellulose amorphe soient aussi hydrophiles : la lignine contient moins de groupes -OH que les polysaccharides, tandis que la cellulose est moins accessible. Par conséquent, un taux d'humidité élevé dans les fibres naturelles affecte leur degré de cristallinité, leur rigidité, leur stabilité dimensionnelle (gonflement) et leur résistance à

la traction [69, 79, 80]. Le tableau II-5 présente les résultats de l'absorption d'eau de FPD en comparaison avec d'autres fibres végétales usuelles.

Tableau II-5 : Taux d'absorption d'eau de quelques types de fibres végétales [36, 81- 85].

Type de fibre	% Absorption de l'eau
Palmier dattier	5-12
Bagasse	16
Bambou	14.7
Jute	13-18
Lin	9
Chanvre	8
Sisal	11-22
Alfa	9

III Les composites à matrice polymère :

III-1 Définition :

Le terme « matériaux composites » a été utilisé pour la première fois dans les années 50. Ils peuvent être considérés, du point de vue industriel, comme de nouveaux matériaux. Un matériau composite est une combinaison multiphasique d'où moins deux composés différents en propriétés et en formes et dont les caractéristiques finales diffèrent de celles des constituants d'origine. Le matériau obtenu suite à l'assemblage de ces constituants a pour intérêt de présenter des propriétés supérieures à celles des phases prises séparément. Les constituants sont appelés généralement renfort et matrice. En effet, le renfort (fibres, charges, etc.) a pour rôle d'assurer une tenue mécanique aux efforts tandis que la matrice permet de maintenir la cohésion entre les différents éléments. Pour permettre un transfert des contraintes entre les phases, la matrice et le renfort doivent être intimement liés. Ce transfert se fait plus particulièrement via une zone de contact appelée interface. Cette zone de contact revêt donc une importance primordiale tant pour la cohésion du multimatériau que pour le transfert des contraintes et le contrôle de l'endommagement [86, 87].

Il existe différents types de matériaux composites en fonction du couple renfort/matrice choisi. Parmi les renforts fibreux couramment utilisés, on peut citer :

- les fibres de verre;
- les fibres de carbone ;
- les fibres d'aramide ;
- les fibres naturelles, ces dernières sont en pleine émergence du fait de leur faible coût et de leur impact positif sur l'environnement

Il existe également différents types de matrices et on distingue trois grandes familles:

Les matrices organiques, les matrices céramiques et les matrices métalliques. Parmi les matrices organiques, trois catégories de polymères peuvent être utilisées :

- les polymères thermoplastiques;
- les polymères thermodurcissables ;
- les élastomères.

III-2 Les biocomposites :

Les biocomposites sont de plus en plus adoptés dans l'industrie dans l'optique de remplacer les composites conventionnels. Par les biocomposites nous faisons référence aux composites polymères d'une matrice biosourcée ou pétrosourcée renforcée par des fibres végétales. Les avantages d'utiliser un tel matériau sont : **écologiques**, par la substitution des fibres synthétiques produites par des processus énergivores et des ressources non renouvelables par des fibres renouvelables, dégradables et moins énergivores ; **économiques**, dont le coût de la production des fibres végétales est beaucoup moins important que leurs homologues synthétiques ; **structurelles**, surtout pour les applications qui nécessitent l'utilisation d'un matériau à faible masse volumique, notamment dans le secteur de l'automobile, de l'aéronautique et du bâtiment [52].

Concernant les composites polymères renforcés par des fibres naturelles, les matrices thermodurcissables et thermoplastiques les plus utilisées dans l'industrie sont les polyesters insaturés, les résines époxy, les résines phénol-formaldéhyde et les résines vinylester, ainsi que les polypropylènes (PP) et les polyéthylènes (PE). Grâce à leur recyclabilité, les matrices thermoplastiques présentent un meilleur choix pour un matériau écologique. Cependant, il est possible que la dégradation des fibres se produise si la température de fusion de ces matrices

est plus importante que celle de la dégradation des fibres végétales (200°C), ce qui limite la gamme de ces matrices utilisées. Le choix de la matrice se fait en tenant compte du domaine d'application du composite obtenu [88].

Tableau III-1 : Avantages et inconvénients des matrices (thermoplastiques et thermodurs) et de la fibre végétale [36, 88, 89].

	Matrice thermoplastique	Matrice thermodurcissable	Fibre végétale
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Recyclable ▪ Réparation facile par collage (solvant) ou par soudage ▪ Post-formable 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Faible viscosité ▪ Bon mouillage ▪ Meilleure Stabilité thermique ▪ Bonne résistance chimiques 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ressource renouvelable ▪ Biodégradabilité ▪ Propriétés mécaniques importantes et faible densité ▪ Pas de résidus après incinération
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mauvaise écoulement de la masse fondue - Besoin d'être chauffée au-dessus du point de fusion 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fragile ▪ Non recyclable ▪ Non-post formable 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Renfort discontinu ▪ Fibre hydrophile ▪ Propriétés thermiques limitées ▪ Perméabilité possible lors de la phase d'imprégnation ▪ Variation possible de la qualité et du cout en fonction du lieu et des conditions de croissance.

III-2-1 Propriétés des biocomposites :

Les fibres naturelles constituent une réelle opportunité pour remplacer les fibres synthétiques conventionnelles dans le domaine des composites. Cependant, et même s'ils présentent plusieurs avantages par rapport aux fibres synthétiques (légèreté, abondance, prix...etc.), elles sont sensibles à l'humidité et faiblement compatible avec les matrices polymères en plus de leur faible stabilité thermique ce qu'est courant d'avoir recours à des traitements chimiques et physiques visant à réduire l'énergie de surface des fibres. Les propriétés finales, donc d'un système de composites dépendent fortement de la nature, de l'orientation, du taux de chargement de la fibre et de l'interface fibre/matrice [88].

III-2-1-1 Effets de la dispersion et de l'orientation des fibres :

L'orientation des fibres par-rapport au chargement mécanique appliqué influe significativement sur les propriétés mécaniques des biocomposites. En effet, les biocomposites de fibres longues alignées longitudinalement à la direction du chargement ont généralement une résistance plus élevée à la traction. Tandis que les composites de fibres longues dirigées transversalement à la direction du chargement supportent une très faible résistance à la traction,

qui est inférieure à la résistance de la matrice. Il a été constaté aussi, que les propriétés mécaniques des composites chargés avec des fibres courtes orientées aléatoirement sont inférieures à celles des composites avec des fibres alignées mais supérieures aux propriétés mécaniques de la matrice [88, 90].

III-2-1-2 Effet du taux de chargement :

En général, l'augmentation de la teneur en fibres améliore les performances mécaniques des composites. En revanche, lorsque ce chargement devient plus important, le contact fibre-fibre augmente tandis que celui entre les fibres et la matrice diminue. Ce qui affecte l'adhérence entre ces dernières et conduit à une diminution des propriétés mécaniques [91], [92].

III-2-1-3 Effet de l'interface :

Les propriétés mécaniques des composites à renfort de fibres de cellulose dépendent intimement de l'adhésion à l'interface fibre/matrice. La gestion des flux d'effort au sein du composite est améliorée lorsque l'interface fibre/matrice est bonne. Il en résulte de l'incorporation d'une fibre naturelle hydrophilique au sein d'une matrice polymère hydrophobe, un système hétérogène avec de mauvaises propriétés grâce aux faibles adhésions fibre-matrice. L'incompatible réaction entre la fibre végétale hydrophile et la matrice de polymère hydrophobe peut contribuer au non formation de la bonde hydrogène entre la matrice et son renfort, laissant place à la formation d'agglomération et d'une zone interfaciale affaiblie [40], [93]. La figure III-1 illustre schématiquement le système composite matrice/fibre.

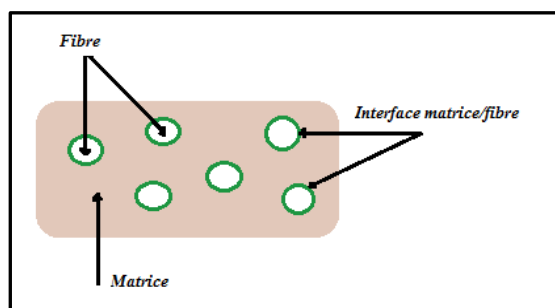


Figure III-1: Illustration schématique de l'interface, de la fibre et de la matrice dans le système composite [40].

III-3 Dégradation des biocomposites par vieillissement hydro/hygrothermique

III-3-1 Vieillissement :

Le vieillissement est défini comme une évolution d'une ou plusieurs propriétés du matériau à travers une modification de la structure, de la composition ou de la morphologie des constituants. Ces modifications peuvent être temporaires et dépendantes de la présence de la source de vieillissement, (vieillissement réversible), ou bien, permanente, (vieillissement irréversible). En outre, la capacité d'un matériau à résister à un vieillissement irréversible est définie par sa durabilité. On peut distinguer trois mécanismes de vieillissement des composites : physique, chimique et mécanique. Une combinaison entre ces trois est également possible, c'est ce que l'on appelle un vieillissement couplé. Ces vieillissements peuvent s'opérer sur chaque phase individuellement ou en combinaison, mais peuvent également agir sur l'interface fibres/matrice notamment lorsqu'on parle d'un vieillissement hydro/hygrothermique des biocomposites [23].

III-3-2 Vieillissement hydro/hygrothermique

Un vieillissement hygrothermique peut être considéré comme une dégradation physicochimique du matériau lors de son exposition à la température dans un milieu humide. Ce qu'est légèrement différent du vieillissement hydrothermique où le milieu humide est constitué uniquement de l'eau. Dans ces conditions, les caractéristiques du composite s'évaluent en fonction du temps ou de l'usage. La détérioration de ces propriétés peut se produire soit naturellement (processus naturel), soit en raison des conditions d'utilisation et/ou à l'action de contraintes externes [94].

En effet, à court terme le composite subit une plastification à cause de l'infiltration des molécules d'eau entre les chaînes de polymère. Ce type de vieillissement est en grande partie réversible lorsque le matériau retrouve à peu près son état initial. En outre, les fibres végétales sont connues pour leurs affinités avec l'eau, à l'inverse de la plupart des matrices. Cela provoque un gonflement différentiel qui peut également engendrer des microfissures au niveau de l'interphase fibre/matrice. Ces fissures peuvent se propager davantage par une succession de cycles adsorption/désorption (Figure III-2). Ces dommages sont irréversibles et affectent les performances des biocomposites. Il peut s'ajouter à cela une dégradation chimique de la

matrice et même des fibres ; c'est ce que l'on appelle l'hydrolyse. La présence de la température peut aggraver ces phénomènes [52, 80, 95].

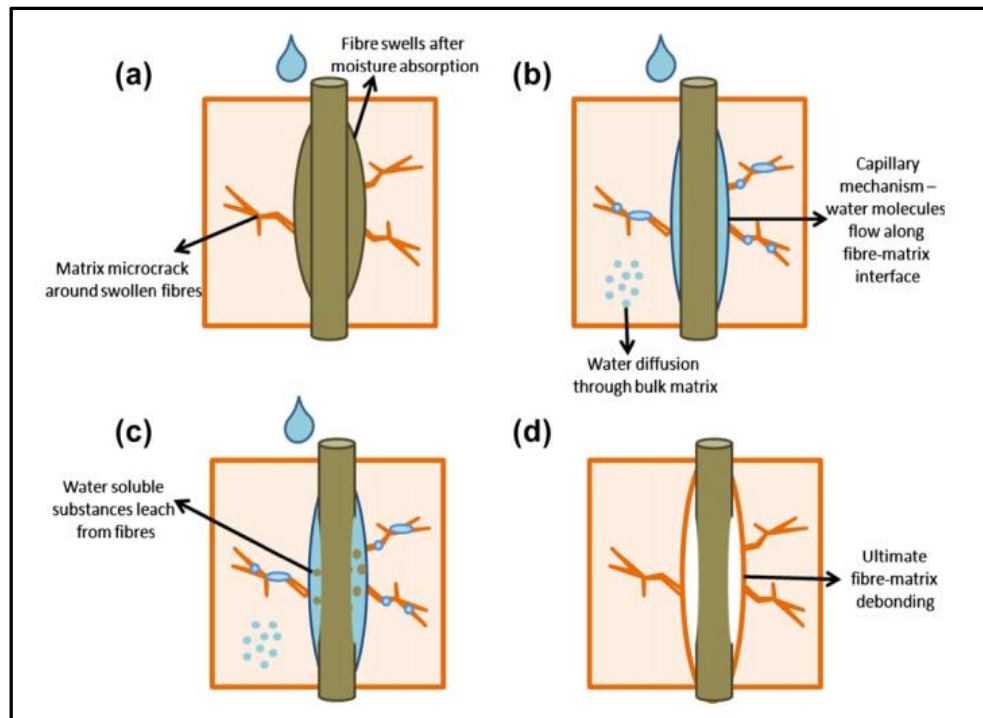


Figure III-2 : Effet de l'absorption d'eau sur l'interface matrice-fibre dans les composites [96].

III-4 Les domaines d'application des biocomposites :

L'utilisation de matériaux composites renforcés par des fibres d'origine renouvelables et agricoles tels le lin et, le chanvre, le sisal et le palmier est aujourd'hui active dans de nombreux secteurs industriels, dont notamment ceux de l'automobile dont on trouve plusieurs pièces fabriquées en composites à fibres naturelles. Avec des matrices thermoplastiques comme le polypropylène (PP) ou thermodurcissables comme les résines polyester. D'ores et déjà distribués auprès du grand public, de nombreux produits des secteurs sport et loisirs mettent en application les avantages techniques de ce type de composites. Egalement utilisables au quotidien, les composites lin et chanvre renforcent leur positionnement dans les domaines de l'aménagement et du design. Les composites à fibres naturelles présentent en outre un potentiel identifié pour le secteur du bâtiment et de la construction surtout en matières de coût et d'isolation thermique [97-99].

Tableau III-2 : Les différents domaines d'application (avec exemples) des composites à fibres végétales [97- 99].

Secteurs	Exemples d'utilisation
Industrie automobile	Garniture des portes, Tableaux de bord, étagères arrière, Sieges a dossier.....
Bâtiment et construction	Panneaux sandwich, volets de porte, profilés, feuilles de toiture,....
Sport et loisirs	Raquettes de tennis, Cannes à pêche, Skis, Casques VTT, Surfs et planches...
Produits d'aménagement et de consommation courante	Dalles de sol intérieur et extérieur, Sanitaires, charpente pour terrasse, Pots, Appareils électroménagers, Horticulture, Chaises et fauteuils,...

III-5 Les composites thermoplastique/FPD, revue de littérature :

Plus de 120 millions de palmier dattier sont implantées à travers le monde. Avec une durée de vie allant jusqu'à plus de 100 ans, elles produisent des fruits (dattes) mais aussi des sous-produits (déchets) lors de chaque récolte. La quantité de sous-produits peut atteindre 26 Kg annuellement pour chaque arbre, c'est-à-dire environs 3,12 millions de tonnes. Ces données ont suscités plusieurs chercheurs à exploiter les déchets de palmier dattier comme des ressources brutes et renouvelables dans le développement de nouveaux matériaux biocomposites à matrice polymère [44].

Dans notre cas, on va se focaliser sur l'utilisation des fibres de palmier dattier (FPD) comme renfort biodégradable dans les matrices thermoplastiques. On basant sur les revues de littératures, on peut constater que les recherches dans cet axe se datent aux années 2000 avec les travaux de Abu-Charkh et Hamid [100] sur la stabilité thermique des composites PP/FPD exposés aux conditions de dégradation naturelles et artificielles dont ils constatés, dans les deux cas, que les échantillons de polypropylène chargés par les fibres de palmier dattier sont plus stables que ceux de la matrice seule. L'influence de l'ajout de la fibre traitée par NaOH (5%) de palmier dattier à la matrice de polyéthylène téréphtalate recyclée (R-PET) sur les propriétés mécaniques et thermiques a été étudié par Dehghani et al.[101]. La matrice R-PET a été chargée par des taux de FPD (5%, 10% et 15%). Les auteurs ont constatés une amélioration des propriétés mécaniques pour les composites R-PET/FPD en fonction du taux de la fibre. La résistance aux chocs Izod est augmentée de 7,9 Kj/m pour la matrice seule a 13,8 Kj/m pour

les composites R-PET/DPF (15%). Il est de même pour la résistance à la traction ou une augmentation de 42% a été observée. Cette amélioration a été expliquée par le transfert des contraintes de la matrice à la phase dispersée (fibre). Contrairement aux propriétés mécaniques, les composites R-PET/FPD ont présentés une faible stabilité thermique par rapport a la matrice seule. Les résultats de l'ATG ont montrés que la température de dégradation se débute à 350°C pour les composites R-PET/FPD alors quelle été à 375°C pour la matrice PET. Dans le même contexte, Masri et al.[102] ont exploités les folioles (FL) du palmier dattier pour le recyclage du déchets de polystyrène expansé PS-E. les composites ont été préparés par chargement de la matrice PS dissoute dans l'essence avec les folioles de différentes longueurs (0,1 – 1 mm) a des taux de 70, 75, 80% en poids. D'après les auteurs, l'intérêt d'un tel matériau est son utilisation comme isolant dans le domaine de construction puisque sa conductivité thermique varie entre 0,11 et 0,16 W/mK et sa densité entre 542 et 824 Kg/m³. Dans le même axe, on peut citer le travail de Zadeh et al. [103] sur l'effet de l'ajout des fibres de palmier dattier au mélange ternaire de matrices recyclé PP/PEBD/PEHD.

L'effet de la nature des fibres de palmier dattier sur les propriétés mécaniques du composite a matrice PEHD a été étudié par Mahdavi et al. [104]. Leur travail consiste en le renforcement de la matrice PEHD par trois types de la fibre de palmier dattier à savoir les fibre de la partie foliole, celles de la partie tronc et celles de la partie rachis a des taux de 20%, 30% et 40% en poids. Ils ont conclus que l'ajout des FPDs de tous types engendre une amélioration des propriétés mécaniques du composite au-delà d'un taux de 20% en poids. Ils ont constatés aussi que le taux optimal de la fibre type tronc dans la matrice PEHD pour obtenir les valeurs les plus élevés de résistance en traction et en flexion (17% et 37% respectivement) est de 40%. Alors qu'un chargement de 30% en fibre type foliole et type rachis est considéré comme un taux optimal.

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un thermoplastique de grande diffusion (il vient en troisième classe après le PE et le PP) que l'on trouve presque dans tous les domaines. Son impact environnemental (difficilement dégradable, dégagement de composés toxique lors de son dégradation...) a incité les chercheurs a munis des travaux visant à diminuer son impact environnemental. L'une des solutions apportées est de faire charger la matrice PVC par une fibre naturelle biodégradable. Dans ce contexte, on peut citer les travaux de Zheng et al. [105], basé sur l'étude de l'effet de la fibre de bagasse et de son traitement par l'acide benzoïque sur les propriétés mécaniques des composites PVC. Ils ont pu démontrés que l'ajout de la fibre de bagasse ainsi que son traitement ont permet d'améliorer les propriétés mécaniques des

composites en matière de résistance en traction et de la résistance aux chocs. Adediran et al. [106] se sont intéressés au renforcement de la matrice PVC par des fibres traitées de bambou (de 5% à 30% en poids) et des grains de noix de coco (2, 4, 6 et 8% en poids). Ils ont observés que la résistance en traction, le module d'élasticité ainsi que le module de rupture augmentent en fonction du taux de FB dans la matrice. Ils ont constatés aussi, que le taux de NC le plus adéquat est 2%. Avec ces taux des charges, la conductivité thermique du composite semble être réduite. Selon les auteurs, l'application visée par ce composite sont les plaques de décoration et d'isolation des faux plafonds.

III-6 Les Composites PVC/FPD :

De ce qui concerne la matrice PVC renforcée par des fibres de palmier dattier FPD, les travaux publiés sont très limités mais on peut citer quelques travaux rapportés dans la littérature à savoir ceux de M. A. Binhussain et al. [107] dont ils ont mélangés les déchets des feuille de palmier dattier et ceux des plastiques (PVC, PS et PC). Les trois mélanges ont été préparés par extrusion à l'état fondu. L'objectif de cette étude est de recycler les déchets plastiques on fabricant des biocomposites afin de les utilisés dans des applications externes telles que l'isolation thermique. Dans le même contexte S. Awad et al. [73] ont étudiés l'effet de la géométrie et le taux de charge de la fibre de palmier dattier, ajoutée comme renfort, sur les propriétés physiques et mécaniques du PVC recyclé. Les mélanges PVC/FPD ont été préparés à l'état fondu dans un Brabender Plastographe a deux cylindres. Les auteurs ont révélés qu'un taux de charge entre 10 et 20% en FPD et une taille inférieure à 125 μm confère au composite la meilleure résistance à la traction alors qu'avec des taux de charge élevés (30-40%), les fibres de 250-500 μm confèrent au composites une résistance à la traction optimale. Un autre travail qui mérite d'être cité dans cette catégorie des composites est celui de S. Maou et al. [66]. Ces auteurs ont bien mis en évidence le succès de l'utilisation de fibres naturelles comme renforts dans les résines thermoplastiques en étudiant l'effet de prétraitement de la fibre du palmier dattier sur les propriétés thermophysiques des blends PVC/PEHD. Dans leur travail, la fibre a été soumise aux différents traitements chimiques (alcalin, par silane, alcalin + silane, blanchissement par NaClO_2) et ajoutée avec un taux de 30% en poids aux mélanges de polymères PVC/PEHD, 20/80. Ils ont constatés que les blends renforcés par les fibres ayant subi un traitement présentent une remarquable amélioration des propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques comparés à ceux renforcés par les fibres brutes.

IV Incorporation d'une charge conductrice dans les biocomposites

IV-1 Objectifs :

Le tableau III-1 cité précédemment dont sont regroupées les avantages et inconvénients des fibres végétales pour un usage de renfort dans les matrices polymériques nous renseigne sur les limites d'utilisation des biocomposites. Ces limites sont généralement la conséquence du comportement du composite exposé aux contraintes de mise en œuvre et d'usage. Dans le contexte d'améliorer certaines propriétés (électriques, mécaniques, vieillissement..) et par conséquence d'élargir les domaines d'applications, l'incorporation d'une charge minérale et sa combinaison a la charge organique dans la matrice thermoplastique semble être l'une des voies les plus attractives et adoptées afin d'obtenir un matériau avec les propriétés désirées.

C'est dans ce contexte que vient notre travail de thèse qui vise en premier, un problème environnemental due aux matières plastiques difficilement dégradables, le PVC dans notre cas. Les déchets de celui-ci posent des problèmes de pollution très sérieux a l'environnement, d'où l'utilisation d'une charge bio-sourcée très abondantes dans la région de Oued Souf, les fibres de palmier dattier (FPD).

L'amélioration, par l'ajout d'une charge conductrice, de quelques propriétés à savoir celles de vieillissement et les propriétés physiques et mécaniques du matériau biocomposite obtenus, constitue le deuxième objectif de ce travail. L'incorporation de la charge conductrice nanométrique dans le composite PVC/FPD par électrodéposition est un autre défi à conquérir, du fait que la matrice PVC est considérée comme isolante électriquement. De tels matériaux hybrides peuvent trouver leurs applications dans le domaine d'emballage non alimentaire, les décorations et revêtements (intérieures et extérieures), membranes et biocapteurs.

IV-2 La charge minérale :

Contrairement aux charges végétales, une charge minérale permet souvent l'amélioration des propriétés diélectriques, l'augmentation de la résistance à la chaleur et à l'humidité, l'augmentation de la densité de la matière à transformer et la diminution du retrait. En fait, les charges minérales qui produisent de véritables effets de renforcement sont celles qui ont un rapport d'aspect faible et une géométrie sphérique ou en forme lamellaire [108].

IV-3 Types des charges minérales :

Les différentes charges minérales, leurs effets sur la matrice ainsi que leurs utilisations dans les résines polymères sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV-1 : Les différents types de charges minérales et matrices organiques [108].

Type de charges	Propriétés	Utilisation dans les résines
Carbone		
– Noir de carbone (<i>carbon black</i>)	Stabilisant aux ultraviolets. Facilite la réticulation.	PVC, PE. PUR, PI.
– Graphite	Améliore la rigidité et la résistance au fluage.	époxydes, PI, PPS, PTFE.
– Coke de pétrole	Améliore la résistance en traction et la résistance à la chaleur.	époxydes, phénoliques, PVC.
– Sphères creuses de carbone (carbosphères)	Abaissent la densité.	polyesters insaturés, époxydes, phénoliques.
Métaux : aluminium, acier, cuivre, zinc, nickel, bronze	Améliorent la résistance à la chaleur et la conductivité électrique.	polyacétals, polyamides, polypropylène.
Oxydes métalliques		
– Oxyde d'aluminium	Améliore la résistance au feu.	polyesters, insaturés, PVC.
– Oxyde de magnésium	Augmente la viscosité des <i>prémix</i> , ainsi que la dureté et la rigidité des pièces.	polyesters insaturés.
– Oxyde de zinc	Augmente la conductivité électrique et la résistance aux rayons ultraviolets.	PP, PUR, polyesters insaturés.
– Oxyde de béryllium	Augmente la conductivité électrique.	époxydes.
Silices		
– Sables de silice	Réduisent le retrait au moulage.	époxydes phénoliques, polyesters, silicones.
– Quartz	Améliore la résistance à l'humidité et la résistance à la fissuration.	époxydes, polyoléfines, PVC, polyamides, polyesters insaturés, phénoliques, polymères fluorés.
– Farine de diatomées (<i>tripoli</i>)	Agent <i>glissant</i> pour les films. Augmente la résistance à la compression des produits alvéolaires. Améliore l'isolation thermique, électrique et phonique.	polyuréthanes, polyesters insaturés, PVC, époxydes.
– Silice thermique (ou de pyrogénéation)	Augmente la viscosité, améliore la thixotropie.	thermodurcissables et thermoplastiques.
Silicates		
– Talcs	Apportent une pigmentation blanche à gris clair. Améliorent l'écoulement. Accroissent la rigidité des pièces.	PUR, polyesters insaturés, PVC, époxydes. PE, PS, PP et PA.
– Micas	Accroissent la rigidité et la dureté des pièces. Facilitent le démoulage.	PUR, polyesters insaturés.
– Kaolin	Améliore le moulage des <i>prémix</i> .	polyesters (SMC), polyesters vinyliques.

IV-4 Propriétés des charges minérales :

Les propriétés physico-chimiques des différentes charges minérales sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau IV-2 : Propriétés physico-chimiques des principales charges minérales [108]

	CaCO ₃	Silices	Talcs	Wollastonite	Argile (kaolin)	Mica	Al(OH) ₃
Eau de constitution	< 2,0 %	< 0,1 %	4,8 %	0,5 %	< 0,5 %	< 5,0 %	34,6 %
Densité	2,60 à 2,75	2,65	2,7 à 2,8	2,9	2,5	2,74 à 2,95	2,42
Dureté Mohs	3,0	7,0	1,0	4,5	4,0 à 6,0	2,4 à 3,0	2,5 à 3,5
Température de fusion ou de décomposition..... (°C)	900	573	380	1 540	1 810	1 300	200 à 600
Indice de réfraction	1,49	1,55	1,59	1,63	1,56	1,54 à 1,69	1,58
Couleur	blanc	blanche	gris blanc	blanche	blanc	or, brun ou blanc	blanc
Forme	prismatique granulaire	sphérique	lamellaire	aciculaire	lamellaire	lamellaire	lamellaire
Taux d'humidité	< 0,2 %	< 0,1 %	< 0,3 %	< 0,2 %	≤ 0,5 %	< 0,3 %	< 0,3 %

IV-5 Méthode d'incorporation d'une charge minérale :

Qu'il s'agit d'une charge minérale, végétale ou animale, naturelle ou synthétique, la méthode d'incorporation au sein d'une matrice est soumis aux plusieurs facteurs tels que la nature et le type de la charge et de matrice, la taille et la forme de la charge (nano, micro, fibre ou poudre,..), les propriétés chimiques et physico-chimiques, les propriétés thermiques, en vieillissement...etc. [109]. On peut trouver dans la littérature plusieurs méthodes, dont on peut citer : moulage (Casting), déposition par Spray, infiltration sous vide, mélange en solution (solution mixing), mélange à l'état fondu (Melt mixing), polymérisation In-Situ, électrofilage [110- 114]. D'une façon générale, les différentes méthodes de préparation des composites ou nanocomposite se classifient en deux catégories :

- **En solution** (en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants) ;
- **A l'état fondu** ou à l'état solide en utilisant une extrudeuse ou un mélangeur a deux cylindres. Cette technique, couramment utilisé pour les composites a matrices thermoplastiques tels que le PP, PE, PVC...etc., est « verte » (sans solvant) et industriellement et économiquement viable, mais dans certains cas, elle est limité par des problèmes d'incompatibilité inhérente et de stabilité thermique [115].

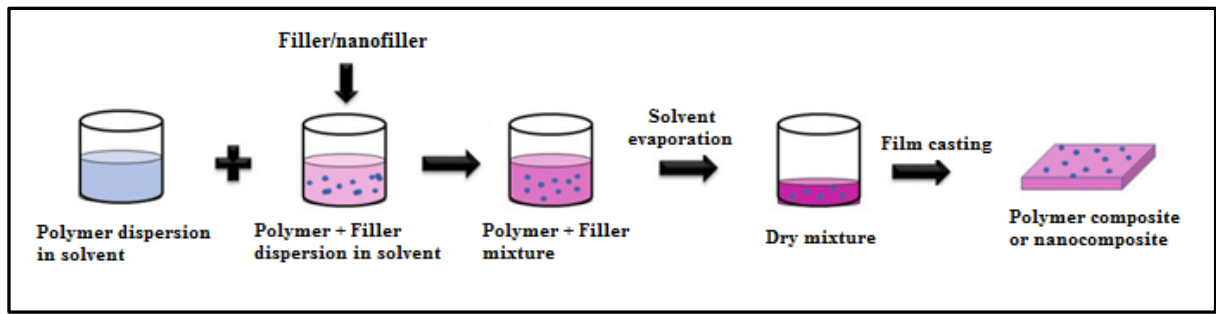


Figure IV-1 : Représentation schématique de préparation des composites en solution [110].

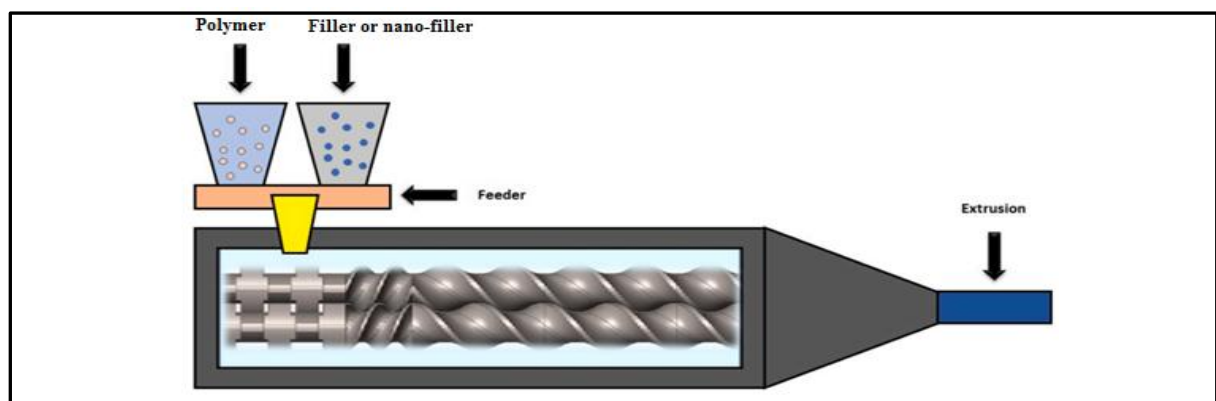


Figure IV-2 : Représentation schématique de préparation des composites a l'état fondu par extrusion.

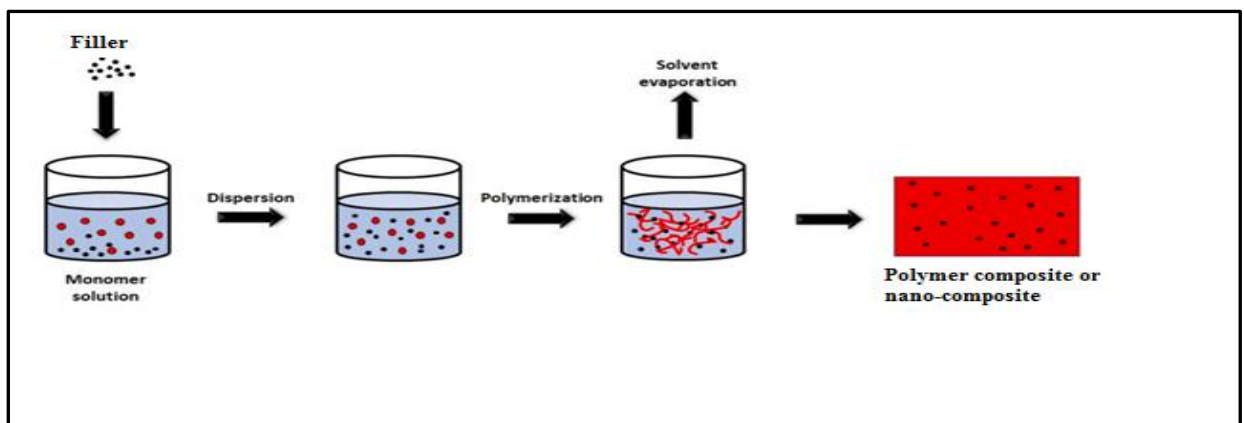


Figure IV-3 : Représentation schématique de préparation des composites par polymérisation in-situ (interpolymérisation).

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II : Matériels et techniques de caractérisation

2 Matériels et techniques de caractérisation

Nous allons décrire dans ce chapitre le matériels et produits utilisés dans les différentes étapes de la partie expérimentale à savoir la collecte des déchets de palmier dattier, séchage et broyage, extraction de la fibre et son traitement, la matrice PVC, les solvants,..etc. Les techniques et les tests utilisés pour la caractérisation des différents échantillons préparés pour cette étude vont faire l'objet, aussi, de ce chapitre.

I Matériels et produits :

I-1 Matériels : Le matériel utilisé dans ce travail consiste en :

- 1- Broyeur mécanique pour le broyage des folioles de palmier dattier ;
- 2- Appareil d'extraction par solvant type VELP SCIENTIFICA SER 148 ;
- 3- Dispositif de filtration ;
- 4- Verrerie (béchers, fioles, boîte de pétri...etc.) ;
- 5- Etuve ;
- 6- Plaque chauffante avec agitateur ;
- 7- Balance électronique de précision (KERN. ALS 220, d = 0.0001 g) ;
- 8- Bain ultrason.

I-2 Produits et solvant :

- 1- Folioles de dattier palmier ;
- 2- Polychlorure de vinyle PVC (matrice) type 4000 avec $K_{wert} \sim 65$ (ENIP Skikda) ;
- 3- Ethanol (C_2H_5-OH), THF (tétrahydrofurane, C_4H_8O), marque : Sigma Aldrich et Biochem Chemopharma respectivement.
- 4- La soude (NaOH) marque : Sigma Aldrich, Germany ;
- 5- L'acide chlorhydrique HCl, l'acide acétique(CH_3COOH) et l'acide sulfurique H_2SO_4 sont de marque Sigma Aldrich, Germany ;
- 6- Cuivre (pur), $CuSO_4$.

II Protocole expérimental de préparation des films composites

II-1 Préparation de la fibre de palmier dattier :

La préparation des fibres de palmier dattier (FPD) a été réalisée selon les étapes suivantes :

- a-* Après collecte, découpe et lavage des folioles, ces dernières ont été séchées à l'abri du soleil afin d'éviter toutes modifications dans la structure ou dans les propriétés physico-chimiques avant leur utilisation.



Figure II-1 : Folioles de palmier dattier

- b-* Les folioles découpées sont broyées, par la suite, à l'aide d'un broyeur mécanique jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.



Figure II-2: Poudre de palmier dattier après broyage

- c-* Un appareil d'extraction par solvant a été utilisé pour extraire la matière organique et les déchets contenus dans la matière brute. Les étapes du procédé d'extraction sont décrites comme suit :

- On met une quantité de la matière brute dans la cartouche porte échantillon ;
- On met une quantité de solvant (éthanol) dans le récipient porte solvant ;
- On fixe la température de travail à 210 °C.
- On fixe le temps des trois étapes : immersion, lavage et récupération à 15, 20 et 15 minutes respectivement et on met l'appareil en marche.



Figure II-3: Appareillage d'extraction par solvant

- d- Lavage et étuvage : le lavage de la fibre obtenue est effectué avec un Büchner en utilisant l'eau distillée. L'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une eau claire. A la fin du lavage, la poudre est étuvée pendant 24 heures à 60°C.

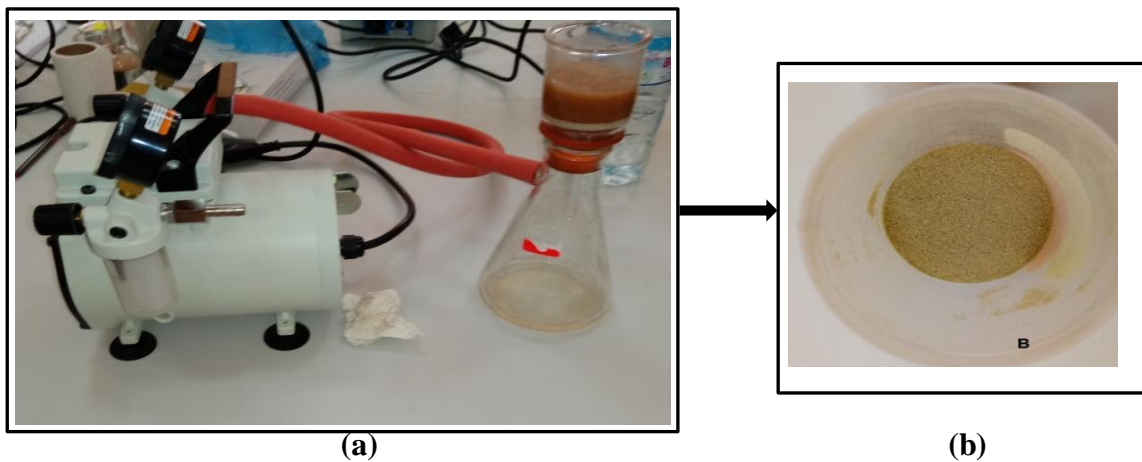


Figure II-4: Dispositif de lavage et filtration (a), Fibres de palmier dattier après lavage et filtration (b).

- e- Traitement des fibres de palmier dattier : afin de réduire l'incompatibilité des fibres avec la matrice polymère et d'améliorer les propriétés de l'interfaces fibre/matrice, les fibres ont été soumises à un traitement alcalin par la soude (NaOH, 1M). Pour cela, une quantité de la

la fibre est immergée dans une solution de NaOH pendant 06 heures sous agitation continue à température ambiante. La fibre, en suite, a été soumise à un deuxième lavage par de l'eau distillée (l'acide acétique est utilisé a fin de neutralisé le milieu). A la fin, la fibre est séchée par étuvage à 60°C pendant 24 heures et conservée dans des sacs en PE jusqu'à leur utilisation.



Figure II-5 : Fibre de palmier dattier après un traitement alcalin.

II-2 Préparation des composites PVC / FPD et PVC/FPD/CC.

Les différents composites sont préparés sous forme de films par mélange en solution. Selon le protocole suivant :

Une quantité (en gramme) de la matrice PVC est dissoute dans le tétrahydrofurane (THF) comme solvant. La solution homogène est obtenue par agitation continue à température ambiante pendant quelques heures. Afin d'éviter une éventuelle coagulation, le PVC est ajouté progressivement à la solution. Pour chaque composite on prend une quantité bien déterminé (en volume) de la solution mère (PVC/THF), on la mettre dans un bécher et on ajoute une quantité de fibre (en poids). Le mélange est porté en agitation pendant 30 min et à l'ultrason pendant 5 min afin de bien disperser la fibre au sein de la matrice. On verse, par la suite, le mélange PVC/FPD dans les boites de pétries placées sur des surfaces plane a labri de poussières jusqu'à l'évaporation du solvant. Après décollage des films, et dans le but de suivre le processus d'évaporation du solvant, ces derniers sont pesés régulièrement jusqu'à l'obtention d'un poids fixe. Pour les composites PVC/FPD/CC, la charge conductrice (cuivre) a été ajoutée après versement du mélange PVC/FPD dans les boites de pétré.

Exemple : pour un composites PVC/FPD, 80/20 en poids, on prend de la solution mère (soit 10 gr dans 100 ml de solvant) 8 ml (soit 0.8 gr) et on ajoute 0.2 gr de fibre.

L'organigramme ci-dessous récapitule les différentes étapes du protocole expérimental suivi dans ce travail.

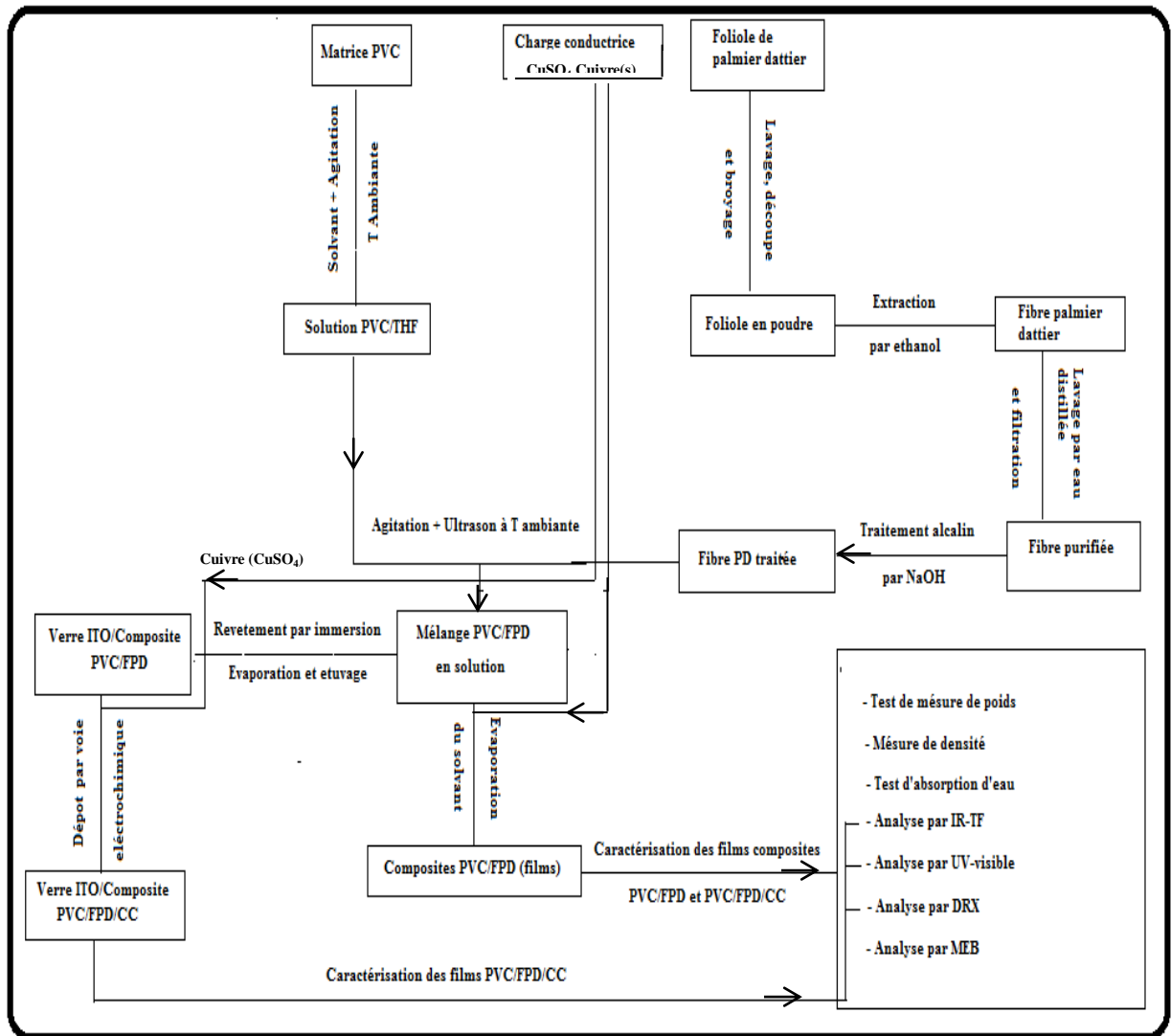


Figure II-6 : Schéma récapitulatif du protocole expérimental.

II-3 Tests et techniques de caractérisation :

II-3-1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge (IR) est technique d'analyse qui s'intéresse à l'étude des interactions de l'énergie électromagnétique infrarouge avec la matière. Il permet d'effectuer des mesures qualitatives et quantitatives sur différents échantillons. L'infrarouge fait partie du champ électromagnétique localisé entre le visible et les micro-ondes. La région la plus intéressante de l'IR pour l'analyse chimique se situe entre 400 Cm^{-1} et 4000 Cm^{-1} , tandis que celle située entre 400 Cm^{-1} et 10 Cm^{-1} est utilisée généralement pour analyser les composés inorganiques. Le principe de la spectroscopie IR est basé sur l'absorbance de l'énergie (excitation) par la liaison chimique dans la molécule dès que le faisceau IR interagit avec l'échantillon. Cette excitation entraîne des modifications au moment dipolaire (changement de la distance entre deux atomes) qui seront enregistrées sur un spectre [116].

Dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des matériaux polymères, les possibilités offertes par la spectrométrie infrarouge sont en effet multiples et donnent lieu à de nombreuses applications. La spectrométrie infrarouge permet ainsi d'obtenir des informations détaillées sur :

- La structure chimique des macromolécules et la composition du polymère : identification de l'unité de base, des ramifications, analyse des extrémités de chaînes, détermination de la nature et de la concentration des additifs, des défauts de structure, des impuretés...
- Les interactions intra- ou intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère, l'orientation des macromolécules.

La spectrométrie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines, en particulier les vieillissements oxydants. On constate lors de la dégradation des polymères, des changements au niveau des propriétés et de l'apparence qui se traduit généralement par des fissures et/ou changement de couleur [Gardette 96]. Les mécanismes de dégradation aboutissent à la formation de composés carbonyles et hydroxyles, qui peuvent être identifiés par l'examen du spectre IR dans les régions $1900 -1500 \text{ Cm}^{-1}$ et $3800 -3100 \text{ Cm}^{-1}$, respectivement [117].

L'analyse spectroscopique des différents échantillons préparés dans ce travail est effectuée au niveau du laboratoire VTRS par un spectrophotomètre type Shimadzu IR Affinity 1.

II-3-2 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible :

Méthode d'analyse beaucoup plus sensible que la spectrométrie infrarouge, la spectrométrie d'absorption UV-visible n'est pourtant pas utilisée comme une méthode de routine d'identification des polymères. En effet, contrairement aux spectres infrarouges, les spectres UV-visible des polymères ne présentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des échantillons [118].

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm. L'absorption du rayonnement UV-VIS par les molécules permet de mesurer le nombre (ou plutôt la concentration) de ces molécules présentes dans le trajet du rayonnement. L'absorbance est reliée à une longueur d'onde λ , et concentration c des molécules qui absorbent par la loi de Beer-Lambert suivante [119] :

$$A_{\lambda} = \lg \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \varepsilon_{\lambda} \ell c \quad \dots\dots\dots \text{Eq.II-1}$$

Avec :

$T = I / I_0$ est la transmittance de la solution ;

A_{λ} est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ ;

ε_{λ} est le coefficient d'extinction molaire, exprimée en ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;

ℓ est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm) ;

C est la concentration molaire de la solution (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Les principales applications de la spectrométrie UV-visible dans le domaine des polymères concernent plus spécialement l'analyse d'adjuvants, colorants, pigments et l'analyse

du vieillissement des polymères abordées sur un plan qualitatif (identification des chromophores) ou purement quantitatif (mesure du jaunissement). Dans le Cas du PVC, par exemple, la dégradation thermique ou photochimique conduit, par élimination d'HCl, à la formation de polyènes conjugués. Cette réaction est à l'origine du développement d'une coloration très marquée, qui résulte de la superposition des absorptions des polyènes (formation de la double liaison et augmentation de la longueur de conjugaison) [118].

Le spectrophotomètre utilisé dans ce travail est de type Shimadzu UV-1800 disponible au niveau du laboratoire de VTRS.

II-3-3 Diffraction des rayons X (DRX) :

La technique de diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus intéressantes pour caractériser les structures cristallines. Elle est basée sur la capacité des solides à diffracter des rayons X (si ordre des atomes est suffisant), permettant l'identification des phases formées (phase amorphe et phase cristalline) dans un matériau. Elle permet la détermination du taux de cristallinité et la taille des particule dans les composites et nanocomposites[120, 121].

La base physique de diffraction des rayons X est la loi de Bragg. Cette loi permet de calculer la position des atomes dans un cristal en utilisant la façon dont ce réseau cristallin diffracte les rayons X.

$$2d\sin\theta = n \lambda \quad \dots\dots\dots\text{Eq.II-2}$$

Avec : d : Distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallins ;
 θ : L'angle entre la direction incidente des rayons X et le plan diffracté ;
 n : Ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : Longueur d'onde des rayons X incidents.

Un diagramme de rayons X aux grands angles est la somme de l'intensité diffusée par la partie amorphe et de celle diffractée par la fraction cristalline. Le taux de cristallinité est égal au rapport de l'intensité diffractée à l'intensité totale transmise [15].

Le taux de cristallinité peut être exprimé en fonction de l'aire des parties cristalline et amorphe comme suit :

$$X_c (\%) = \frac{A_c}{A_t} = \frac{A_t - A_a}{A_t} \dots\dots\dots \text{Eq II-3}$$

Avec : X_c : Taux de cristallinité en % ;
 A_c : Aire de la partie cristalline ;
 A_m : Aire de la partie amorphe ;
 A_t : Aire totale.

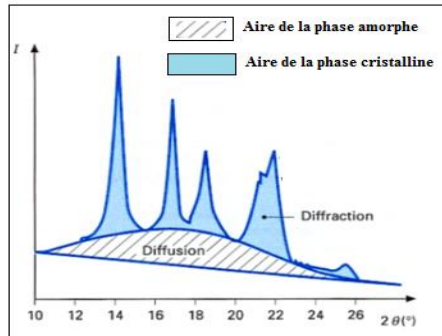


Figure II-7 : Illustration des parties cristalline et amorphe sur un diffractogramme des RX

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées par un diffractomètre type PAN analytical, disponible au niveau du CRNB sur des échantillons sous forme de films. Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), l'angle de diffraction 2θ est comprise entre 7° - 80° à 30 kV et 40 mA (à 25°C).

II-3-4 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage MEB ou SEM (Scanning Electron Microscopy) joue un rôle très important dans l'élucidation de la morphologie et les corrélations structure- propriétés des polymères et leurs mélanges, les composites et nanocomposite. En effet, les informations obtenues par microscopie électronique sont beaucoup plus détaillées que celles obtenues par d'autres techniques.

Le MEB permet, d'un part, l'observation de la morphologie de la matrice et celle de la charge ainsi que l'adhésion matrice-charge avec une résolution nanométrique et d'autre part, l'étude de la réaction du matériau envers les différentes contraintes. Dans le MEB, l'image est formée en balayant un faisceau d'électrons accéléré par une tension relativement faible (< 1 à 30 kV) et focalisé sur la surface de l'échantillon [121- 122].

L'appareillage MEB utilisé est de type VEGA3 TESCAN disponible au niveau de LPCMA, université de Biskra.

II-3-5 Mesure de la densité :

Les mesures de densité des différents échantillons ont été effectuées par la méthode pycnométrique selon la relation suivante :

$$d_{ech} = \frac{m_{ech}}{m_{(e+p)} + m_{ech} - m_T} d_e \dots\dots\dots \text{Eq.II-4}$$

Avec : d_{ech} : la densité de l'échantillon;

$m_{(e+p)}$: la masse du pycnomètre plein de L'eau ;

m_{ech} : la masse de l'échantillon seul;

m_T : la masse totale (pycnomètre + eau + échantillon émergé) ;

d_e : la densité de L'eau.

II-3-6 Test d'absorption d'eau :

Le taux d'absorption d'eau a été mesuré après immersion de l'échantillon dans un bécher contenant de l'eau distillé à température ambiante pendant 24 heures. L'échantillon qui a été déjà pesé à son état sec (W_1) a été retiré de l'eau, séché soigneusement et immédiatement pesé (W_2).

Le taux d'absorption peut être calculé par la relation suivante.

$$\text{Absorption d'eau (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \cdot 100 \dots\dots\dots \text{Eq.II-5}$$

II-3 -7 Test de perte de masse :

Le processus de dégradation des échantillons a été étudié par la mesure de perte de poids. Les échantillons sous forme de films ont été pesés au début avant d'être exposés au vieillissement naturel pendant 05 mois. Après cette période, les films ont été pesés une deuxième fois afin d'en déduire la perte de masse selon la relation suivante :

$$wl(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \cdot 100 \dots\dots\dots \text{Eq.II-6}$$

Où W_0 et W_1 : sont les masses (Weight) de l'échantillon avant et après exposition respectivement.

II-3-8 Essai de traction :

L'essai de traction est l'une des méthodes de caractérisation mécanique pour étudier les propriétés mécaniques (contrainte σ , allongement à la rupture ϵ , module d'élasticité ou de Young E) des polymères, en particulier l'effet de l'ajout d'un renfort ou d'une charge à la matrice. Le principe de l'essai consiste à étirer un échantillon sous forme d'éprouvette ou de film (notre cas) le long de son axe principal à une vitesse constante (1mm/min) à la température ambiante jusqu'à sa rupture. La contrainte à la rupture est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = F/S \text{ (N / m}^2\text{)}. \dots\dots\dots\text{Eq.II-7}$$

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

S : Section initiale (m^2).

Pour notre travail, les échantillons ont été coupés en films rectangulaire de dimensions (en mm) 60x20x0.5. L'essai a été réalisé sur une machine de traction type JINGM à 23°C.

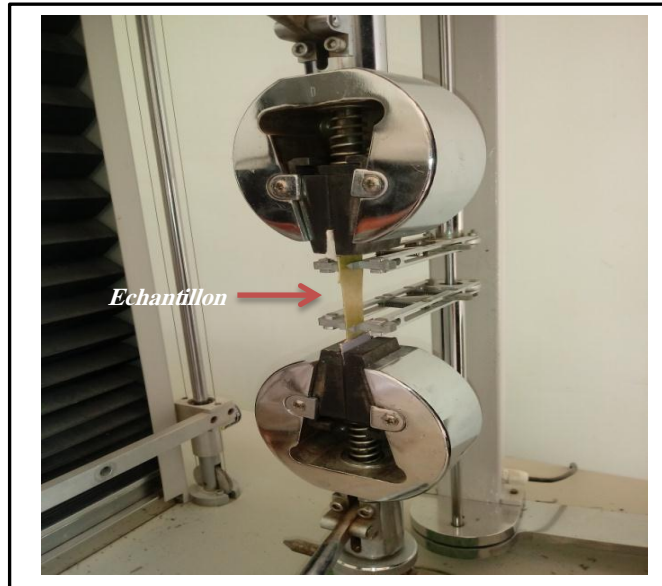


Figure II-8 : Image de l'appareil de traction.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : Résultats de caractérisation et discussions

3 Résultats de caractérisation des films composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC

I La fibre palmier dattier FPD :

I-1 Spectroscopie IRTF :

Les spectres IRTF des différents types de la fibre de palmier dattier (brute, après extraction par solvant et après traitement alcalin) sont représentés par la figure 3.1, dont on observe la présence des bandes caractéristiques de la fibre naturelle à savoir : la bande entre 3100 et 3600 Cm^{-1} de la liaison OH dans les polysaccharides, la bande située à 2850 Cm^{-1} des groupe CH_2 dans les graisses, la bande aux environs de 1730 Cm^{-1} qui correspond aux élongations des groupes C=O dans l'hémicellulose. La bande située entre 1415 et 1480 Cm^{-1} correspond à la liaison C=C du cycle aromatique dans la lignine, la bande à 1230 Cm^{-1} attribuée aux déformations des groupes acétyle (C-O) dans la lignine et l'hémicellulose, celle située aux environs de 1160 Cm^{-1} assignée aux carbohydrates et les groupes C-OH dans la cellulose et l'hémicellulose [123].

Selon les spectres présentés, on constate une diminution de l'intensité des pics sur les spectres des fibres extraites par solvants et celles traitées par la soude (liaison O-H, C=C, C=O et C-O), ce qui peut être expliqué par la diminution, dans la fibre, des composés lignine, hémicellulose, pectine et d'autres déchets organiques lors de traitement. L'extraction d'une partie de lignine et de l'hémicellulose de la fibre peut être observé par la disparition (presque) du pic situé aux environs de 1230 Cm^{-1} sur le spectre de la fibre traité par la soude et même celle extraite par éthanol. Il est à noter que les différents changements dans les pics caractéristiques de la fibre sont fonction de plusieurs facteurs à savoir la concentration du milieu alcalin, le temps et la température de traitement, le type de la fibre...etc.

I-2 Mesures de Densité :

La densité est un paramètre physique très important pour la caractérisation des fibres naturelles. Elle permet d'avoir une idée sur une capable utilisation de la fibre comme renfort dans certaines matrices polymères afin d'obtenir un composite avec les propriétés désirées [124].

Les résultats de mesure de la densité des différents types de fibres de palmier dattier sont présentés par des histogrammes sur la figure 3.2. Il est bien clair qu'un traitement alcalin

augmente la densité de la fibre d'environ 40%. La densité de la fibre extraite par solvant s'est augmentée, elle aussi, d'environ 30%. L'extraction et l'élimination des déchets organiques qui entourent les fibres unitaires ainsi qu'une partie de lignine et d'hémicellulose rend la fibre plus dense par diminution des espaces vides entre les fibres cellulosiques.

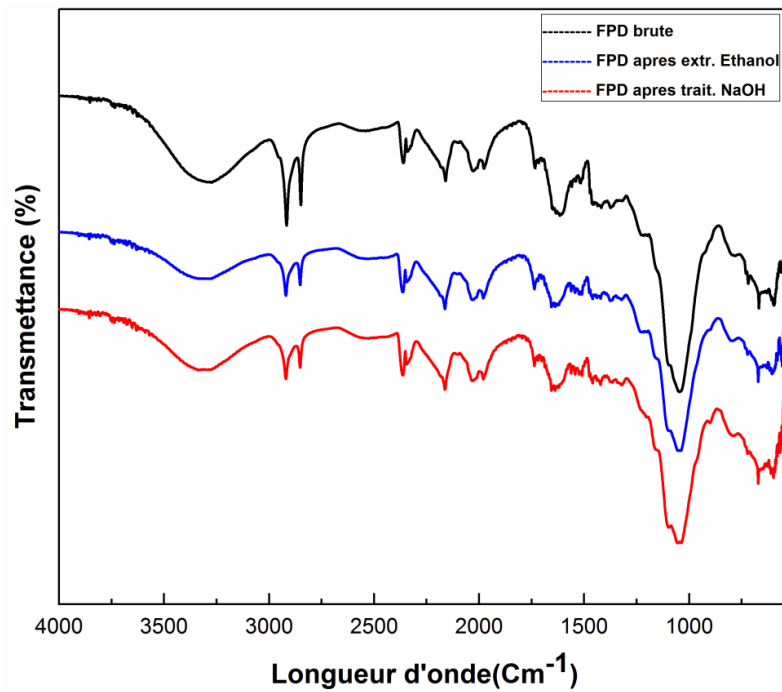


Figure I.1 : Spectre IRTF de la fibre de palmier dattier (FPD).

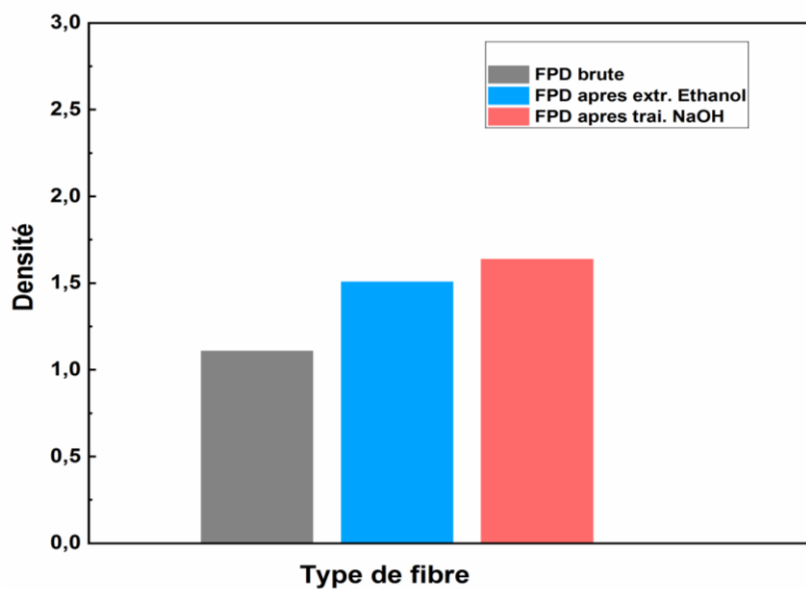


Figure I.2 : Densité des différents types de la fibre de palmier dattier (FPD)

II Les films composites PVC/FPD :

II-1 Perte de masse en solvant:

L'évolution de perte du poids des films PVC et composites PVC/FPD au cours du temps d'évaporation du solvant est présenté sur la figure II-1. En observant les allures des courbes, on peut constater une évolution progressive (augmentation) du % de perte de poids des films composites jusqu'à 200 heures suivie d'une stabilité des poids pour le reste du temps. Ceci peut être attribué à l'affinité physique de la charge végétale (FPD) envers le solvant d'un part, ce qui entraîne un gonflement des fibres et d'autre part aux espaces créés par la présence des fibres dans la matrice. Ces espaces vides vont être occupés par les molécules du solvant ce qui ralentie le processus de son échappement par évaporation à travers la matrice PVC.

Le THF s'échappe rapidement de la matrice PVC (courbe PVC 100%) et une stabilité du poids est observée dès les premières 24 heures. La majorité de la quantité de THF est évaporés avant même le début de test (la prise de mesures, début de test, est effectuée après 24 heures d'évaporation à température ambiante). Le traitement de la fibre semble avoir un effet seulement à des taux de charge élevés. Il est à noter que des études ont démontrés que la nature et type du solvant ainsi que la température du milieu influence grandement sur le comportement physicochimique des fibres végétales [125].

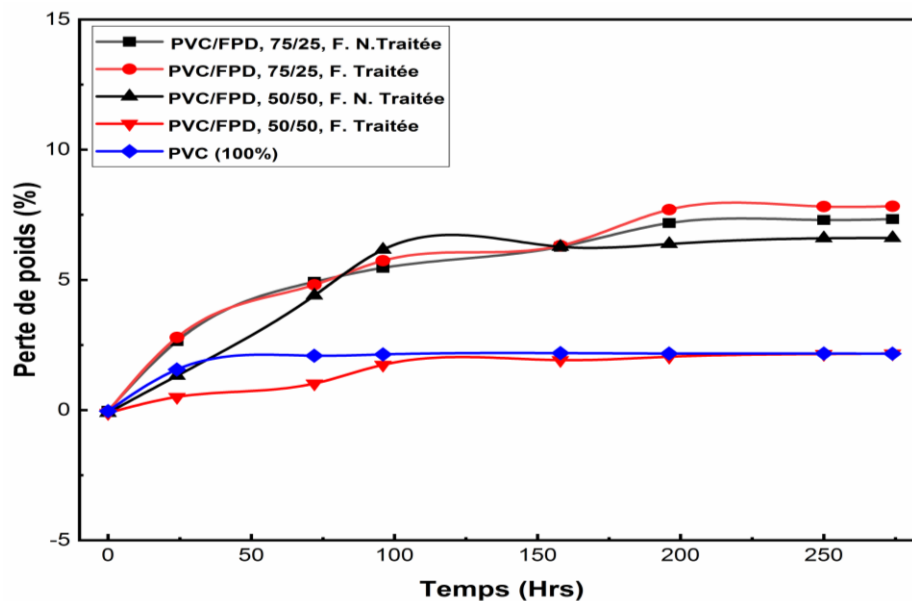


Figure II.1 : Variation de perte du poids en solvant en fonction du temps.

II-2 Spectroscopie IRTF :

La caractérisation des films composites par spectroscopie IRTF permet d'identifier les changements structuraux liés aux différentes interactions dans le système matrice- fibre. Ces changements peuvent être traduits sur les spectres des composites par l'apparition, disparition, changement au niveau de l'intensité et de déplacement des pics [126].

Les spectres IRTF de la matrice PVC et des composites PVC/FPD sont regroupés sur la figure II-2. Nous observons une diminution dans l'intensité des pics caractéristiques du PVC en fonction du taux de la charge en fibres et l'apparition de la bande liée aux groupements -OH de la fibre (polysaccharides) entre 3300 et 3600 Cm^{-1} sur les spectres des composites PVC/FPD. Une autre bande apparaît bien clairement aux environs de 1600 Cm^{-1} sur les spectres des composites, signe de la présence de la fibre PD dans la matrice polymère et qui peut être assignée aux vibrations d'élongations C=C aromatique de lignine.

II-3 Spectrophotométrie UV-visible :

Les résultats d'analyse par spectrophotométrie UV-visible sont présentés sur la figure II-3. Les trois échantillons (PVC pure, PVC/95FPD et PVC/85 FPD) présentent une bande d'absorption dans l'ultraviolet à 280 nm. Cette absorbance est associée, dans le cas des composites, à la double liaison des groupes phénols (cycles aromatiques) dans la lignine présente dans la composition des fibres PD [127]. Dans le cas du PVC pur, cette absorbance peut être associée aux différents impuretés que peut contenir la matrice PVC, aux traces de solvant...etc.

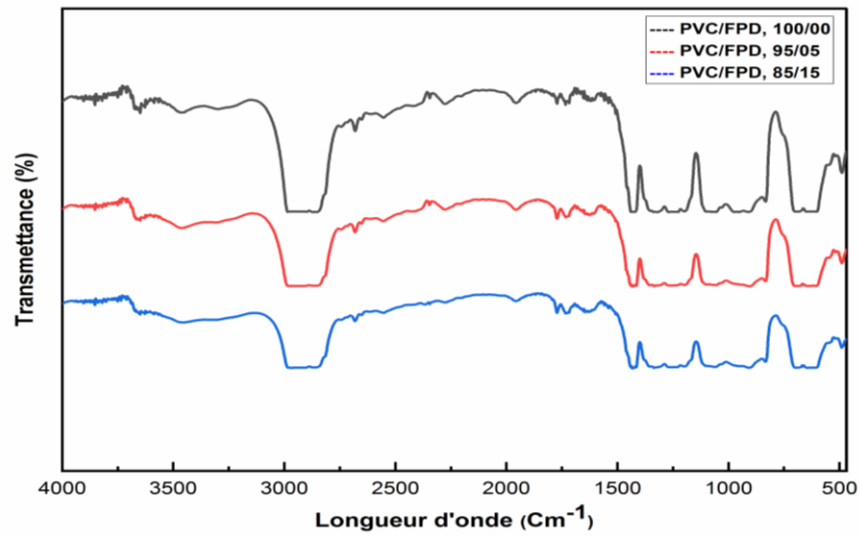


Figure II-2 : Spectres IRTF des films composites en fonction du taux de charge en FPD

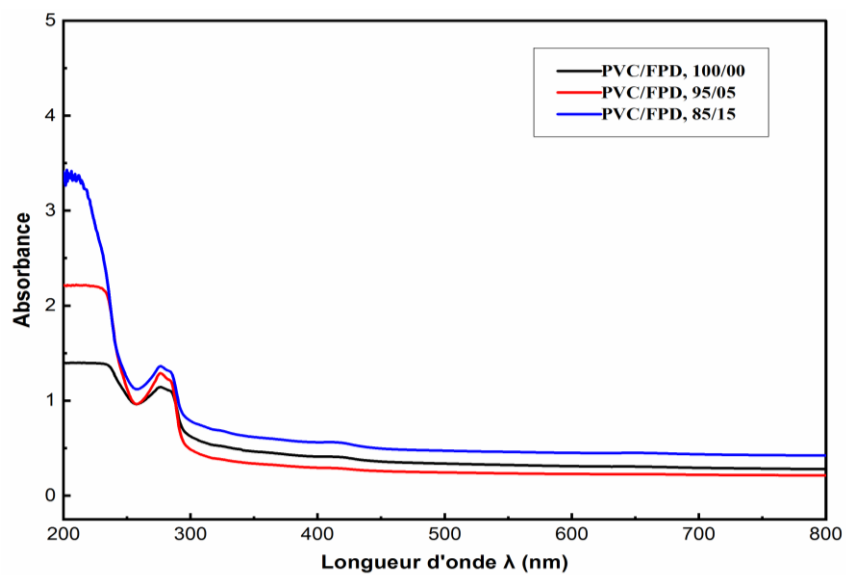


Figure II-3 : Spectre UV-visible des films composites en fonction du taux de charge en FPD

II-4 Essai de traction :

L'effet de l'incorporation de la fibre de palmier dattier ainsi que la charge conductrice cuivre sur les propriétés mécaniques (en traction) des composites obtenus est présenté par des histogrammes dans la figure II-4. On peut facilement observer que la contrainte à la rupture augmente en fonction de la quantité ajoutée de FPD à la matrice PVC (de 1 à 1,6 N/m²). Plusieurs travaux ont démontrés les potentialités des FPD dans le renforcement des composites et biocomposites [104, 128, 129]. Une augmentation très remarquable de la contrainte est observée dès l'ajout de la charge en cuivre au composite PVC/FPD (plus de 100% par rapport à la contrainte de la matrice pure), ce qui explique la compatibilité physique du cuivre avec le système PVC/FPD.

II-5 Taux d'absorption d'eau :

La figure II-5 regroupe les résultats de test d'absorption d'eau sur les films composites PVC/FPD, à un taux de charge de 15% et 40% en FPD. On constate bien que le taux d'absorption d'eau des composites augmente en fonction de la quantité des fibres dans la matrice polymère et un point de saturation est un point de saturation à 72 heures est observé pour les trois échantillons. Ceci peut être expliqué par la nature hydrophile des fibres végétales. Dans ce test l'effet du traitement de la fibre est aussi bien clair. Les composites PVC/FPD avec un taux de charge de 15% en FPD traitée par NaOH présentent un pourcentage plus faible d'absorption d'eau (25%) en comparaison avec ceux chargés par FPD non traitée (47%). Cette différence du taux d'absorption peut être attribuée à l'enlèvement de déchets organiques et d'hémicellulose de la fibre brute, ce qui améliore la zone interracial matrice/fibre et par conséquent la diminution de diffusion des molécules d'eau dans le composite.

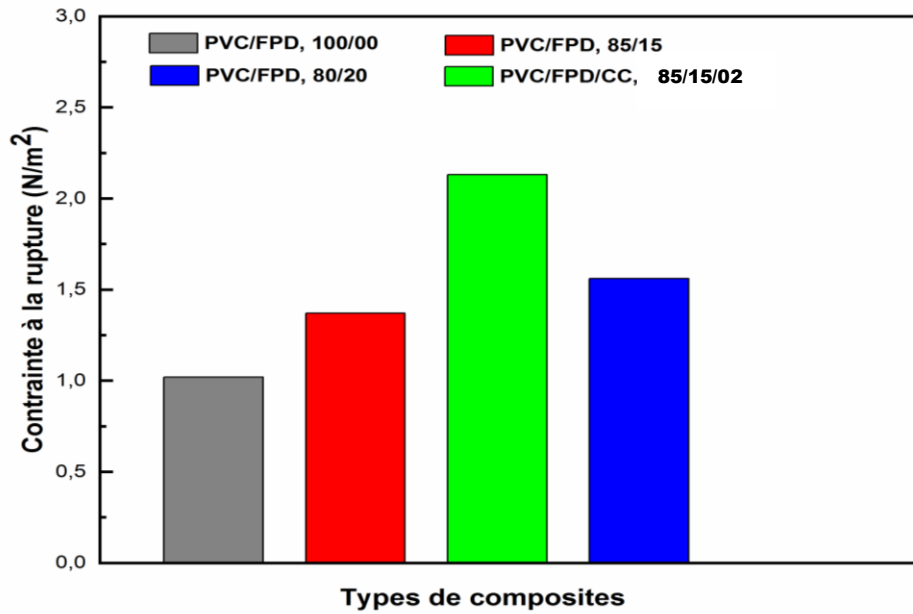


Figure II-4 : Contrainte à la rupture des différents films composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC.

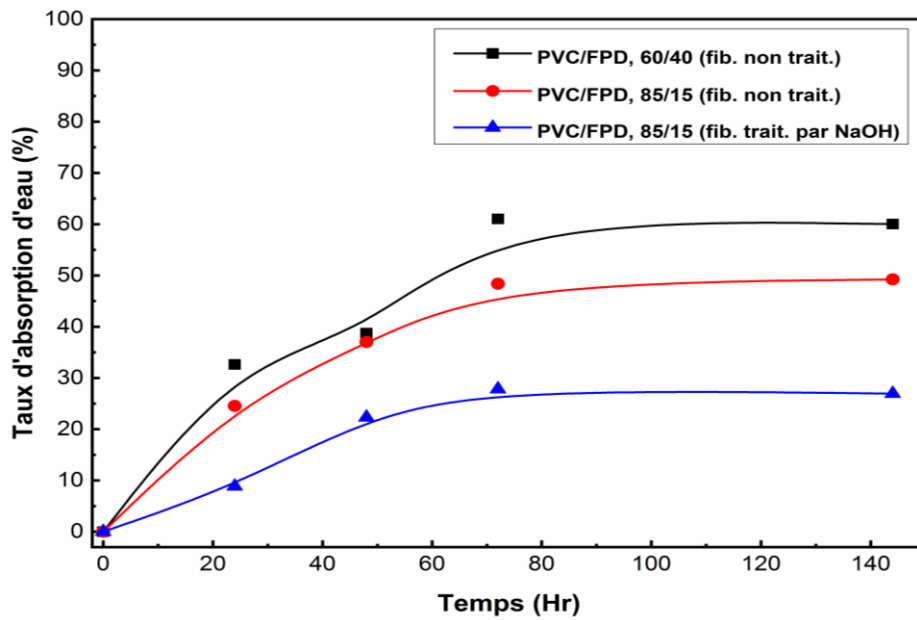


Figure II-5 : Variation du taux d'absorption d'eau des composites en fonction du temps d'immersion à T ambiante (23-25 °C).

III Etude de l'effet de la charge conductrice sur les composites PVC/FPD : Application au vieillissement naturel.

Dans cette partie nous allons exposer les résultats de l'étude de l'effet du vieillissement naturel sur les propriétés des composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC. Les échantillons ont été exposés aux différentes contraintes climatiques (dans l'air libre) pendant 04 mois. Après cette période, les échantillons sont soumis à des caractérisations par IRTF, Uv-visible et DRX et aux tests d'absorption d'eau et de perte de masse.

III-1 Spectroscopie IRTF:

Les spectres IRTF de la fibre de PD, de la matrice PVC et des films composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC, avant et après exposition, sont présentés sur les figures III-1 et III-2. Les bandes caractéristiques de la fibre cellulosique et celles du PVC, discutées précédemment (parag.I-1 et II-1), apparaissent sur le spectre du composites PVC/FPD avec une différence dans leurs intensités. Cette différence dans l'intensité des pics peut être attribuée aux interactions entre la matrice thermoplastique et la fibre végétale et à la quantité de la charge dans le composite. Ces interactions semblent être améliorées par l'ajout de cuivre (figure III-1d, les pics à 1767 et 2850 Cm^{-1}). L'incorporation de cuivre va réduire les espaces vides autour de la fibre végétale et ralentir ainsi, la diffusion de l'eau à travers la surface des films au cours de l'exposition. Ceci peut être observé sur le spectre des composites PVC/FPD/CC (Figure III-2,d) par les pics à 1600 Cm^{-1} et 1770 Cm^{-1} ou on observe une diminution dans leurs intensités prouve d'une faible formation des doubles liaisons et des groupements carbonyles respectivement [29, 130].

Plusieurs travaux ont démontrés que la présence d'une bio-fibre dans la matrice polymère facilite le processus de biodégradation [86]. Les molécules d'eau diffusent facilement dans le composite, ce qui contribue à la formation des radicaux libres et à la formation des polyènes. Ce phénomène peut être observé sur le spectre du composites PVC/FPD (figure III-a,b) par les pics à 1774 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux groupements carbonyles (C=O) et aux doubles liaisons (C=C) dans la structure du composite après exposition (réactions de scission de chaînes lors de vieillissement).

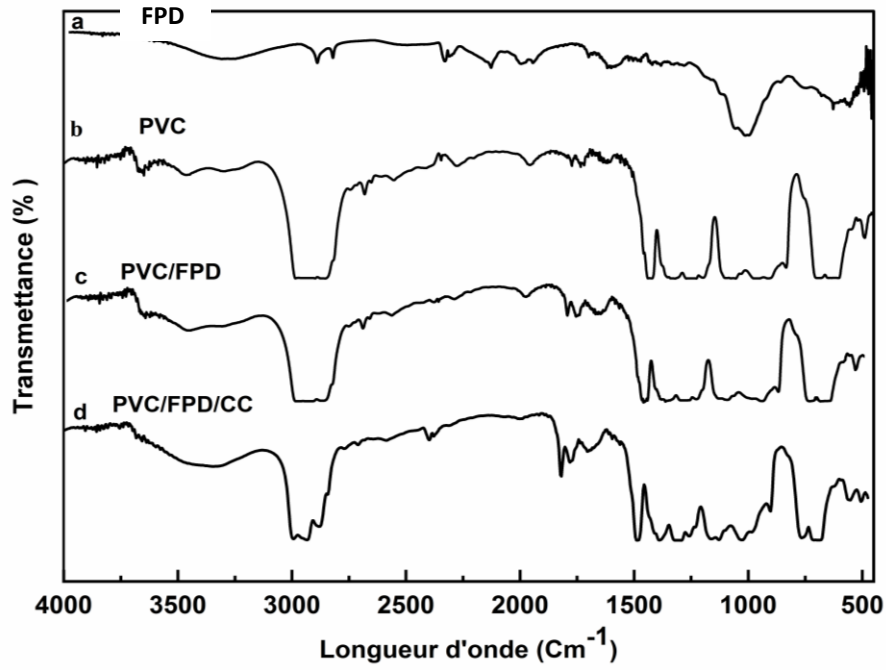


Figure III. 1 : Spectres IRTF : (a) FPD, (b) PVC, (c) Composite PVC/FPD et (d) Composite PVC/FPD/CC.

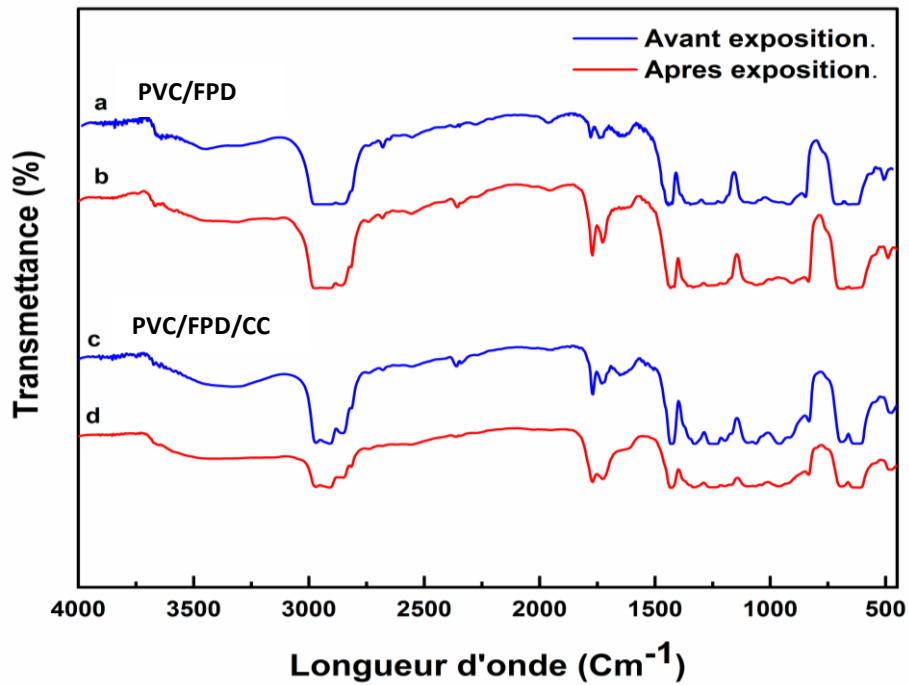


Figure III-2 : Spectres IRTF des composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC avant et après exposition.

III-2 Spectrophotométrie UV-visible :

La spectroscopie Uv-visible est l'une des méthodes les plus utilisées pour étudier les processus de dégradation du PVC. Elle permet de déterminer les composés polyènes formés qui absorbent les radiations dans cette région. La longueur d'onde d'absorption dépend du nombre des doubles liaisons conjuguées formées (240-290, $n=2-4$).

La figure III-3 regroupe les spectres Uv-visible des films PVC, des composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC avant et après exposition dans la gamme de 200 à 500 nm. On observe que tous les échantillons absorbent dans l'ultra-violet et aucune bande n'est observée dans le visible. Une bande d'absorption aux alentours de 280 nm est clairement observable dans tous les spectres, elle est attribuée aux séquences de doubles liaisons conjuguées. Puisque le PVC n'absorbe pas dans la région UV, cette bande peut être assigné aux impuretés que peut contenir la matrice (groupes hydroperoxydes et carbonyles, traces de solvant, produits de dégradation autocatalytique...)[27].

Le spectre Uv-visible du PVC pur ne montre aucun changement après exposition, ce qui peut être expliqué par la bonne résistance du polymère à la photodégradation (figure III-3, a,b), alors que ceux des composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC présentent des changements remarquables et qu'après exposition aux contraintes naturelles, les films composites PVC/FPD présentent plus de défauts structuraux que les films composites contenant la charge conductrice CC (figure III-3, c,d et e,f). En fait, des études ont reportés que la présence du cuivre et ses composés dans la matrice PVC peut induire des interconnexions dans la structure ce qui ralentit le processus de photodégradation et de vieillissement en générale [29, 30].

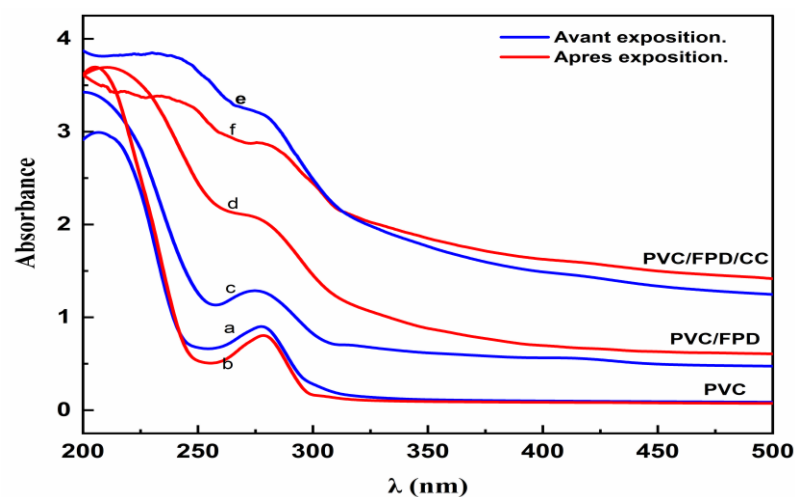


Figure III-3 : Spectres UV-visibles des composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC avant et après exposition.

III-3 Taux d'absorption d'eau:

La figure III-4 montre les pourcentages de gain en poids des échantillons après 48 heures d'immersion dans l'eau. On peut remarquer pour les films PVC pur, une légère augmentation du taux d'absorption après exposition (de 0,24% à 2,78%) ce qui s'explique par la nature hydrophobique du polymère. Contrairement aux films PVC pur, les films composites PVC/FPD présentent un taux élevé d'absorption d'eau (16,81%). Cette augmentation doit être attribuée au caractère hydrophile de la fibre végétale en plus des groupes hydroxyles (-O-H) contenant dans la structure chimique des fibres (cellulose, hémicellulose, lignine...etc.). Ces groupes hydroxyles peuvent interagir avec les molécules d'eau en formant des liaisons hydrogène. Les molécules d'eau peuvent se diffuser à travers la surface dans la zone de l'interface matrice-fibre et dans les fibres par mécanisme capillaire [131].

Les composites chargés en cuivre ont des taux d'absorption plus faibles en comparaison avec ceux des composites sans cuivre, même après exposition (10,27 % et 15,63%). Comme a été mentionné précédemment, le cuivre améliore les propriétés de l'interface matrice-fibre en diminuant les espaces vides dans le système composite et par conséquent la diminution de la quantité d'eau absorbée.

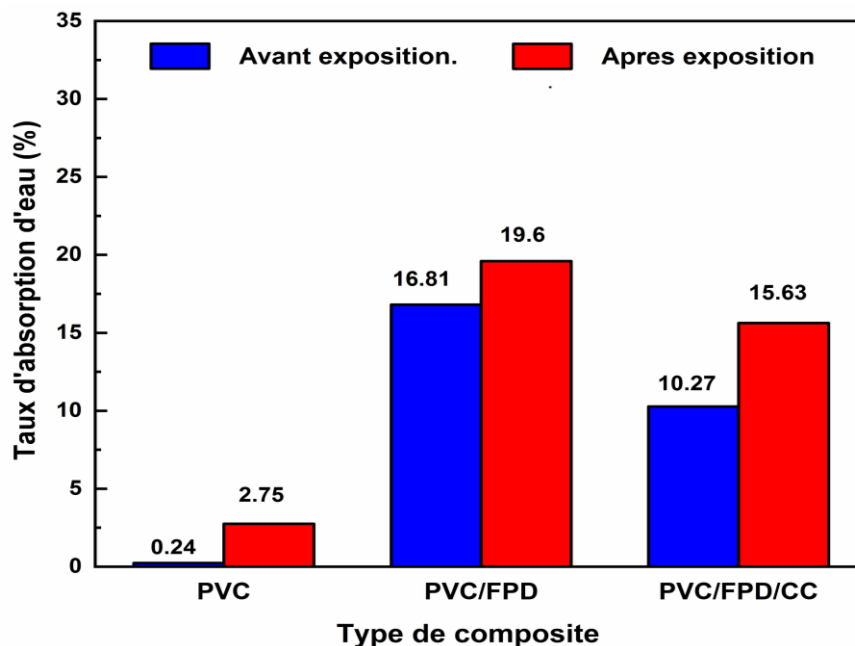


Figure III-4 : Taux d'absorption d'eau de la matrice PVC et des composites PVC/FPD, PVC/FPD/CC avant et après exposition.

III-4 Perte de masse :

Les résultats du test de perte de masse après exposition des films PVC pur et des composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC sont présentés par des histogrammes sur la figure III-5. On peut constater facilement que les composites PVC/FPD présente une perte de masse la plus élevée avec 13.25 % contre 1,2 % et 6,17 % pour la matrice PVC et les composites PVC/FPD/CC respectivement. Le processus de vieillissement est plus favorable en présence des fibres de palier dattier qui a leur tours facilitent la pénétration des molécules d'eau et d'oxygène à travers la surface des films ce qui favorise le processus de photodégradation. La plus faible perte de masse du PVC après exposition s'explique par la bonne stabilité du polymère contre le vieillissement naturel.

En ajoutant la charge de cuivre aux composites PVC/FPD, la perte de masse diminue largement (presque - 50 % de celle des composites PVC/FPD), ce qui explique la résistance du composite PVC/FPD/CC au vieillissement naturel. Ces résultats de perte de masse sont en parfaite accord avec ceux obtenus par analyse IRTF et UV-visible.

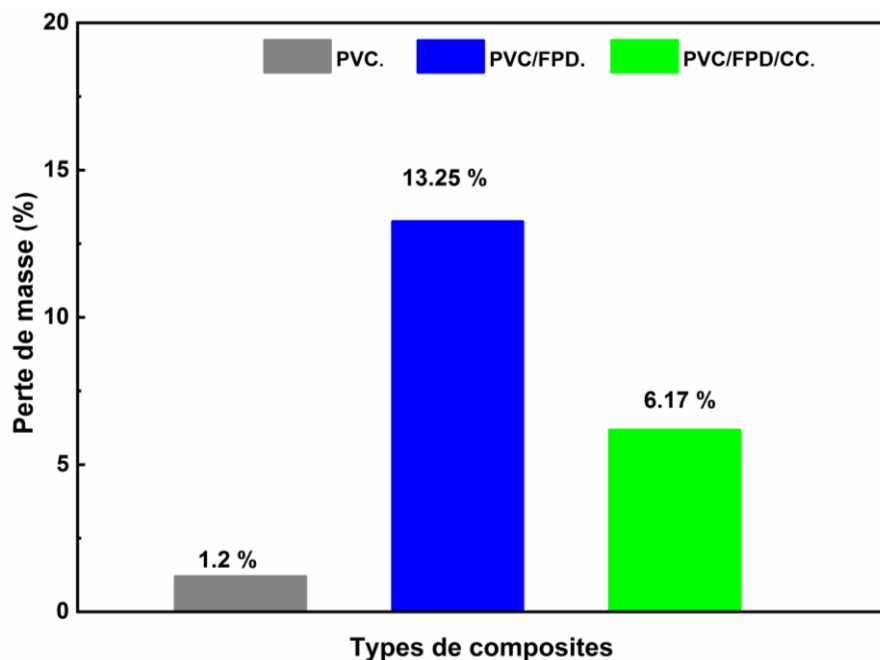


Figure III-5 : Perte en masse de la matrice PVC et des composites PVC/FPD, PVC/FPD/CC après 05 mois d'exposition.

III-5 Diffraction des rayons X (DRX) :

Les résultats d'analyse par DRX des échantillons avant et après exposition sont présentés sur la figure III-6. Les diffractogrammes de la matrice PVC (Figure III-6, a,b) ne montrent presque aucune différence entre avant et après exposition et le caractère amorphe du PVC est déterminé par un large pic dans la région 15-30°. Avec l'ajout de la fibre au polymère (figure III-6, c,d), deux pics apparaissent sur le diffractogramme du composite : l'une à $2\theta = 15.34^\circ$ et l'autre large et moins intense à $2\theta = 22.8^\circ$ attribuées aux phases amorphe et cristalline dans la fibre cellulosique respectivement [49]. La présence d'une biofibre dans la matrice polymère accélère le processus de dégradation par destruction de la structure cristalline et création de plus de désordre (diminution de l'intensité du pic $2\theta = 22.8^\circ$, figure III-6, d).

En présence du cuivre dans le composite PVC/FPD, le pic $2\theta = 22.8^\circ$, attribuée à la phase cristalline, maintienne son intensité même après exposition. Le cuivre semble contribue à l'amélioration des interactions matrice-fibre et de ce fait, à la création de plus de structures ordonnés.

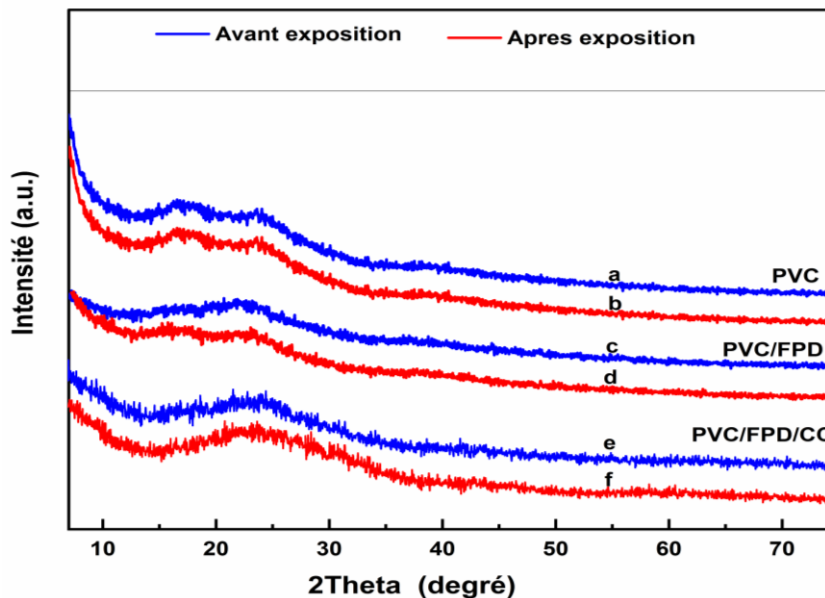


Figure III-6 : DRX de la matrice PVC et des composites PVC/FPD, PVC/FPD/CC avant et après exposition.

III-6 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Sur la figure III-7 sont montrées les images MEB des films PVC pur et des composites PVC/FPD. On peut constater sur l'image du composite PVC/FPD après exposition, la présence d'impuretés et des défauts morphologiques sur la surface des fibres (figure III-7,b) alors qu'elle était intacte avant exposition, ce qui explique l'effet de la fibre végétale sur le processus de vieillissement des composites PVC/FPD.

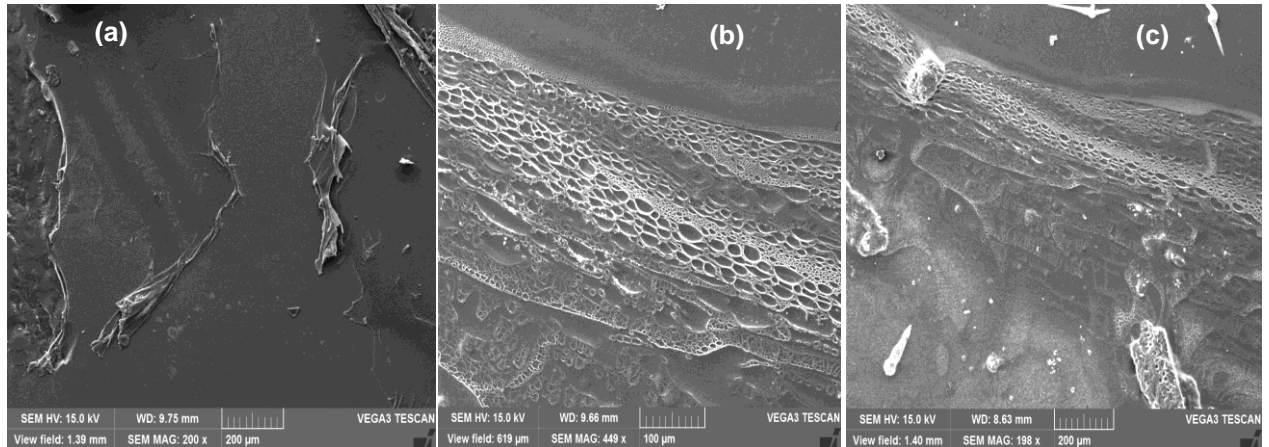


Figure III-7 : Images MEB des films composites : (a) PVC, (b) PVC/FPD avant exposition et (c) PVC/FPD après exposition.

III-7 Images photographiques des échantillons :

L'évolution du processus de vieillissement naturel des différents échantillons en fonction du temps d'exposition est présentée par des images photographiques de surface des films sur la figure III-8. On peut remarquer facilement que la transparence des films composites PVC/FPD diminue progressivement au cours de l'exposition (figure III-8,a) et un changement de couleur vers le jaunâtre est observé à la fin d'exposition, ce qui n'est pas le cas pour les films chargés par le cuivre (figure III-8,b,c). Ce changement de couleur dans les composites à matrice PVC est le résultat de formation de séquences de doubles liaisons conjuguées (polyènes) dans la structure de la matrice, ce qui explique son vieillissement accéléré.

Ces images de surface illustre d'une façon visuelle le phénomène de vieillissement naturel des composites PVC/FPD et PVC/FPD/CC. Elles approuvent aussi, les résultats obtenus et discutés lors des différents analyses et tests de caractérisation menés sur les composites préparés dans ce travail.

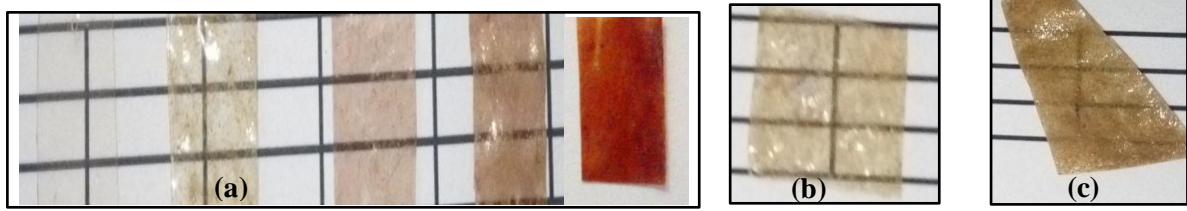


Figure III-8 : Images photographiques des différents films composites : (a) évolution de vieillissement en fonction du temps d'exposition, (b) et (c) Composite PVC/FPD/CC avant et après exposition respectivement.

PARTIE EXPERIMENTALE

***CHAPITRE IV : Dépôt électrochimique de la charge
conductrice***

4 Dépôt électrochimique de la charge conductrice et caractérisation des films PVC/FPD/CC

I Les méthodes électrochimiques d'analyse :

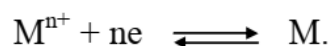
Les phénomènes et processus électrochimiques sont d'une grande utilité pour l'analyse chimique quantitative et qualitative de divers milieux et substances, qu'ils soient liquides, solides ou gaz. La grande précision et fiabilité des méthodes d'analyse électrochimiques s'expliquent par le fait qu'elles se reposent sur des lois très exactes (lois de Faraday par exemple). Pratiquement, un signal électrique est utilisé pour la perturbation (courant, potentiel) et la réponse est obtenue sous forme d'un signal électrique aussi. Ceci permet une lecture rapide et précise des résultats et ainsi que l'enregistrement et l'acquisition automatique des données.

Les méthodes électrochimiques d'analyse se distinguent par leur grande sensibilité et sélectivité, rapidité des mesures.....etc. [132].

II Principe de l'électrodéposition :

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour une protection contre les attaques de corrosion du milieu environnant ou de conférer à sa surface les propriétés désirées telles que : esthétique, magnétique et/ou électrique [132].

L'électrodéposition repose sur des réactions redox (oxydo-réduction), qui sont déclenchées par une source de courant, c'est une électrolyse. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction suivante :



L'incorporation d'une charge conductrice nanométrique dans une matrice organique par électrodéposition constitue un enjeu très pour les chercheurs surtout quand il s'agit d'une matrice électriquement isolante. Les matériaux composites/nanocomposite hybrides ou non hybrides obtenus peuvent être utilisés dans divers applications dont on peut citer à titre d'exemple les capteurs et biocapteurs, le traitement des eaux...etc. [133, 137].

III Méthodes électrochimiques de dépôt (utilisées dans notre travail) :

III-1 Voltamétrie cyclique :

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique dynamique (non stationnaire) utilisée pour étudier la réversibilité et la rapidité des couples redox. Cette technique permet d'enregistrer une réponse en courant suite à un balayage aller-retour de potentiel de l'électrode de travail suivant un cycle fermé entre deux valeurs limites fixées par l'expérimentateur. La figure III-1, illustre un voltammogramme type, formé par deux courbes de polarisation: anodique et cathodique [138, 139].

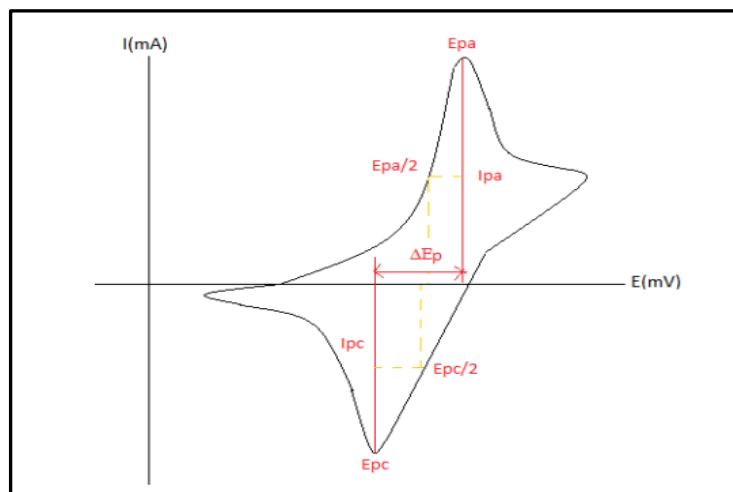


Figure III-1 : Allure générale d'un voltammogramme cyclique.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont :
 I_{pa} , I_{pc} : Courants des pics anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels des pics anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

III-2 Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une autre méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode de travail et à enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt capital, puis qu'elle permet alors d'entretenir les phénomènes de nucléation et de croissance du dépôt sur une électrode donnée. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique):

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \dots\dots\dots \text{Eq.III-1}$$

Où:

i : densité du courant, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday.
 D : coefficient de diffusion, C : concentration, t : temps.

La courbe courant-temps pour (figure III-2) comprend généralement trois zones distinctes [139, 140].

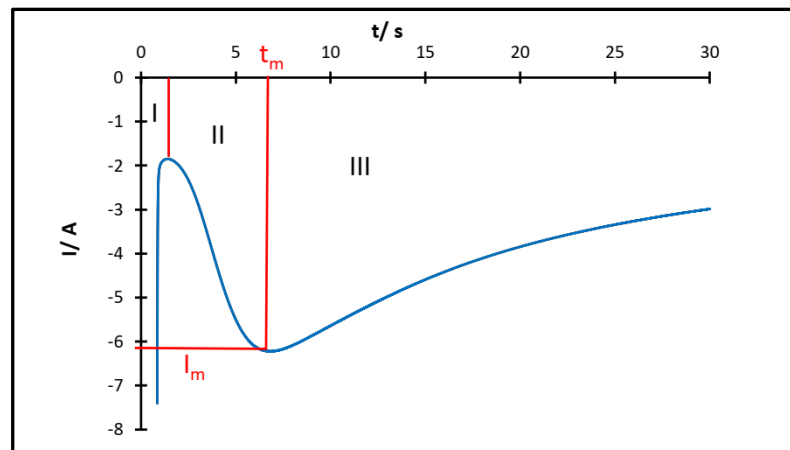


Figure III-2 : Allure caractéristique d'un chronoampérogramme dans le cas d'un dépôt sur un substrat.

Les trois zones caractéristiques sur la courbe sont :

Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II: Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.

IV Appareillage et produits utilisés :

L'étude électrochimique (dépôt de la charge conductrice dans le composite PVC/FPD) a été réalisée à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab **PGZ 301**, Dynamic-EIS) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster 4. La cellule électrochimique utilisée est en verre Pyrex contient le bain électrolytique constitué d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre CuSO_4 (1M) et de l'acide sulfurique H_2SO_4 (0.01M) dont sont émergées les trois électrodes: l'électrode de référence en calomel (ECS), l'électrode auxiliaire en platine et l'électrode de travail. Ce dernier est constitué d'une couche de composite PVC/FPD étalée par immersion sur le verre conducteur ITO (Indium Tin Oxide). Le montage expérimental est illustré par l'image photographique ci-dessous.

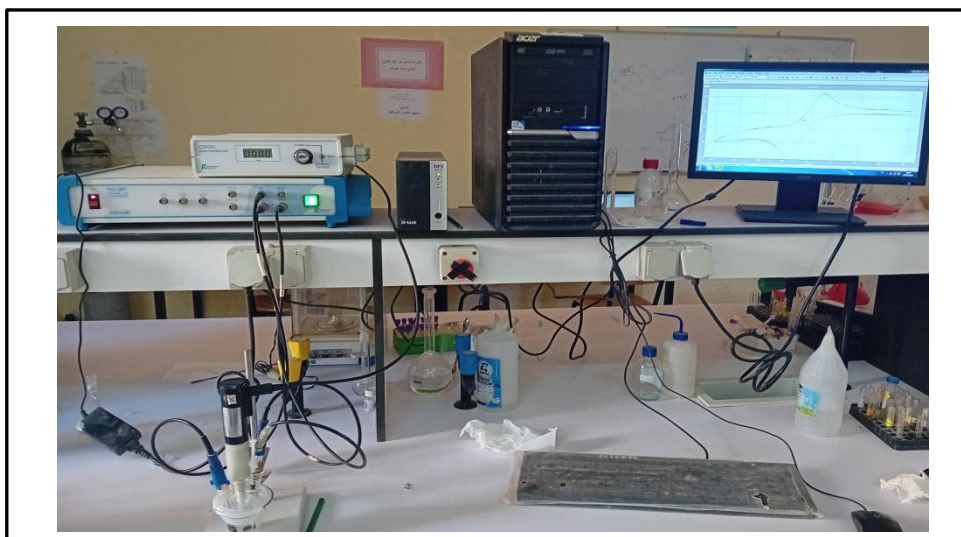


Figure IV-1 : Image du dispositif expérimental utilisé, disponible au niveau du VTRS.

V Résultats et discussions :

V-1 Voltamétrie cyclique :

Les résultats de l'étude électrochimique par voltamétrie cyclique sont présentés sur la figure V-1. Les voltammogrammes (a) et (b) associés à l'électrodéposition de la charge conductrice (cuivre) sur ITO revêtue en composites PVC/FPD (15% et 05% de fibres), montrent des allures très différents l'un de l'autre. Ce qui explique l'effet du taux de charge en fibres sur la texture du composite. L'incorporation d'une faible quantité (05%) de fibres dans la matrice PVC perturbe faiblement le caractère isolant du polymère ce qu'est traduit par l'apparition de faibles pics anodiques (oxydation) aux environ de -100 mV/ECS et au-delà de 600 mV/ECS. En augmentant la quantité de la charge (15%) dans la matrice, un pic d'oxydation intense est observé à un potentiel de + 495 mV/ECS. Ces pics anodiques sont attribués à la formation des ions Cu^{+2} et de CuO . Les faibles pics associés au composites PVC/FPD, 05% sont un signe d'un faible dépôt de cuivre [141]. Le Cu est déposé par réduction des ions Cu^{+2} sur la cathode ($\text{Cu}^{+2} + 2 e \longrightarrow \text{Cu}$), caractérisé par les deux pics cathodiques aux potentiels de - 460 mV et - 650 mV observés sur les voltammogrammes des composites chargés de 15 % et 05 % en fibre respectivement.

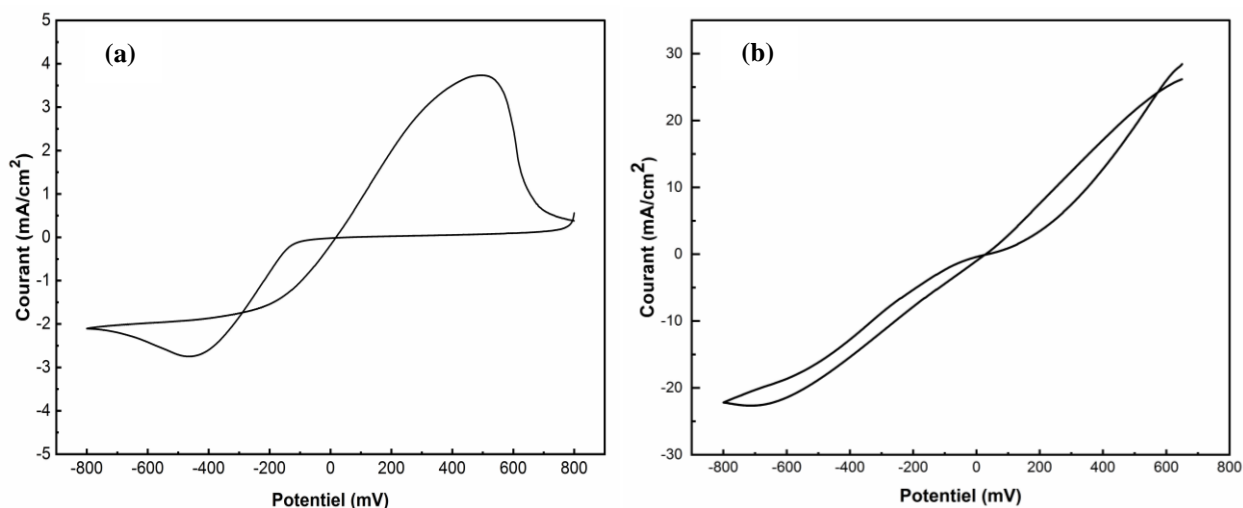


Figure V-1 : Voltammogrammes cycliques pour le dépôt de cuivre sur PVC/FPD/ITO à une vitesse de balayage de 50 mV/s : (a) 15% FPD, (b) 5% FPD.

V-2 Chronoampérométrie :

La variation du courant en fonction du temps à un potentiel constant (transitoire chronoampérométrie) du composite PVC/FPD, 15% et 05% sur ITO, est représentée par les courbes (a) et (b) respectivement sur la figure V-2. On observe, pour les deux courbes, une augmentation très rapide de la densité du courant dans les premières secondes jusqu'à un maximum de i , signe d'une phase de nucléation et de la formation des premières germes des composés cuivreux. Après ce point maximum, une diminution du courant est observée pour les deux courbes. Cette diminution est plus légère, suivie d'une stabilité, dans le cas du composite chargé à 15% que celle observée pour le composite chargé à 05% en fibre, dont observe une diminution brusque. En admettant que cette étape est attribuée à la croissance des germes déjà formés en première phase [142, 143], l'électrodéposition du cuivre sur l'électrode PVC/FPD(15%)/ITO semble être meilleure que celle effectuée sur l'électrode PVC/FPD(05%)/ITO ou une faible déposition est constatée, traduite par une densité du courant plus faible observé sur le transitoire (b).

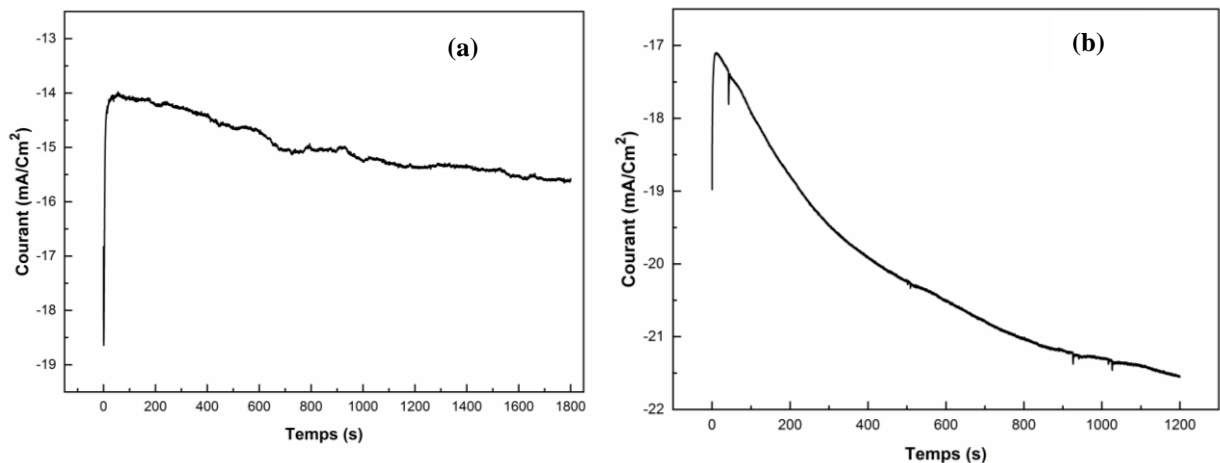


Figure V-2: Variation du courant en fonction du temps lors de dépôt du cuivre par chronoampérométrie : (a) 15% FPD, (b) 5% FPD.

V-3 Spectroscopie IR-TF :

Les spectres d'analyse par spectroscopie IRTF des films composites PVC/FPD/ITO, avant et après déposition du cuivre, sont montrés sur la figure V-3. Les deux spectres (sans dépôt, a et avec dépôt, b) représentent des différences aux niveaux de l'intensité des bandes caractéristiques dont on observe un affaiblissement de la bande liée aux groupements hydroxyle O-H et celle liée aux vibrations des liaisons C-O à 3250 cm^{-1} et 1040 cm^{-1} respectivement. De leurs part, les bandes de vibration des carbonyles C=O s'intensifient sur le spectre du composite PVC/FPD avec déposition, mais elles se figurent moins intenses sur le spectre du composite chargé à 05% de fibres. Cette différence de l'intensité peut être justifiée, d'un part, par le taux de charge en fibres PD et d'autre part par la présence des particules de cuivre dans le système PVC-FPD.

Des interactions liées à la présence du cuivre et ces composés (Cu, CuO, Cu₂O) vont apparaître dans le système matrice-fibre et elles peuvent être caractérisés par des bande de vibrations qui se localisent, généralement, dans l'intervalle $450 - 800\text{ cm}^{-1}$.

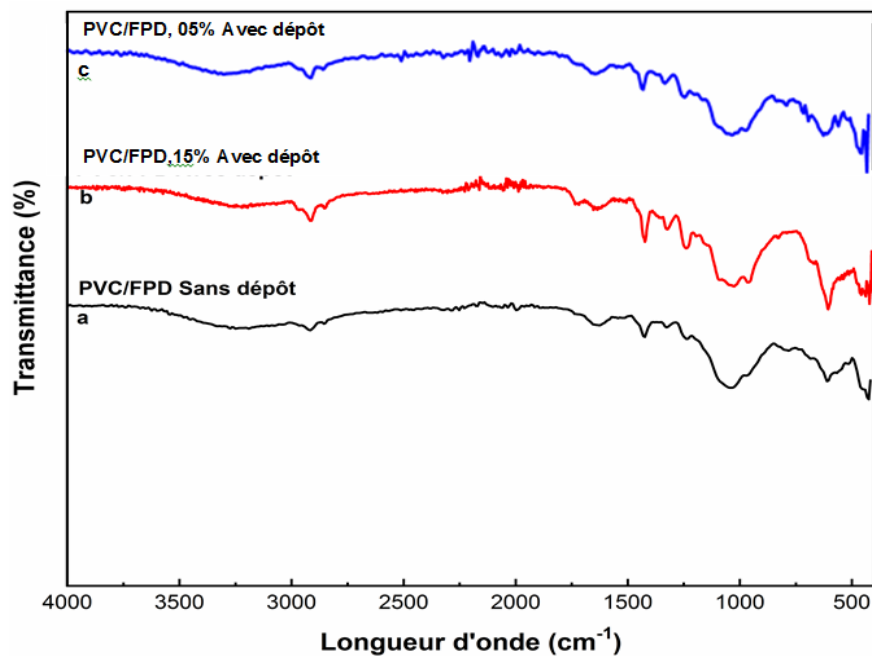


Figure V-3 : Spectres IRTF des composites PVC/FPD avec et sans dépôt de la charge conductrice.

V-4 Spectrophotométrie UV-visible :

La figure V-4 regroupe les spectres Uv-visible (transmittance en fonction de la longueur d'onde) des trois échantillons étudiés, en comparaison avec celui de l'ITO/verre. Il est clair que les composites avec 15% de fibre de palmier dattier présentent des transmittances faibles (20% et 25%) par rapport aux composites chargés à 05% en FPD (50%) et celle de l'ITO (90%). Le PVC est un polymère amorphe (bonne transparence), mais la présence de la fibre végétale implique à la matrice des modifications morphologiques en générant des zones cristallines plus ordonnées, ce qui diminue la transmission de lumière.

Le dépôt de cuivre dans le composite PVC/FPD acte en faveur de la formation des structures ordonnées (cristallites) et d'interactions cuivre- matrice et cuivre-fibre [144], la raison pour laquelle une diminution de transmittance est observée pour le composites PVC/FPD, 15% avec dépôt de cuivre.

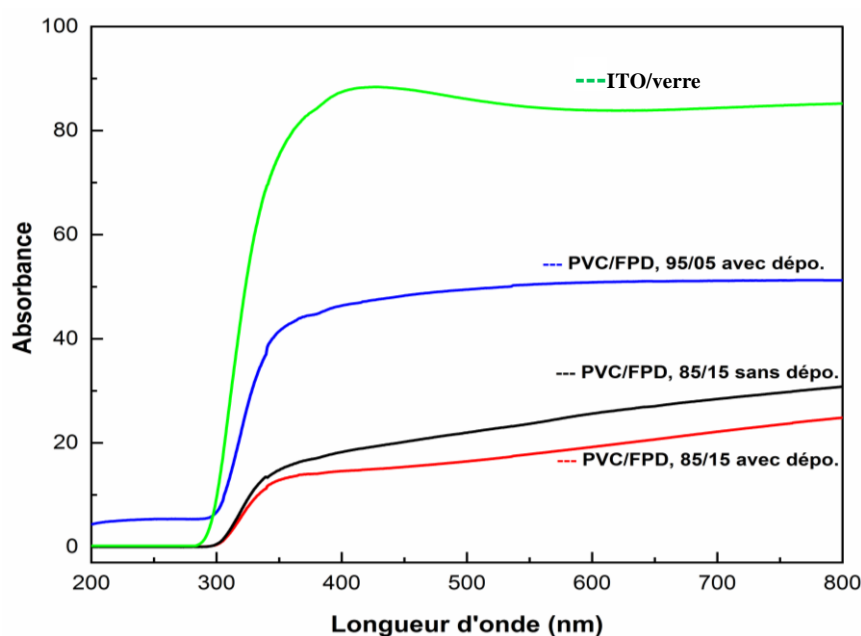


Figure V-4 : Spectres Uv-visible des composites PVC/FPD avec et sans dépôt de la charge conductrice.

V-5 Diffraction des rayons X (DRX):

Les résultats d'analyse par DRX sont présentés par la figure V-5. Elles confirment, en fait les résultats déjà obtenus par VC, CA, IRTF et Uv-visible. La présence du cuivre dans les composites PVC/FPD/ITO après déposition se caractérise par l'apparition, sur les diffractos, de deux pics à $2\theta = 43,2^\circ$ et $2\theta = 50,4^\circ$ correspondent aux plans (111) et (200) du cuivre (Cu), respectivement [142]. Ces pics sont plus intenses sur le spectre du composite contenant plus de fibres (15 %). Cela signifie qu'une bonne déposition du cuivre est obtenue contrairement au composite chargé à 05 % de fibres.

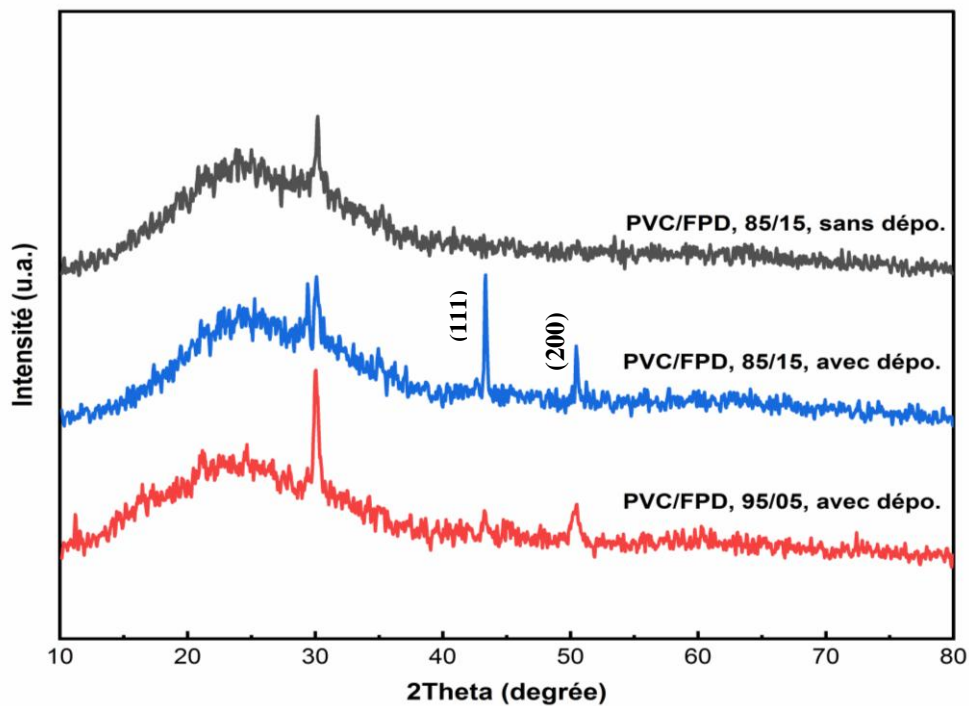


Figure V-5 : DRX des composites PVC/FPD avec et sans dépôt de la charge conductrice.

V-6 Microscopie à balayage électronique (MEB) :

La structure morphologique des composites PVC/FPD/ITO illustrée par imagerie MEB, avant (a) et après déposition (b) du cuivre sont présentés par la figure V-6. On peut remarquer que la surface du composite après déposition du cuivre se révèle plus homogène et uniforme ce qui confirme que le cuivre a été déposé par sucée.

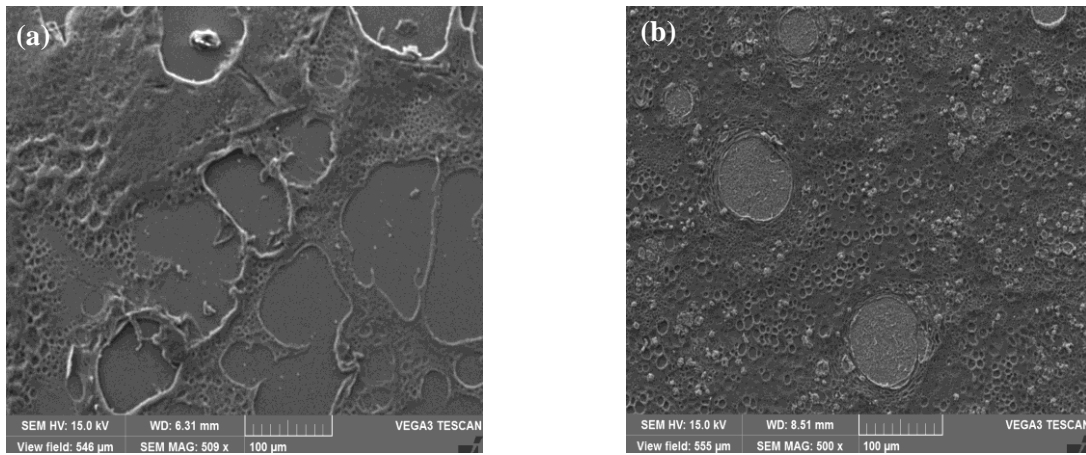


Figure V-6 : Images MEB des composites PVC/FPD sur ITO : (a) avant dépôt (b) après dépôt de la charge conductrice.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse vise en premier, à élaborer un nouveau matériau composite basé sur une matrice thermoplastique de grand diffusion et non biodégradable (PVC) chargée par une fibre végétale de palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L), très abondante dans la région du Sahara algérienne, et d'une autre charge métallique, le cuivre (Cu). Cette dernière est incorporée dans le composite PVC/FPD par mélange en solution et par déposition électrochimique sur le verre ITO. En second, à étudier les différentes propriétés des matériaux obtenus en moyennant des techniques et tests de caractérisation telles qu'IR-TF, Uv-Visible, DRX, MEB, traction...etc.

Dans la première partie de l'expérimental de ce travail, le matériau composite PVC/FPD/Cu a été préparés par mélange en solution et des films ont été obtenus après évaporation du solvant. D'après les résultats de caractérisation menée sur les échantillons sous forme de films, on peut retenir l'essentiel suivant :

- La présence de la fibre de palmier dattier affecte considérablement les propriétés de la matrice PVC. elle augmente la contrainte en traction (test de traction), elle affecte la morphologie des phases et de structure (analyse par IR-TF, Uv-Vis et DRX) ;
- Le traitement alcalin de la fibre PD améliore la compatibilité entre la matrice et la fibre (mesure de densité, test d'absorption d'eau) ;
- L'ajout de la fibre PD à la matrice facilite (accélère) le processus de vieillissement naturel du composite (test de perte de masse et d'absorption d'eau, analyse par IRTF et Uv-Vis) ;
- L'incorporation du cuivre améliore les performances du composite PVC/FPD en matière de renfort mécanique (test de traction), de résistance au vieillissement rapide.

Dans la deuxième partie (chapitre IV) du travail expérimental dont le but est de déposer des particules nanométriques de cuivre sur le verre ITO recouvert, par immersion, de composite PVC/FPD. L'électrodéposition par chronoampérométrie a été menée par succès, malgré que la matrice PVC se considère comme électriquement isolante. Selon les résultats de l'étude électrochimique et de caractérisation, on peut dégager les points importants suivants :

- La présence de la fibre PD dans la matrice a permis l'électrodéposition du cuivre sur l'électrode en verre ITO (Voltamétrie cyclique, chronoampérométrie, DRX) ;

- Le taux de charge en fibre de palmier dattier influence sur le processus de déposition du cuivre, un faible taux (05%) conduit à une déposition plus faible de cuivre (voltamétrie cyclique, chronoampérométrie et DRX) et des propriétés optiques différentes (analyse par Uv-Vis) ;

En fin ce qui apparaissent, à l'issue de cette thèse, comme perspectives en continuité de notre travail, consistent à :

- Elargir l'étude sur l'effet de la FPD en terme de taux de charge, de type de traitement sur les propriétés de la matrice PVC ;
- A soumettre les composites à d'autres tests de caractérisations telles que la DSC, l'ATG, température de ramollissement Vicat ;
- Approfondir l'étude électrochimique par l'utilisation d'autres charges métalliques telle que Ni, Cd, Fe,..etc.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] S. R. Benin, S. Kannan, R. J. Bright, A. J. Moses, *A Review on Mechanical Characterization of Polymer Matrix Composites & its Effects Reinforced with Various Natural Fibres*, Mater. Today. Proc., 33, (2020), 798-805.
- [2] T. Gaudiaut, *déchets plastiques*, statista, (2023), disponible sur : <https://fr.statista.com/infographie/30037/evolution-production-mondiale-de-dechets-plastiques> consulter le 9 Nov.2023.
- [3] S. A. Varghese, H. Pulikkalparambil, S. M. Rangappa, S. Siengchin, J. Parameswaranpillai, *Novel Biodegradable Polymer Films Based on Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Ceiba Pentandra Natural Fibers for Packaging Applications*. Food Packag. Shelf Life, 25, (2020), 100538.
- [4] W. Kong, Q. Li, X. Li, Y. Su, Q. Yue, B. Gao, *A Biodegradable Biomass-Based Polymeric Composite for Slow Release and Water Retention*, J. Environ. Manage., 230, (2019), 190-198.
- [5] H. Boumediri, A. Bezazi, G. Del Pino, A. Haddad, F. Scarpa, A. Dufresne, *Extraction and Characterization of Vascular Bundle and Fiber Strand from Date Palm Rachis as Potential Bio-reinforcement in Composites*, Carbohydr. Polym., 222, (2019), 114997.
- [6] H. Warson, C. A. Finch, *fundamentals of polymer chemistry*, Applications of Synthetic Resin Latices, Fundamental Chemistry of Latices and Applications in Adhesives,1, (2001), J W et Sons, UK.
- [7] B. Braum, H. Cherdron, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit, *Polymer synthesis: theory and practice, fundamentals, methods, experiments*, (2012), USA.
- [8] E. Charles, Jr. Carraher, *Giant molecules, Essential Materials for Everyday Living and Problem Solving*, JW and Sons, (2003), USA.
- [9] C. P. Hiemenz, *Polymer chemistry, the basic concepts*, Marcel Dekker, (1984), France.
- [10] S. Moulay, *Bref historique des polymères*, actualité chimique, J. Soc. Chim., 12, (1999), 31-43.
- [11] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Production, use and fate of all plastics ever made*, Sci. Adv., 3, (2017).
- [12] G.Y. Daclin, *Plastic industries ,data and quality*,2020, disponible sur: https://www.eu4oceanobs.eu/wpcontent/uploads/2021/11/IMDOS_PlasticsEurope_JY_Daclin.pdf consulter le: 10 Fev. 2022.
- [13] G. W. Ehrenstein, F. Montagne, *Matériaux polymères, structure, propriétés et applications*, Gherms, (2000), France.
- [14] D. W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, *Properties of polymers, their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier, (2009), Slovenia.
- [15] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Structure moléculaire et morphologie des polymères*, Techniques de l'ingénieur, A 3042, (1999), France.
- [16] G. Odian, *Principles of polymerization*, JW et S, (2004), USA.
- [17] M. fantanille, J. P. Vairon, *Polymérisation*, Techniques de l'ingénieur, A 3040, (1999), France.
- [18] M. Biron, *Thermoplastics and thermoplastic composites*, Elsevier, (2013), UK.

- [19] C. A. Naudin, *Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères*, Technique de l'ingénieur, A 3 035-2.14, (2001), France.
- [20] M. Scheller, *PVC Additives : Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability*, Hanser, (2015), Germany.
- [21] J. A. Brydson, *Plastics materials*, Butterworth-H., (1999), UK.
- [22] D. Ausseur, *Poly(chlorure de vinyle), plastiques et composites*, Techniques de l'ingénieur, AM 3325, (2001), France.
- [23] J. Verdu, *Viellissement chimique des plastiques : aspects généraux*, Techniques de l'ingénieur, AM 3 151, (2001), France.
- [24] G. Wypych, *PVC Degradation and Stabilization*, Chem- Tech, (2015), Canada.
- [25] A. Sarkar, B. Sharma, S. Shekhar , *Biodegradability of Conventional Plastics*, Elsevier, 2023, UK.
- [26] J. Lemaire, N. Siampiringue, R. Chaigneau, P. Delprat, G. Parmeland, P. Dabin, C. Spriet, *Towards the Prediction of Pinking of PVC Profiles in Mild Climatic Conditions*, J. Vinyl Additive Technol., 6, (2000), 69-79.
- [27] A.Torikai, H.Tsuruta, K. Fueki., *Elementary Processes in the Photodegradation of Polyvinylchloride*, Polym. Photochem., 2, (1982), 227-237.
- [28] L. Jian., Z. Dafei., Z. Deren., *The Photo-degradation of PVC: Part I-Photo-degradation in Air and Nitrogen*, Polym. Degrad. Stab., 30, (1990), 335-343.
- [29] L. Jian., Z. Dafei., Z. Deren., *The Photo-degradation of PVC: Part II—Structural Changes in PVC Chains*, Polym. Degrad. Stab., 31, (1991), 1-7.
- [30] S. M.Grimes, H. Lateef., A. J. Jafari, L.Mehta, *Studies of the Effects of Copper, Copper (II) oxide and Copper (II) Chloride on the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride)*, Polym. Degrad. Stab., 91, (2006), 3274-3280.
- [31] H. Kaczmarek, A. Felczak, D. Bajer, *Photooxidative degradation of carboxylated poly (vinyl chloride)*, Polym. Bull., 62, (2009), 503–510.
- [32] E. Youssif, A. Ahmed, R. Abood, N. Jaber, R. Noaman, R. Yusop, *Poly(vinyl chloride) derivatives as stabilizers against photodegradation*, Journal of Taibah University for Science, 9, (2015), 203–212.
- [33] S. Klempova, M. Oravec, K. Vizarov, *Analysis of thermally and UV–Vis aged plasticized PVC using UV–Vis, ATR-FTIR and Raman spectroscopy*, Spectrochim. Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 294, (2023).
- [34] S. Luhar, T. Suntharalingam, et al, *Sustainable and Renewable Bio-Based Natural Fibres and Its Application for 3D Printed Concrete: A Review*, Sustainability, 12, (2020).
- [35] J. Mussig, *industrial applications for natural fibres: structure, properties and technical applications*, Renewable Resources, (2010), UK.
- [36] C. Baley, *fibre naturelles de renfort pour matériaux composites*, matériaux, Techniques de l'ingénieur, AM5 130, (2020), France.
- [37] S. Tomas, S.A. Paul, L.A. Pothan, and B. Deepa, *Natural Fibres: Structure, Properties and Applications*, Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites , Green. Chem. Technol., (2011), Germany.

- [38] P. F. H. Pereira et al, *Vegetal fibers in polymeric composites: A review*, Polimeros, 25, (2015), 9-22.
- [39] S. C. Fry, *Analysis of Cross-Links in the Growing Cell Walls of Higher Plants in plant fiber*, (1989), Germany.
- [40] N. Le Moigne, B. Otazaghine, S. Corn, H. Angellier-Coussy, A. Bergeret, *Surfaces and Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites: Fundamentals, Modifications and Characterization*, (2018), France.
- [41] A. K. Bledzki, S. Reihmane, J. Gassan, *Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites*, J. Appl. Polym. Sci., 59, (1996), 1329- 1336.
- [42] A. K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, (2005), France.
- [43] R. R. Krueger, *Date Palm (Phoenix dactylifera L.) Biology and Utilization, in the date palm gynom: Phylogeny, Biodiversity and Mapping*, Compendium of Plant Genomes, (2021), Suisse.
- [44] A. C. Benchelah, M. Maka, *Les dattes, de la préhistoire à nos jours*, Phytothérapie, 01, (2006), 43-47.
- [45] Ministère de l'agriculture et développement rurale *Statistiques du ministère de l'agriculture, Algérie*, disponible sur: <https://madr.gov.dz/wp-content/uploads/2022/04/SERIE-B-2019.pdf>, consulter le 5 jan. 2022.
- [46] F-Z. S. A. Hassani, R. Bouhfid, A. E. K. Qaiss, M. E. Achaby, H. Chakchak, *Date Palm Fiber Extraction and Treatment, date palm fiber composites: processing, properties and applications*, Compos. Sci. Technol., (2020), 978-981.
- [47] N. Sweygens, D. E.C. Depuydt, et al, *Prediction of the equilibrium moisture content based on the chemical composition and crystallinity of natural fibres*, Ind. Crops. Prod., 186, 2(022), 115187.
- [48] C. A. S. Hill, A. Norton, G. Newman, *The Water Vapor Sorption Behavior of Natural Fibers*, J. Appl. Polym. Sci., 112, (2009), 1524–1537.
- [49] M. D. Alotaibi, M. Jawid et al., *Characterization of natural fiber obtained from different parts of date palm tree (Phoenix dactylifera L.)*, Int. J. Biol. Macromol., 135, (2019), 69–76.
- [50] A. Chehma, HF. Longo, *Valorisation des Sous-Produits du Palmier Dattier en Vue de leur Utilisation en Alimentation du Bétail*, Rev. Energ. Ren. : Production et Valorisation – Biomasse, (2001), 59-64.
- [51] X. Li, L. G. Tabil, S. Panigrahi, *Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber reinforced composites: A review*. J. Polym. Environ., 15, (2007), 25–33.
- [52] M. Nouri, *Développement d'éléments en biocomposite à base de fibre végétale pour la réhabilitation énergétique des bâtiments*, Thèse de doctorat, école centrale de Nante, (2020), France.
- [53] X. Gao, D. Zhu, S. Fan, M. Z. Rahman, S. Guo, F. Chen, *Structural and mechanical properties of bamboo fiber bundle and fiber/bundle reinforced composites*, J. Mater. Res. Technol., 19, (2022), 1162-1190.
- [54] S. Tragoonwichian, N. Yanumet, H. Ishida, *Effect of Fiber Surface Modification on the Mechanical Properties of Sisal Fiber-Reinforced Benzoxazine/Epoxy Composites Based on Aliphatic Diamine Benzoxazine*, J. Appl. Polym. Sci., 106, (2007), 2925–2935.

- [55] M. P. Mudoi, S. Sinha, V. Parthasarthy, *Optimizing the alkali treatment of cellulosic Himalayan nettle fibre for reinforcement in polymer composites*, *carbohydr. polym.*, 296, (2022).
- [56] H.M. Nascimento , D.C.T. Granzotto , E. Radovanovic , S.L. Favaro, *Obtention and characterization of polypropylene composites reinforced with new natural fibers from Yucca aloifolia L.* *Compos. Part B*, 227, (2021), 109414.
- [57] C. Merlini, V. Soldi, G. M.O. Barra, *Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites*, *polym. Test.*, 30 (2011), 833-840.
- [58] N. Chand, M. Fahim, *Trybology of natural fiber polymer composites*, WP and CRC Press, 2008, USA.
- [59] M. J. John, R. D. Anandjiwala, *Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites*, *Polym. Compos.*, (2008), 187-207.
- [60] H. Ku, H. Wang, N. Pattarachaiyakoop, M. Trada, *A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites*, *Compos. Part B*, 42, (2010), 856-873.
- [61] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*; *Compos. Part A*, (2010), 41,806-819.
- [62] S. Amroune, A. Bezazi , A. Belaadi, Ch. Zhu, F. Scarpa, S. Rahatekar, A. Imad, *Tensile mechanical properties and surface chemical sensitivity of technical fibres from date palm fruit branches (Phoenix dactylifera L.)*, *Compos. Part A*, 29, (2015), 95–106.
- [63] A. Abdal-hay, N. P. G. Suardana, D. Y. Jung, K-S. Choi, J. K. Lim, *Effect of Diameters and Alkali Treatment on the Tensile Properties of Date Palm Fiber Reinforced Epoxy Composites*, *Int. J. Preci. Eng. Manuf.*, 13, (2012), 1199-1206.
- [64] F. M. AL-Oqla, M. T. Hayajneh, M. M. Al-Shrida, *Mechanical performance, thermal stability and morphological analysis of date palm fiber reinforced polypropylene composites toward functional bio-products*, *Cel* , 29, (2022), 3293–330..
- [65] A. Hachaichi, B. Kouini, L. K. Kian, M. Asim, M. Jawaid, *Extraction and Characterization of Microcrystalline Cellulose from Date Palm Fibers using Successive Chemical Treatments*, *J. Polym. Envir.*, 29, (2021), 1990–1999.
- [66] S. Maou, A. Meghezzi, Y. Grohens, Y. Meftah, A. Kervoelen, A. Magueresse, *Effect of various chemical modifications of date palm fibers (DPFs) on the thermo-physical properties of polyvinyl chloride (PVC)–high-density polyethylene (HDPE) composites*, *Ind. Crop. Prod.*, 171, (2021), 113974.
- [67] A. Oushabi, F.O.Hassani, Y. Abboud, S. Sair, O. Tanane, A. El Bouari, *Improvement of the interface bonding between date palm fibers and polymeric matrices using alkali-silane treatments*, *Int. J. Ind. Chem.* , 9, (2018), 335–343.
- [68] L. A. Elseify, M. Midani, *Date Palm Fiber Composites Properties*, in: *Date palm fiber composites: processing, properties and applications*, *Compos. Ssci. Technol.*, (2020), 978-981.
- [69] A.K. Bledzki, V.E. Sperber, O. Faruk, *Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers*, 13, (2002), **in**: *Rapra Review Reports*, UK.
- [70] B. Agoudjil, A. Benchabane, A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois, *Renewable materials to reduce building heat loss: characterization of date palm wood*. *Energy. Build.*, 43, 2011, 491-497.

- [71] F. M. AL-Oqla, S.M. Sapuan, *Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry*, J. Clean. Prod., 66, (2014), 347-354.
- [72] A. Bakar, A. Hassan, A. Yusof, *Mechanical and thermal properties of oil palm empty fruit bunch-filled unplasticized poly (vinyl chloride) composites*. Polym. Compos., 13, (2005), 607–617.
- [73] S. Awad, Y. Zhou, E. Katsou, Y. Li, M. Fan, *A Critical Review on Date Palm Tree (Phoenix dactylifera L.) Fibres and Their Uses in Bio-composites*, Wast. Biomass. Valori., 12, (2021), 2853–2887.
- [74] E. Głowin, J. Datta, P. Parcheta, *Effect of sisal fiber filler on thermal properties of bio-based polyurethane composites*, J. Therm. Anal Calorim., 130, (2017), 113–122.
- [75] F. Berzin, *Composites polymères et fibres lignocellulosiques : Propriétés, transformation et caractérisation*, Lavoisier, 2017, France.
- [76] T. Gurunathan, S. Mohanty, S. K. Nayak, *A Review of the Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres and Their Application Perspectives*, Composites: Part A, (2015).
- [77] F. M. AL-Oqla, M.T. Hayajneh, O. Fares, *Investigating the mechanical thermal and polymer interfacial characteristics of Jordanian lignocellulosic fibers to demonstrate their capabilities for sustainable green materials*, Journal of Cleaner Production, 241, (2019), 18256.
- [78] F. Delzendehrooy, M.R. Ayatollahi, A. Akhavan-Safar, L.F.M. da Silva, *Strength improvement of adhesively bonded single lap joints with date palm fibers: Effect of type, size, treatment method and density of fibers*, Compos. Part B, 188, (2020), 107874.
- [79] A. bismarck, I. Aranbef, J. Springer et al., *Surface Characterization of Flax, Hemp and Cellulose Fibers; Surface Properties and the Water Uptake Behavior*, Polym. Compos., 23, (2002).
- [80] N. Chennouf, R. Belarbi, M. Lachi, *Phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans les composites de bois de palmier dattier : Comportement sous sollicitations dynamiques*, thèse de doctorat, Université Paris-Est Créteil, 2019, France.
- [81].W. Wang, Rao Fu, Qi Deng, Xinyuan Wang, Yujie Wang, Zhao Zhang, and Guijun Xian, *Surface Modification of Flax Fibers with Isocyanate and Its Effects on Fiber/Epoxy Interfacial Properties*, Fibers. Polym., 21, (2020), 2888-2895.
- [82] B. M. Pejic, M. Kostic, P. D. Skundric, J. Z. Praskalo, *The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers*, Biores. Technol., 99 (2008), 7152–7159.
- [83] F. Bollino, V. Giannella, E. Armentani, R. Sepe, *Mechanical behavior of chemically-treated hemp fibers reinforced composites subjected to moisture absorption*, J. Mater. Sci. Technol., 23, (2023), 762-775.
- [84] S. Ferreira, R. M. Andrade, E. Koenders, R. Filho, *Pull-out behavior and tensile response of natural fibers under different relative humidity levels*, Constr. Build. Mater., 308, (2021), 124823.
- [85] F. E. El-Abbassia, M. Assararb, R. Ayadb, A. Bourmaudc, C. Baley, *A review on alfa fibre (Stipa tenacissima L.): From the plant architecture to the reinforcement of polymer composites*, Compos. Part A. 128, (2019), 105677.
- [86] R. M. Wang, S. R. Zheng, Y. P. Zheng, *Polymer matrix composites and technology*, Woodhead Publishing L., (2011), UK.

- [87] Y. Gabet, *Étude et optimisation des interfaces fibre-matrice polymère de composites structuraux à base thermoplastique*, thèse de doctorat, université clude bernard lyon1, 2019, France .
- [88] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, et T. M. Le, *A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance*, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, 83, (2016), 98-112.
- [89] M. Li, Y. Pu , V. M. Thomas et al., *Recent advancements of plant-based natural fiber–reinforced composites and their applications*, *Compos. Part B*,200, (2020).
- [90] M. S. Islam, K. L. Pickering, et N. J. Foreman, *Influence of alkali fiber treatment and fiber processing on the mechanical properties of hemp/epoxy composites*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 119,(2018), 3696-3707.
- [91] D. Chandramohan1 · L. Ravikumar2 · C. Sivakandhan3 · G. Murali4 · A. Senthilathiban, *Review on Tribological Performance of Natural Fibre-Reinforced Polymer Composites*, *J. Bio-Tribo-Corros.*, 4, (2018).
- [92] M. R. M. Asyraf · M. Rafdah · S. Ebadi · A. Azrina · M. R. Razman, *Mechanical properties of sugar palm lignocellulosic fibre reinforced polymer composites: A review*, *Cel.* 29, (2022), 6493–6516.
- [93] R. Rahman N. R. Mustapa, *Water Absorption Properties of Natural Fibres Reinforced PLA Bio-Composite*, **in**: *biocomposite materials, design and mechanical properties characterization*, *Compos. Sci. Technol.*, 9, (2021).
- [94] A. Joseph · V. Mahesh · D. Harursampath, M. A. R. Loja, *Effects of Hygrothermal Aging on the Mechanical Properties of the Biocomposites*, **in** *Aging Effects on Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites*, *Compos. Sci. Technol.*, (2022).
- [95] A. Bergeret, P. Krawczak, *Liaison renfort/matrice - Définition et caractérisation*, *Plastiques et composites*, *Techniques de l'ingénieur*, AM 53 05, 2006. France. Disponible sur : https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux_th11/caracterisation-et-proprietes-d-usage-des-composites-42144210/liaison-renfort-matrice-am5305/, consulté le 19 juill., 2020.
- [96] Z.N. Azwa, B.F. Yousif, A.C. Manalo, W. Karunasena, *A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres*, *Mater. Des.*, 47, (2013), 424–442.
- [97] B. Singh, M. Gupta, *Natural Fiber Composites for Building Applications*, CRC press. 2005, USA.
- [98] B. C. Suddell, W. J. Evans, *Natural Fiber Composites in Automotive Applications*, CRC press., 2005, USA.
- [99] J. L. Wertz , A. Richel , *Les biocomposites et composites polymère-chanvre en particulier, rapport biocomposites*, Université de Liège – Gembloux Agro-Bio Tech, **en ligne** : [www. Valbiom.be](http://www.valbiom.be). consulter le 5 sept 2022.
- [100] B.F. Abu-Sharkh, H. Hamid, *Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis*, *Polym. Deg. Stab.*, 85, (2004), 967-973.
- [101] A. Dehghani, S. M. Ardekani, M. A. Al-Maadeed, A. Hassan, M. U. Wahi, *Mechanical and thermal properties of date palm leaf fiber reinforced recycled poly (ethylene terephthalate) composites*, *Mater. Des.*, 52, (2013), 841–848.

- [102] T. Masri, H. Ounis, L. Sedira, A. Kaci, A. Benchabane, *Characterization of new composite material based on date palm leaflets and expanded polystyrene wastes*, *Constr. Build. Mater.*, 164, (2018), 410–418.
- [103] K. M. Zadeh, I. M. Inuwa, R. Arjmandi et al., *Effects of Date Palm Leaf Fiber on the Thermal and Tensile Properties of Recycled Ternary Polyolefin Blend Composites*, *Fibers. Polym.*, 18, (2017), 1330-1335.
- [104] S. Mahdavi, H. Kermanian, A. Varshoei, *Comparison of mechanical properties of date palm fiber-polyethylene composite*. *Bio-Resources*, 5, (2010), 2391–2403.
- [105] Y. T. Zheng, D. R. Cao, D. S. Wang, *Study on the interface modification of bagasse fibre and the mechanical properties of its composite with PVC*, *Compos., Part A*, 38, (2007), 20–25.
- [106] A. A. Adediran, A. A. Akinwande, O. A. Balogun, *Experimental evaluation of bamboo fiber/particulate coconut shell hybrid PVC composite*, *Nature, Scientific Reports*, (2021).
- [107] M. A. Binhussain, M. M. El-Tonsy, *Palm leave and plastic waste wood composite for out-door structures*, *Constr. Build. Mater.*, 47, (2013), 1431–1435.
- [108] C. A. Naudin, C. Clozza, *Charge, Plastiques et composites*, *Techniques de l'ingénieur*, A 3220, (2000), France.
- [109] R. J. Young, L. Deng, L. Gong, I. A. Kinloch, *Carbon in Polymer*, Part.D, *NanoComposites*, Springer Handbook of Nanomaterials, (2013), USA.
- [110] D. N. Trivedi, N. V. Rachchh, *Graphene and its application in thermoplastic polymers as nano-filler A review*, *Polym.*, 240. (2022), 124486.
- [111] T. Mishra, P. Mandal, A. K. Rout, D. Sahoo, *A state-of-the-art review on potential applications of natural fiber-reinforced polymer composite filled with inorganic nanoparticle*, *Compos. Part C*, 9, (2022), 100298.
- [112] Y. H. Kim, D. H. Kim, Ji Mun Kim, Sung Hyun Kim, and Woo Nyon Kim, *Effects of Filler Characteristics and Processing Conditions on the Electrical, Morphological and Rheological Properties of PE and PP with Conductive Filler Composites*, *Macromol. Res.*, 17, (2009).
- [113] Z. Geng, H. Liu, W. Xiong, *PVC/Ti2C MXene/Diamond-Blend Films with High Dielectric Constants and Breakdown Strength Due to Electrical Synergy Between the Filler Materials*, *J. Elect. Mater.*, 51, (2022), 6964–6974.
- [114] X. X. Wang, G-F. Yu, J. Zhang, M. Yu, S. Ramakrishna, Y-Z. Long, *Conductive polymer ultrafine fibers via electrospinning: Preparation, physical properties and applications*, *Prog. Mater. Sci.*, 115, (2021), 100704.
- [115] A. Dufresne *Nanocomposites polymers à renfort cellulosique, technique de l'ingénieur, Matériaux/bois et papeterie*, Réf. : NM3491 V2, www.techniques-ingenieur.fr, consulté le 10 Oct. 2023.
- [116] N. Abidi, *FTIR Microspectroscopy Selected Emerging Applications*, Springer (2021), Switzerland.
- [117] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy : fundamentals and applications*, Welly (2004).
- [118] J. L. Gradette, *Caractérisation des polymères par spectrométrie optique, Mesures – Analyses, Techniques d'analyse, Techniques de l'ingénieur*, P3762 V1, 1996, France. www.techniques-ingenieur.fr, consulté le 15 Oct. 2023.

- [119] D. D. Benedetto, P. Breuil, *Spectrophotometrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, Mesures - Analyses*, Techniques de l'ingénieur, P 2795 V2, 2007, France. www.techniques-ingenieur.fr, consulté le 15 Oct. 2023.
- [120] J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, techniques de l'ingénieur, 1989, France.
- [121] S. Thomas G.E. Zaikov S.V. Valsaraj A.P. Meera, *Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation*, CRC Press, 2010, Suisse.
- [122] C. J. G. Plummer, *Caractérisation des polymères par microscopie électronique*, plastiques et composites, AM 3 282, techniques de l'ingénieur, 1989, France.
- [123] R. Chollakup, W. Smitthipong, W. Kongtud, R. Tantatherdtam, *Polyethylene green composites reinforced with cellulose fibers (coir and palm fibers): effect of fiber surface treatment and fiber content*. J.Adhes. Sci. Technol., 27, (2013), 1290–1300.
- [124] F. M. El-Oqla, *Evaluation and Comparison of Date Palm Fibers with Other Common Natural Fibers*, Date Palm Fiber Composites Processing, Properties and Applications, Compos. Sci.Technol., (2020), 267-286.
- [125] O. A. El Seoud, L. C. Fidale, N. Ruiz, M. L. O. D'Almeida, E. Frollini, *Cellulose swelling by protic solvents: which properties of the biopolymer and the solvent matter*, Cel., (2008), 15, 371–392.
- [126] E. Parparita, R. N. Darie, C. Popescu, M. Uddin, C. Vasile, *Structure–morphology–mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites*, Mater. Des., 56, (2014) 763–772.
- [127] Z. Tian, L. Zong, R. Niu, X. Wang, *Recovery and characterization of lignin from alkaline straw pulping black liquor: As feedstock for bio-oil research*, J. Appl. Polym. Sci., (2015), 42057.
- [128] K. Satyanarayana, C. Arizaga, F. Wypych, *Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers: an overview*. Prog. Polym. Sci., 34, (2009), 982–1021.
- [129] M. A. Al Maadeed, P. Noorunnisa Khanam, *Improvement of Ternary Recycled Polymer Blend Reinforced with Date Palm Fibre*, Mater. Des., 60, (2014), 532-539.
- [130] F. Kharrat, M. Khlif., L. Hilliou, M. Haboussi, J.A. Covas, H. Nouri, *Minimally Processed Date Palm (Phoenix dactylifera L.) Leaves as Natural Fillers and Processing Aids in Poly(lactic acid) Composites Designed for the Extrusion Film Blowing of Thin Packages*, Ind. Crops Prod., 154, (2020), 112637.
- [131] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, Y. M. Corre., Grohens, Y. Pillin, *Hydrothermal Ageing of Alfa Fiber Reinforced Polyvinylchloride Composites*, Constr. Build. Mater., 47, (2013), 293-300.
- [132] V. S. Bagotsky, *Fundamentals of electrochemistry*, 2Ed, 2006, USA.
- [133] Z. C. Meng, L.Y. Gao, Z. Q. Liu, *Synthesis of Cu Nanowires by Template Electrodeposition and Their Application in Pressure Sensors*, J. Electron. Mater., 52, (2023), 3463–3471.
- [134] D. Lakhdari, A. Guittoum, N. Benbrahim, O. Belgherbi et al, *Elaboration and Characterization of Ni (NPs)-PANI Hybrid Material by Electrodeposition for Non-Enzymatic Glucose Sensing*, J. Electron. Mater., 50, (2021), 5250–5258.

- [135] S. J. Li, J. M. Du, J. Chen, N. N. Mao, *Electrodeposition of cobalt oxide nanoparticles on reduced graphene oxide: a two-dimensional hybrid for enzyme-free glucose sensing*, *J Solid State Electrochem*, 18, (2014), 1049–1056.
- [136] R. Penner, *Electrodeposition of nanowires for the detection of hydrogen gas*, *mrs bulletin*, 35, 771-777, 2010 en ligne: www.mrs.org/bulletin, consulter le 10 juin 2023.
- [137] T. T. Vu, T. N. Nga et al., *Aqueous electrodeposition of (AuNPs/MWCNT– PEDOT) composite for high-affinity acetylcholinesterase electrochemical sensors*, *J Mater Sci* (2020) 55:9070–908.
- [138] F. Miomandre, S. sadki, P. Audebert, R. M. Renault, *Electrochimie : des concepts aux applications*, Dunod, 2005, France.
- [139] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, 1980, USA.
- [140] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena*, *Electrochim. Acta*, 45, (2000), 2559-2574.
- [141] C. Ramírez, B. Bozzini, J. A. Calderon, *Electrodeposition of copper from triethanolamine as a complexing agent in alkaline solution*, *Electrochim. Acta* 425 (2022) 140654.
- [142] X. Yang, Z. Han, J. Song, P. Hu, *Novel application of electrochemical test for the controllable electrodeposition of Cu₂O and metallic Cu film*, *J. Alloys Compd.* 970 (2024) 172706.
- [143] J. Bahar, Y. Lghazi, B. Youbi, M. Himi, C. El Haimer, *Nucleation and growth mechanism of cuprous oxide electrodeposited on ITO substrate*, *Mater. Today: Proc.* 66 (2022) 187–195.
- [144] W. Chen, Z. Wang, C. Zhi, W. Zhang, *High thermal conductivity and temperature probing of copper nanowire/upconversion nanoparticles/epoxy composite*, *Compos. Sci. Technol.* 130 (2016), 63-69.

ANNEXES

Preparation of PVC/DPF Composite Films Filled Copper Loading: Characterization of Material and Investigation of its Stability Towards Natural Weathering

Boughezal, Abdeslam

Department of Industrial Chemistry, University of Biskra, PO Box 145, Biskra, 07000, ALGERIA

Lanez, Touhami

Laboratory of Valorisation and Technology of Sahara Resources (VTRS), Department of Chemistry, Faculty of Exact Sciences, University of El Oued, PO Box 789, El Oued, 39000, ALGERIA

Dehamchia, Mohamed⁺

Laboratory of Biodiversity and Biotechnology Application in the Agricultural Domain (BABDA), Heterocyclic Organic Synthesis and Biotechnology Group, Faculty of Nature Sciences and Life, Department of Biology, University of El Oued, PO Box 789, El Oued, 39000, ALGERIA

ABSTRACT: *In the present study, biodegradable composite films based on polyvinylchloride (PVC) matrix, Date Palm Fiber (DPF), and Copper Filler (CF) were prepared via solvent casting method. PVC/DPF and PVC/DPF/CF composite films, before and after exposure to natural weathering, were characterized by using Fourier-Transform InfraRed (FT-IR) spectroscopy, UltraViolet-Visible (UV-Vis) spectroscopy, and X-Ray Diffraction (XRD). Water absorption and weight loss properties of the prepared materials were also investigated. The results of this study suggested that incorporating copper filler into the PVC/DPF composite significantly slowed the biodegradation rate that occurred by biofilter in the PVC matrix. FT-IR, UV-Vis, and XRD analysis revealed more structural defects in PVC/DPF composite than in PVC/DPF/CF after exposure to natural weathering. The slowing down of the biodegradation rate was also confirmed by weight loss and water-absorption measurements.*

KEYWORDS: *Biocomposites; Biodegradation; Copper filler; Date Palm Fibers (DPF); PVC matrix.*

**To whom correspondence should be addressed.*

+ E-mail: dehamchia-mohamed@univ-eloued.dz

1021-9986/2024/2/788-796

9/5/5.09

INTRODUCTION

Composite materials based on polymer matrices have undergone significant progress in recent years. Compared to other composites made from metallic, ceramic, or carbonic matrices, composite materials have relatively good characteristics in terms of adhesion between the polymer and filler, density, and porosity [1-3]. However, due to environmental pollution problems, important work is being done in the field of biodegradable polymer composites since some composites contain compounds that are poisonous, unrecyclable, or difficult to recycle [4-7]. Adding natural filler to the polymer matrix seems to be one of the widely used methods.

To achieve this, many studies have focused on the preparation of natural fiber by extracting them from plants and physically and chemically modifying them to improve their compatibility with the polymer matrix [8-10]. This artificial modification of the fiber generally leads to an improvement of the interfacial adhesion between the fiber and the matrix and material properties such as thermal, mechanical, and ageing properties. Poor interfacial adhesion results from the hydrophilic character of the fiber, in contrast to the matrix, which is hydrophobic [11, 12]. Considering their poor moisture resistance as well as their moderate mechanical properties, the applications of natural fibers are currently limited to indoor and non-structural applications. They are widely used in furniture and even in the automotive industry [9, 13, 14].

The addition of bio-filler to common thermoplastics, like polyethylene (PE), polystyrene (PS), polypropylene (PP), or poly(vinyl chloride) (PVC), can be done to manufacture new composite materials with low cost and improved performance. Some literatures are devoted to this field [15-18], but there is increased concern for bio-based, eco-friendly composites, which have attracted attention to develop different types [19, 20]. Natural fillers in fibrous or powdered forms have been added to a thermoplastic matrix as reinforcement to replace mineral fillers and synthetic fibers. They have several advantages, of which the most important are their renewability, availability, and biodegradability. They are also lighter and cheaper, and have low thermal conductivity and diffusivity properties [21, 22]. Similarly, the thermoplastic matrix has many advantages that make it very attractive in terms of sustainability, such as low cost, easy processability, and simple storage. They can lead also, be recyclable materials [23-25].

In order to improve the performance of thermoplastic/NF composites, mineral fillers such as CaCO₃ (calcium carbonate), carbon black, and glass fiber, can be added [26-32]. The incorporation of conductive filler also gives the thermoplastic/NF composites improved properties [10, 33-35]. Date Palm Fiber (DPF) is one of the natural fillers widely used to prepare composites based on a polymer matrix [8, 16, 23, 36-39]. It facilitates the biodegradation of the polymer matrix mainly by photodegradation [40-42]. Studies on PVC/DPF composites are not new, and numerous studies on PVC/NF composites can be cited [13, 43-46], but the number of papers on PVC/PDF materials with copper loading is very limited. Accordingly, the main objective of this work is to investigate the influence of incorporating copper filler into PVC/DPF films on their degradation after exposure to natural weathering. Composite films were prepared by the solvent casting method, characterized using several techniques (i.e., FTIR, UV-vis, XRD), and subjected to water-absorption and weight-loss tests. The biodegradation of the materials was also investigated by exposing them to natural weathering.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and methods

Fibers were extracted from a date palm tree from the side part of the petiole in El Oued province in Southern Algeria. The branches obtained were cut into pieces that were about 20 mm long. To remove dust, they were washed with distilled water, air-dried, and sheltered from the sun for two weeks at room temperature. Next, they were granulated and then powdered using a grinding machine. PVC powder (K_w 65-67, ENIP Skikda, Algeria,) was used as a matrix for the composite films. Ethanol (96%), sodium hydroxide (97%) and, hydrochloric acid, (Sigma Aldrich, Germany) were used for the fiber preparation and treatment. Tetrahydrofuran (99%) (THF) (Biochem Chemopharma, Montréal, Quebec, Canada) was used to dissolve the PVC matrix. All solvents and reagents were used without further purification.

Date-palm fiber treatment

A solvent extractor system (SER 148 VELP Scientifica) was used with ethanol as the solvent to remove soluble organic compounds. The recovered fibers were then washed by vacuum filtration with distilled water and

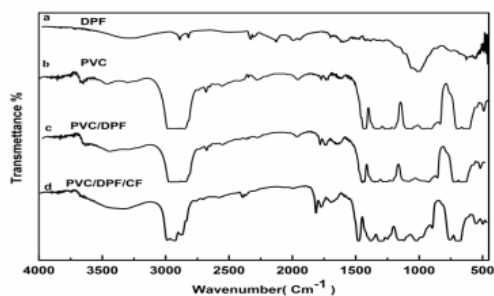


Fig. 1: FT-IR spectra of (a) treated DPF, (b) PVC composite film, (c) PVC/DPF composite film, and (d) PVC/DPF/CF composite film

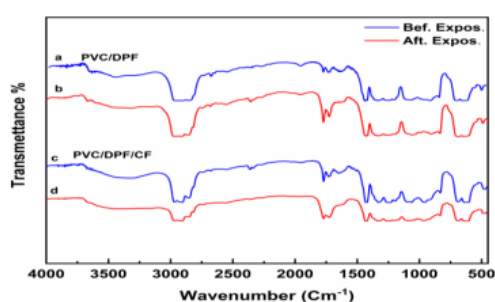


Fig. 2: FT-IR spectra of PVC/DPF and PVC/DPF/CF composite films: (a, c) before exposure, (b, d) after Exposure

dried in an oven at 80 °C for 24 hours. To improve the compatibility between the fibers and the matrix, fibers were treated with an alkaline solution. They were soaked first in NaOH with 1% concentration at room temperature for 6 hours. After this, fibers were rinsed several times with distilled water and dried in an oven at 60 °C for 24 h. Finally, the fibers were kept in airtight polyethylene bags to reduce moisture absorption until they were used.

Preparation of thin-film composites

The composite films were prepared by a solvent-casting method. The method first consists of dissolving the PVC powder in THF under stirring at room temperature until a homogeneous (transparent) solution is obtained. The desired amount of fiber (15% by weight) is then gradually added to the solution with stirring. Copper filler was added at 2% by weight to 20 ml of the solution under stirring. The mixture was then poured into a Petri dish and kept in ambient air until the solvent evaporated completely. The films were detached from the Petri dishes and weighed regularly until a constant weight was obtained.

Characterization of composite films

FTIR spectroscopy (Shimadzu IR Affinity 1) was used to study the spectral properties of the composites and pure PVC films before and after exposure. FTIR spectra were recorded in the range of 4000 to 400 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . UV-visible spectrophotometer (Shimadzu UV-1800) was used to obtain the absorption spectra of the composite films before and after exposure at selected wavelengths between 200 and 600 nm. The X-ray diffraction (XRD) patterns of prepared films were obtained on an X-ray diffractometer (type PAN analytical) with Cu-K α radiation ($\lambda=1.5406$ nm) in a 2θ range of 7°-80° at 25 °C. The accelerating voltage and the applied current were 30 kV and 40 mA, respectively.

Weight loss and water absorption tests

The extent of degradation of the films was evaluated directly through the weight loss. An electronic balance (KERN. ALS 220, $d = 0.0001$ g) was used as a weighing instrument. The samples were weighed and compared between before and after exposure. The following equation was used for calculating the percentage of weight loss:

$$wl(\%) = \frac{w_0 - w_1}{w_0} \cdot 100 \quad (1)$$

where w_0 is the initial mass and w_1 is the mass after exposure.

The samples were immersed for 24 hours in a container of distilled water at room temperature. After that time, the specimens were removed from the water, wiped with a clean dry cloth, and immediately weighed. The amount of water absorbed by the samples was calculated using the following equation:

$$\text{water absorption (\%)} = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \cdot 100 \quad (2)$$

Where w_1 is the weight of the sample in its dry state in grams, and w_2 is the wet sample weight in grams.

RESULTS AND DISCUSSION

FT-IR analysis

FT-IR analysis was carried out to study the effect of natural weathering on the morphological properties of the prepared samples. The FT-IR spectra of DPF, pure PVC, and composite films before and after exposure are shown in Fig. 1 and Fig. 2. The broad peak at 3320 cm^{-1} is attributed to hydroxyl groups (OH) stretching in lignin and cellulose. Symmetric and asymmetric elongation vibration of C-H bands in CH_2 group stretch occurred at 2911 cm^{-1} and

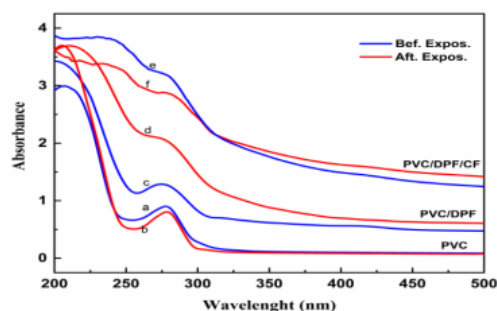


Fig. 3: UV-visible spectra of (a, b) PVC film, (c, d) PVC/DPF composite films, and (e, f) PVC/DPF/CF composite films before and after exposure

2895 cm^{-1} , respectively. Characteristic peaks of the carbonyl band ($\text{C}=\text{O}$) in hemicellulose and a double bond ($\text{C}=\text{C}$) in lignin can be observed at 1715 cm^{-1} and at 1600 cm^{-1} , respectively. In the PVC spectrum, C-Cl stretching occurs at 600 – 700 cm^{-1} , C-C stretching occurs at 900 – 1200 cm^{-1} , and various modes of C-H and CH_2 occur at 1250 – 2970 cm^{-1} [47].

Almost all the characteristic peaks of DPF and pure PVC reappeared on the spectrum of composite films with differences in intensity (Fig. 1 a, b, c). This can be attributed to the interactions between the PVC matrix and DPF and to the amount of filler in the composite. These interactions seem to be improved by the addition of the copper filler (Fig. 1d; peaks at 1767 cm^{-1} and 2850 cm^{-1}). The copper particles will reduce the void spaces around the fiber particles and slower the diffusion of water through the composite surface during weathering exposure. This can be observed in the PVC/DPF/CF spectrum (Fig. 2d) through the decrease in peaks around 1600 cm^{-1} and 1770 cm^{-1} , indicating less formation of double bonds and carbonyl groups respectively [48].

Many works suggest that the presence of bio-fiber in a polymer matrix enhances the biodegradation process [4]. Due to the hydrophilic character of the bio-fiber, the water molecules diffuse easily through the surface of the composite, thus contributing to the formation of free radicals and the formation of polyenes. This can be observed in the spectra (Fig. 2, a, b) in the peaks at 1774 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , and 1600 cm^{-1} . These peaks are assigned to the carbonyl groups ($\text{C}=\text{O}$) and the formation of a double bond ($\text{C}=\text{C}$) in the composite structure after exposure (chain scission reactions).

UV-Visible analysis

UV-visible spectroscopy is one of the most widely used methods in PVC degradation studies. It allows for the determination of polyenes that have formed, which absorb radiation in this region. Their wavelength of absorption depends on the length of the conjugated double bond sequence (240–290, $n = 2-4$).

Fig. 3 shows the UV-visible spectra of PVC film, PVC/DPF composite film, and PVC/DPF/CF composite film before and after exposure to natural weathering in the range of 200–500 nm. The light absorption of the samples occurred in the UV region. An absorption peak around 280 nm was observed in all spectra and is attributed to the conjugated double-bond sequence. Since pure PVC film does not absorb light in the UV region, the observed absorption band (280 nm) may be induced by impurities (e.g., Hydroperoxides and carbonyl groups), solvent traces, and hydrogen chloride (autocatalytic product of PVC degradation) [45].

No significant change in the absorption of the PVC film can be observed between before and after exposure (Fig. 3, a, b), which can be explained by the good resistance of the polymer to photodegradation. The composites without copper filler (Fig. 3, c, d) showed more structural defects after exposure, indicating more polyene formation, which was not the case for the composites with copper filler (Fig. 3, e, f). It has been reported that the presence of copper and its compounds in PVC matrix cause crosslinking of the polymer, which results in a slower photodegradation process [48, 49].

X-Ray Diffraction (XRD) analysis

XRD spectra of pure PVC film, PVC/DPF, and PVC/DPF/CF composite films before and after exposure are presented in Fig. 4. As shown in Fig. 4 a and b, the XRD spectra of pure PVC before and after exposure reveal no significant changes, and the evident amorphous nature of PVC plastic is indicated through a broad peak in the region of 15–30°. With the addition of the fiber to the PVC matrix (Fig. 4, c, d), two peaks appear in the spectra of the composite film: one peak ($2\theta = 15.34^\circ$) and one wide and shallow peak ($2\theta = 22.8^\circ$). These peaks are attributed, to the amorphous and crystalline phases of the cellulosic fiber, respectively [36]. As shown in the spectrum of the PVC/DPF composite film after exposure (Fig. 4, b), the diffraction peak located at 22.8° becomes less intense, which means that its order degree has been gradually increased.

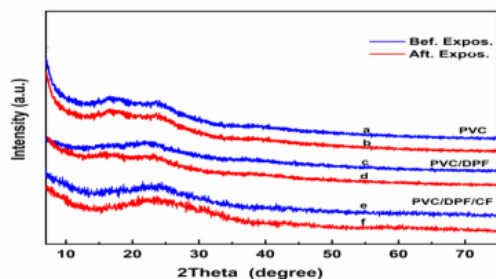


Fig. 4: XRD diffractograms of pure PVC film, PVC/DPF and PVC/DPF/CF composite films: (a, c, e) before exposure and (b, d, f) after exposure

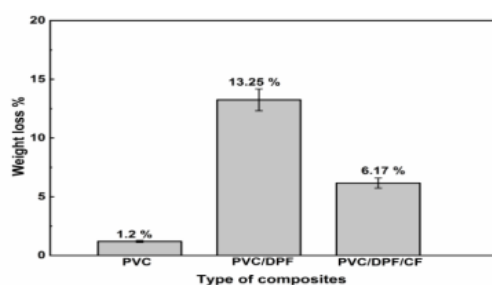


Fig. 5: Weight loss as function of the type of composite films after 100 days of exposure

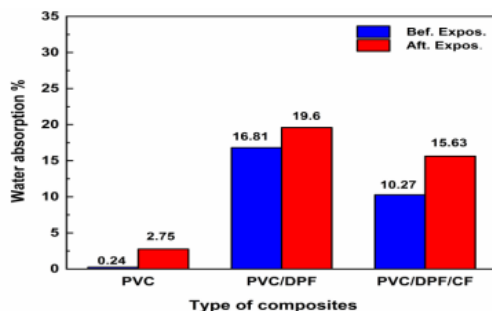


Fig. 6: % water absorption of PVC films, PVC/DPF, and PVC/DPF/CF composite films during 48 hours of immersion in distilled water

The presence of biodegradable filler in the polymer matrix accelerates the natural degradation process by destroying the crystalline structure and creating more disorder. Fig. 4, e, and f show the effect of copper on the structure of PVC/DPF composite films before and after exposure. It is clear that the peak located at 22.8° maintains its intensity even after exposure, which can be explained

by the effect of copper particles on the PVC/DPF composite. This shows that the addition of copper improves the matrix-filler interactions and thus creates more ordered structures.

Weight loss result

The weight loss results of the films are shown in Fig. 5. It is clear that the PVC/DPF composite has the highest weight loss compared to pure PVC and PVC/DPF/CF composites. PVC without natural fibers is known for its stability against natural aging and weathering [35], which is reflected in low weight loss (1.2%). However, when adding the DPF, the weight loss increases from 1.2% to 13.25%, which can be attributed to the fiber's effect on the thermoplastic matrix. The presence of the natural filler in the PVC matrix facilitates the diffusion of water molecules and oxygen through the surface of the film and thus promotes the process of photodegradation by the formation of polyenes and dehydrochlorination.

The PVC/DPF/CF composite exhibits a weight loss of 6.17%. This decrease compared to that of the PVC/DPF composite can be explained by the interactions between the PVC matrix and the copper filler, which reduce the intermolecular space in the composite and thus hinder the diffusion of water and oxygen through the surface of the sample. Consequently, this leads to the slowing down of the photodegradation process. These results are in agreement with those obtained by UV-visible and FT-IR analyses.

Water absorption

Fig. 6 shows the percentage of weight gain after 48 hours of immersion obtained from the water absorption test of the samples. It can be seen that the water absorption of the pure PVC samples before and after exposure to natural weathering was slightly increased to 0.24% and 2.78%, respectively, which can be explained by the hydrophobic nature of the PVC matrix. In contrast to the pure PVC films, PVC/DPF composite films present a high percentage of water absorption of 16.81%. This increase was due to the effect of natural fiber on the thermoplastic matrix and was caused by the more hydrophilic nature of DPF compared to the polymer. Furthermore, it contains numerous free hydroxyl groups (O-H), which can interact with water molecules by hydrogen bonding.

It is known that the increase of the water absorption in polymer composites based on natural fibers is due to the hydrogen bonding of H₂O molecules with OH present

in the chemical composition of NF (cellulose, hemicellulose, lignin, etc.), the diffusion of water molecules into the filler-matrix interface, and the penetration of water through the fiber structure through capillary action [40]. The PVC/DPF/CF composites show less water absorption (10.27%) than the PVC/DPF composites. As mentioned in the weight loss results, the addition of copper loading to the composite enhances the interface bonding between the polymer matrix and filler, which reduces the water absorption in composites. Both PVC/DPF and PVC/DPF/CF composites exhibit a significant increase in water absorption (19.6% and 13.63%, respectively) after exposure to natural weathering. This slight increase can be attributed to structure defects in composite materials caused by photodegradation, which facilitates moisture absorption.

CONCLUSIONS

The most beneficial traits of natural fibers over synthetic fibers are their cost-effectiveness and eco-friendliness. Biodegradable materials can be prepared by adding natural fibers to a polymeric matrix. DPF was used to enhance the biodegradability of PVC plastic, while copper filler was employed to improve the structural properties, weatherability, and end-of-life of the biocomposite.

The results of the characterization showed that the PVC/DPF samples exhibit more structural defects than the pure PVC matrix and PVC/DPF/CF composite. The PVC/DPF composite films had higher photodegradability after exposure to natural weathering than films without copper filler. It was also found that the copper filler has a strong influence on the biodegradation rate by enhancing the interface interactions in the PVC/DPF composite. This leads to the slowing down of the biodegradation rate of material, which was confirmed by the weight loss and water absorption tests.

Acknowledgment

The authors are thankful to Algerian Ministry of Higher Education and scientific research, and Technical Center on Physico-Chemical Analysis (CRAPC) for providing all the necessary spectral analysis.

Received : Jun. 27, 2023 ; Accepted : Sep. 04, 2023

REFERENCES

- [1] Benin S.R., Kannan S., Bright R.J., Moses A.J., [A Review on Mechanical Characterization of Polymer Matrix Composites & its Effects Reinforced with Various Natural Fibers](#), *Mater. Today: Proc.*, **33(1)**: 798-805 (2020).
- [2] Wang R.M., Zheng S.R., Zheng Y.P., [Polymer Matrix Composites and Technology](#), *Composites Science and Engineering*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK (2011).
- [3] Aziz T., Mehmood S., Haq F., Ullah R., Khan F. U., Ullah B., Raheel M., Iqbal M., Ullah A., [Synthesis and Modification of Silica-Based Epoxy Nanocomposites with Different Sol-Gel Process Enhanced Thermal and Mechanical Properties](#) *J. Appl. Polym. Sci.*, **138(40)**: 51191 (2021).
- [4] Azwa Z. N., Yousif B. F., Manalo A. C., Karunasena W., [A Review on the Degradability of Polymeric Composites Based on Natural Fibers](#), *Mater. Des.*, **47**: 424-442 (2013).
- [5] Ghaderi J., Hosseini S. F., Keyvani N., Gómez-Guillén M. C., [Polymer Blending Effects on the Physicochemical and Structural Features of the Chitosan/Poly\(Vinyl Alcohol\)/Fish Gelatin Ternary Biodegradable Films](#), *Food Hydrocoll.*, **95**: 122-132 (2019).
- [6] Varghese S.A., Pulikkalparambil H., Rangappa S.M., Siengchin S., Parameswaranpillai J., [Novel Biodegradable Polymer Films Based on Poly\(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate\) and Ceiba Pentandra Natural Fibers for Packaging Applications](#), *Food Packag. Shelf Life*, **25**: 100538 (2020).
- [7] Kong W., Li Q., Li X., Su Y., Yue Q., Gao B., [A Biodegradable Biomass-Based Polymeric Composite for Slow Release and Water Retention](#), *J. Environ. Manage.*, **230**: 190-198 (2019).
- [8] AL-Oqla F. M., Hayajneh M. T., Fares O., [Investigating the Mechanical Thermal and Polymer Interfacial Characteristics of Jordanian Lignocellulosic Fibers to Demonstrate their Capabilities for Sustainable Green Materials](#), *J. Clean. Prod.*, **241**: 118256 (2019).
- [9] Ramlee N. A., Jawaid M., Yamani S. A. K., Zainudin E. S., [Effect of Surface Treatment on Mechanical, Physical and Morphological Properties of Oil Palm/Bagasse Fiber Reinforced Phenolic Hybrid Composites for Wall Thermal Insulation Application](#), *Constr. Build. Mater.*, **276**: 122239 (2021).

- [10] Manohar Reddy K., Chandra Mohana Reddy B., [Mechanical Characterization of Chemically Treated Used Jute Fiber Reinforced Epoxy Composite with SIC Fillers](#), *Mater. Today: Proc.*, **37**: 917-921 (2021).
- [11] Oushabi A., Sair S., Oudrhiri Hassani F., Abboud Y., Tanane O., El Bouari A., [The Effect of Alkali Treatment on Mechanical, Morphological and Thermal Properties of Date Palm Fibers \(DPFs\): Study of the Interface of DPF–Polyurethane Composite](#), *South African Journal of Chemical Engineering*, **23**: 116-123 (2017).
- [12] Senthilkumar K., Saba N., Chandrasekar M., Jawaid M., Rajini N., Siengchin S., Ayrilmis N., Mohammad F., Al-Lohedan H., [Compressive, dynamic and Thermo-Mechanical Properties of Cellulosic Pineapple Leaf Fibre/Polyester Composites: Influence of Alkali Treatment on Adhesion](#), *Int. J. Adhes. Adhes.*, **106**: 102823 (2021).
- [13] Ge S., Zuo S., Zhang M., Luo Y., Yang R., Wu Y., Zhang Y., Li J., Xia C., [Utilization of Decayed Wood for Polyvinyl Chloride/Wood Flour Composites](#), *J. Mater. Res. Technol.*, **12**: 862-869 (2021).
- [14] Koronis G., Silva A., "Green Composites for Automotive Applications", Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK (2019).
- [15] Părpăriță E., Darie R. N., Popescu C.-M., Uddin Md. A., Vasile C., [Structure–Morphology–Mechanical Properties Relationship of Some Polypropylene/Lignocellulosic Composites](#), *Mater. Des.*, **56**: 763-772 (2014).
- [16] Alshabanat M., [Morphological, Thermal, and Biodegradation Properties of LLDPE/Treated Date Palm Waste Composite Buried in a Soil Environment](#), *Journal of Saudi Chemical Society*, **23**: 355-364 (2019).
- [17] Hariprasad K., Ravichandran K., Jayaseelan V., Muthuramalingam T., [Acoustic and Mechanical Characterisation of Polypropylene Composites Reinforced by Natural Fibers for Automotive Applications](#), *J. Mater. Res. Technol.*, **9**: 14029-14035 (2020).
- [18] Rouba N., Sadoun T., Boutagrabet N., Kerrouche D., Zadi S., Mim N., [Thermo-Oxidation and Biodegradation Study of Low-Density Polyethylene /Starch Films by IR Spectroscopy](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **34(4)**: 69-78 (2015).
- [19] Binici H., Aksogan O., [Eco-Friendly Insulation Material Production with Waste Olive Seeds, Ground PVC and Wood Chips](#), *J. Build. Eng.*, **5**: 260-266 (2016).
- [20] Aziz T., Ullah A., Ali A., Shabeer M., Shah M. N., Haq F., Iqbal M., Ullah R., Khan F. U., [Manufactures of Bio-Degradable and Bio-Based Polymers for Bio-Materials in the Pharmaceutical Field](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **139(29)**: 52624 (2022).
- [21] Florea I., Manea D. L., [Analysis of Thermal Insulation Building Materials Based on Natural Fibers](#), *Procedia Manuf.*, **32**: 230-235 (2019).
- [22] Aziz T., Farid A., Haq F., Kiran M., Ullah A., Zhang K., Li C., Ghazanfar S., Sun H., Ullah R., et al., [A Review on the Modification of Cellulose and Its Applications](#), *Polymers*, **14 (15)**: 3206 (2022).
- [23] Noorunnisa Khanam P., Al Maadeed M.A., [Improvement of Ternary Recycled Polymer Blend Reinforced with Date Palm Fiber](#), *Mater. Des.*, **60**: 532-539 (2014).
- [24] Sanvezzo P. B., Branciforti M. C., [Recycling of Industrial Waste Based on Jute Fiber-Polypropylene: Manufacture of Sustainable Fiber-Reinforced Polymer Composites and their Characterization Before and After Accelerated Aging](#), *Ind. Crops Prod.*, **168**: 113568 (2021).
- [25] Zadeh K. M., [Date Palm Fibre Filled Recycled Ternary Polymer Blend Composites with Enhanced Flame Retardancy](#), *Polym. Test.*, **61**: 341-348 (2017).
- [26] Abdellah Ali S. F., El Batouti M., Abdelhamed M. El-Rafey E., [Formulation and Characterization of New Ternary Stable Composites: Polyvinyl Chloride-Wood Flour- Calcium Carbonate of Promising Physicochemical Properties](#), *J. Mater. Res. Technol.*, **9**: 12840-12854 (2020).
- [27] Braga L. R., Rangel E. T., Suarez P. A. Z., Machado F., [Simple Synthesis of Active Films Based on PVC Incorporated with Silver Nanoparticles: Evaluation of the Thermal, Structural and Antimicrobial Properties](#), *Food Package Shelf Life*, **15**: 122-129 (2018).
- [28] Cheng W., [Preparation and Properties of Lignocellulosic Fiber/CaCO₃/Thermoplastic Starch Composites](#), *Carbohydr. Polym.*, **211**: 204-208 (2019).
- [29] Valiollahi, M.-H., Abbasian M., Pakzad M., [Synthesis and Characterization of Polyaniline-Polystyrene-Chitosan/Zinc Oxide Hybrid Nanocomposite](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **38(5)**: 55-64 (2019)

- [30] Kushwaha P. K., Pandey C. N., Kumar R., [Study on the Effect of Carbon Nanotubes on Plastic Composite Reinforced with Natural Fiber](#), *J. Indian Acad. Wood Sci.*, **11**: 82-86 (2014).
- [31] Lu Y., Khanal S., Ahmed S., Xu S., [Mechanical and Thermal Properties of Poly\(vinyl chloride\) Composites Filled with Carbon Microspheres Chemically Modified by a Biopolymer Coupling Agent](#), *Compos. Sci. Technol.*, **172**: 29-35 (2019).
- [32] Yu B., Xu X., [Conductive Properties and Mechanism of Polyvinyl Chloride Doped by a Multi-Walled Carbon Nanotube-Polypyrrole Nano-Complex Dopant](#), *RSC Advances*, **4**: 3966-3973 (2014).
- [33] Parmoor S., Sirousazar M., Kheiri F., Kokabi M., [Polyethylene/Clay/Graphite Nanocomposites as Potential Materials for Preparation of Reinforced Conductive Natural Gas Transfer Pipes](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCCE)*, **34(4)**: 69-78 (2015).
- [34] Rani P., Ahamed M. B., Deshmukh K., [Significantly Enhanced Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Montmorillonite Nanoclay and Copper Oxide Nanoparticles Based Polyvinylchloride Nanocomposites](#), *Polym. Test*, **91**: 106744 (2020).
- [35] Zhang Y., Sun T., Zhang D., Shi Z., Zhang X., Li C., Wang L., Song J., Lin Q., [Enhanced Photodegradability of PVC Plastics Film by Codoping Nano-graphite and TiO₂](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **181**: 109332 (2020).
- [36] Alotaibi M.D., Alshammari B.A., Saba N., Alotman O.Y., Sanjay M.R., Almutairi Z., Jawaid M., [Characterization of Natural Fiber Obtained from Different Parts of Date Palm Tree \(Phoenix dactylifera L.\)](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **135**: 69-76 (2019).
- [37] Boumediri H., Bezazi A., Del Pino G. G., Haddad A., Scarpa F., Dufresne A., [Extraction and Characterization of Vascular Bundle and Fiber Strand from Date Palm Rachis as Potential Bio-Reinforcement in Composite](#), *Carbohydr. Polym.*, **222**: 114997 (2019).
- [38] Dhakal, H., Bourmaud, A., Berzin, F., Almansour, F., Zhang, Z., Shah, D., Beaugrand, J., [Mechanical Properties of Leaf Sheath Date Palm Fiber Waste Biomass Reinforced Polycaprolactone \(PCL\) Biocomposites](#), *Ind. Crops Prod.*, **126**: 394-402 (2018).
- [39] Al-Dawery S-K, Abdul Majeed W-Sh., Al Riyami H-A., Al Sheidi H-A., Al Badi M., [An Experimental Investigation on Drag Reduction by a Combination of Polymer, Laurel Soap, and Palm Fiber Through Circulated Newtonian Liquid](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCCE)*, **41(6)**: 2036-2045 (2022).
- [40] Hammiche D., Boukerrou A., Djidjelli H., Corre Y.-M., Grohens Y., Pillin I., [Hydrothermal Ageing of Alfa Fiber Reinforced Polyvinylchloride Composites](#), *Constr. Build. Mater.*, **47**: 293-300 (2013).
- [41] James S. L., Robinson A. J., Arnold J. C., and Worsley D. A., [The Effects of Humidity on Photodegradation of Poly\(vinyl chloride\) and Polyethylene as Measured by the CO₂ Evolution Rate](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **98(2)**: 508-513 (2013).
- [42] Linda T., Muthupoongodi S., Sahaya Shajan X., Balakumar S., [Photocatalytic Degradation of Congo Red and Crystal Violet Dyes on Cellulose/PVC/ZnO Composites under UV Light Irradiation](#), *Mater. Today: Proc.*, **3**: 2035-2041 (2016).
- [43] Patil A. Y., Hrishikesh N. U., Basavaraj G. D., Chalageri G. R., Kodancha K. G., [Influence of Biodegradable Natural Fiber Embedded in Polymer Matrix](#), *Mater. Today: Proc.*, **5**: 7532-7540 (2018).
- [44] Quennehen P., Royaud I., Seytre G., Gain O., Rain P., Espilit T., François S., [Determination of the Aging Mechanism of Single Core Cables with PVC Insulation](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **119**: 96-104 (2015).
- [45] Torikai A., Tsuruta H., Fueki K., [Elementary Processes in the Photodegradation of Polyvinylchloride](#), *Polymer Photochemistry*, **2(3)**: 227-237 (1982).
- [46] Jeamtrakull S., Kositchaiyong A., Markpin T., Rosarpitak V., Sombatsompop N., [Effects of Wood Constituents and Content, and Glass Fiber Reinforcement on Wear Behavior of Wood/PVC Composites](#), *Compos. Part B. Eng.*, **43(7)**: 2721-2729 (2012).
- [47] Kharrat F., Khelif M., Hilliou L., Haboussi M., Covas J.A., Nouri H., Bradai, C., [Minimally Processed Date Palm \(Phoenix dactylifera L.\) Leaves as Natural Fillers and Processing Aids in Poly\(lactic acid\) Composites Designed for the Extrusion Film Blowing of Thin Packages](#), *Ind. Crops Prod.*, **154**: 112637 (2020).

- [48] Jian L., Dafei Z., Deren Z., [The Photo-Degradation of PVC: Part II—Structural Changes in PVC Chains](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **31(1)**: 1-7 (1991).
- [49] Grimes S.M., Lateef H., Jafari A. J., Mehta L., [Studies of the Effects of Copper, Copper \(II\) oxide and Copper \(II\) Chloride on the Thermal Degradation of Poly\(vinyl Chloride\)](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **91(12)**: 3274-3280 (2006).

Biomass Conversion and Biorefinery
https://doi.org/10.1007/s13399-023-04927-x

ORIGINAL ARTICLE



Extraction of pure cellulose from palm residues using alkaline treatment method and its performance in PVC polymer matrix composite

Abdesalam Boughezal^{1,2} · Omar Ben Mya^{1,3} · Touhami Lanez² · Chouaib Fethiza Tedjani^{1,3}

Received: 11 August 2023 / Revised: 17 September 2023 / Accepted: 18 September 2023
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

Abstract

Obtaining hybrid materials, such as composite materials, represents a contemporary research challenge as researchers strive to create new materials with advanced structural, optical, and thermal properties. Algeria is blessed with abundant date palms, which generate substantial cellulosic residues, contributing to environmental pollution when left untreated or burned. Hence, this study aims to streamline and enhance the alkaline treatment method, making it simpler, more cost-effective, and yielding higher results. Pure cellulose fibers were extracted from date palm tree leaves (*Phoenix dactylifera* L.) through a straightforward alkaline treatment process. Characterization involved X-ray diffraction, infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM) analysis. The findings indicate a prevalence of cellulose II after alkali treatment, with a crystallinity index (CrI) of 61.13% and an average fiber diameter of 5.1 μm . Composites comprising a 1:2 weight ratio of pure cellulose and PVC exhibit a notable 29% water absorption rate. Furthermore, these composites demonstrate a low thermal conductivity (λ) of 1.9 W/m K, making them effective insulators. They also display a high tensile stress value (σ) of 7.9 MPa. Notably, composites using treated cellulose exhibit a significantly increased stretch percentage (ϵ) of up to 60%.

Keywords *Phoenix dactylifera* L. cellulose · Alkali treatment method · Characterization · Composite

1 Introduction

Paper was invented in 123 BC by the Chinese, Tsai Lun, using the inner fibers of mulberry, hemp, and bamboo [1, 2] where the world knew the cellulosic origin of paper and many industrial materials used in public life such as textile, industrial silk, pharmaceutical fillers, food thickeners, emulsifiers, and stabilizers. Scientists also use it in liquid filtration and thin-layer chromatography. It is an insulating material in construction and an

electrical insulator. It is also used in the manufacture of household items such as coffee filters, sponges, adhesives, laxatives, and films. It is also an important source of fuel from which bio-butanol is manufactured [3–7]. Cellulose is a polysaccharide chemical compound that gives the plant a woody support. It is naturally a mixture of three substances: cellulose, hemicellulose, and lignin, in addition to wax, which is the source of the dark color of the wood [8]. All recent studies unanimously agreed that cellulose is not of technological importance unless it is processed to become pure and crystallized [9] in particular the technology of manufacturing composite materials, which has received great interest [10, 11]. Therefore, efforts were focused on finding the best and simplest process to obtain pure crystallized cellulose with the highest yield. The date palm (*Phoenix dactylifera* L.) is a tree with a very important cellulose content [12, 13]. It grows in abundance in desert areas and consists of (i) fibrous transverse roots not more than 1.25-cm thick; (ii) a trunk, which is a wooden cylindrical stem, up to 10–30-m high; (iii) leaves ranging in length between 3 and 6 m. The palm bears several leaves ranging from 30 to 150 leaves and produces 10 to 20 leaves, annually; and (vi) the fibrous sheath consists of white tissue called the mesenchyme [14, 15].

✉ Omar Ben Mya
omar-benmya@univ-eloued.dz

¹ Department of Process Engineering & Petrochemistry, Faculty of Technology, University of El Oued, POBOX 789, 39000 El Oued, Algeria

² Laboratory of Valorization and Technology of Saharan Resources (VTRS), Department of Chemistry, Faculty of Matter Sciences, University of El Oued, POBOX 789, 39000 El Oued, Algeria

³ The Research Unit for Renewable Energies Development in Arid Zones, University of El Oued, POBOX 789, 39000 El Oued, Algeria

Published online: 30 September 2023

Springer

In 2020, global date palm production reached an estimated 9.5 million metric tons, with leading producers including Egypt, Iran, Saudi Arabia, and Algeria. Algeria, with its abundant date palm resources, significantly contributes to this production. Date palm cultivation spans approximately 1.42 million hectares worldwide, generating substantial date palm residues, a topic of increasing interest. These residues, if not managed effectively, can contribute to environmental pollution when left untreated or burned. Consequently, there is a growing research focus on utilizing date palm residues to create sustainable materials and address environmental concerns. The Middle East and North Africa remain prominent consumers of dates, while significant exports reach international markets, including the USA and European nations. Various date palm varieties, such as Medjool, Deglet Noor, and Zahidi, offer diverse flavors, textures, and applications [16, 17].

Typically, following the harvest of cellulose-rich plant sources, a complex and resource-intensive processing regimen ensues, necessitating specific chemicals and materials that may not be readily accessible in all laboratory or market settings, particularly in economically disadvantaged regions. For this purpose, we propose in this research paper a set of modifications to the alkaline treatment method of cellulose fibers extracted from the remains of the date palm and we study their structural properties to determine the success of the method in obtaining pure cellulose and then apply this result in the preparation of composite by mixing it with polyvinyl chloride PVC and polystyrene PS polymers. The alkaline treatment extraction procedure offers several distinct advantages when compared to commonly used methods. Firstly, it is a simpler and more cost-effective approach, reducing the resource and financial burden typically associated with cellulose extraction. Additionally, this method yields a higher purity of cellulose, ensuring the obtained material meets stringent quality standards. Furthermore, the use of alkali treatment results in cellulose fibers with enhanced properties, such as improved water absorption and tensile strength, making it an attractive choice for various applications. Lastly, its sustainability and reduced environmental impact, particularly in regions with abundant date palm resources like Algeria, make it a compelling alternative to conventional extraction techniques.

Gapsari et al. conducted a study with the aim of exploring the potential of Timoho fiber (TF) as a reinforcement material for composites due to its high cellulose content. Their research focused on enhancing the performance of TF in composite fabrication by converting it into nanocellulose, which serves as a fundamental material for nanocomposites. Through a multi-stage extraction process that included dewaxing, mercerization, and delignification, they successfully transformed TF into nanocellulose. The obtained TF nanocellulose exhibited a density of 0.52 g/cm^3 and a crystallinity index of 88.47%. These results highlight the effectiveness of the nanocellulose extraction method and its potential for producing sustainable

cellulose bionanocomposite materials [18]. In a related study by Diharjo et al., the optimization of nanocellulose extraction from TF was pursued using response surface methodology (RSM). Their research aimed to determine the optimal parameters for the hydrolysis process to maximize nanocellulose yield. The combination of 37.5% H_2SO_4 at 45°C for 90 min produced the maximum nanocellulose yield of 84.95%. This optimized parameter set was further characterized using various analytical techniques, providing valuable insights for efficient nanocellulose production through hydrolysis [19]. These studies collectively contribute to advancing the utilization of cellulose-based materials in sustainable applications.

The originality and novelty of this work stem from its contemporary research challenge, the utilization of local resources, addressing environmental concerns, and the potential enhancements made to the alkaline treatment method. These aspects collectively contribute to the significance and innovation of the study in the field of materials science and sustainable resource utilization.

2 Method details

2.1 Overview

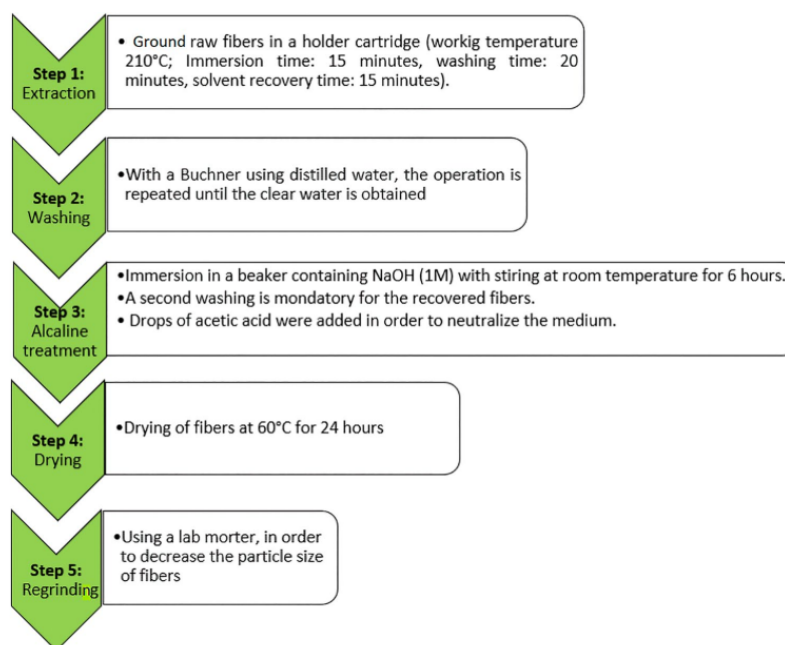
The cellulose fibers were obtained from date palm leaves collected in the Oued Souf region, southeastern Algeria. After drying in shade and cleaning (washing with water), the leaflets were shredded and ground. The powder is exposed to the sun to remove as much moisture as possible. To obtain pure cellulose free of wax, lignin, and hemicellulose, an alkaline treatment is required: The fiber powder is immersed in the toluene-ethanol solvent in a ratio of 2:1 at a temperature of 210°C for 15 min, and after filtering, it is washed with distilled water until the water becomes clear. The fibers were treated with alkaline (1M) sodium hydroxide solution with continuous stirring for 6 h at room temperature, then the mixture was washed, and filtered, and then the pure fibers dried (Fig. 1) [20].

2.2 Cellulose characterization

An amount of isolated cellulose in powder form that has not been ball-milled because ball milling reduces crystallinity index (CrI), as reported in the literature [21], was placed in slightly deep quartz holders to be the subject of structural study using a Malvern Panalytical X'pert Pro X-Ray diffractometer at room temperature by using the two parts Cu K_α average having a wavelength of 1.54 \AA and energy 8.04 keV , between 10 and $50^\circ 2\theta$ range in 0.05° steps for 3 s per step.

In the context of cellulose analysis, the Rietveld analysis involves fitting the experimental XRD pattern of the cellulose sample with a model that includes the crystal structure of cellulose II and other relevant parameters. By iteratively

Fig. 1 Schematic outline of the experimental cellulose isolation steps



adjusting these parameters, such as lattice parameters, atomic positions, thermal factors, and background contributions, the Rietveld refinement aims to minimize the difference between the observed and calculated XRD patterns, thus providing a quantitative measure of the crystallinity [22]. Additionally, Ling et al. [21] proposed using the MAUD software, which incorporates the Rietveld refinement, to calculate the percentage of cellulose I and cellulose II in cellulose samples. This approach involves refining the model parameters and employing a small crystal version of cellulose II to represent the amorphous component accurately. By using the MAUD output values for cellulose I and cellulose II, researchers can obtain more accurate and precise measurements of crystallinity. Therefore, the Rietveld analysis, coupled with software like MAUD, offers a robust and rigorous method for determining cellulose II crystallinity in research studies [23]. The technique allows for detailed characterization of cellulose samples, contributing to a better understanding of their structural properties.

The crystallite size can be calculated using the Scherrer equation, which relates the broadening of diffraction peaks in an X-ray pattern to the size of the crystalline domains. The Scherrer equation is given as [24]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where D represents the average crystallite size; K is the shape factor, typically taken as 0.9; λ is the X-ray wavelength used; β is the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peak; and θ is the Bragg angle.

To calculate the crystallite size using the Scherrer equation, you will need the FWHM of a diffraction peak and the corresponding Bragg angle. The FWHM can be determined by fitting the peak using appropriate peak analysis software or by measuring it directly from the XRD pattern. The Bragg angle is the angle at which the diffraction peak occurs and can be obtained from the XRD experimental setup. Substituting the values of K , λ , β , and θ into the Scherrer equation will yield the estimated crystallite size, D , which represents the average size of the crystalline domains contributing to the diffraction peak.

For FTIR analysis, a small amount of cellulose and KBr was mixed and ground into a fine powder using a mortar, then pressed to pellets using pellets press and hydraulic press, then, functional groups were obtained with a Thermo Scientific Nicolet Is5 FT-IR Spectrometer. The scanning range was 4000–400 cm^{-1} .

A sample of cellulose is attached to an aluminum stub 25 mm in diameter using conductive tape and covered with a thin layer of carbon since it is a non-conductive material to be the subject of SEM imaging using NeoScope™ Benchtop Scanning Electron Microscope with acceleration voltage of 15.0 kV.

3 Application in composite material conception

3.1 Preparation of composite samples

Four samples of the composite film were prepared (Table 1), whereby specific weights of each polymer material (polyvinylchloride PVC and polystyrene PS) were dissolved in 20 mL of cyclohexanone at room temperature under continuous stirring until a homogeneous solution was obtained, then 2 g of cellulose fibers of different natures was added to each sample [25]. Manual sieving is carried out to have a fiber of homogeneous size.

3.2 Composite characterization

A The absorption rate W can be identified through water absorption 24 h/equilibrium ASTM D570 standard method and is expressed as an increase in weight percent [26]:

$$\text{Percent Water Absorption} = \frac{\text{Wet weight} - \text{Dry weight}}{\text{Dry weight}} \times 100 \quad (2)$$

B The thermal conductivity λ test was performed using ASTM C177 standard method. The results are easily obtained from the following equation [27]:

$$\lambda = \frac{P}{Th \times (T_m - T_a)} \quad (3)$$

where λ is the thermal conductivity (w/mk), P represents power, Th is the sample thickness, T_m is the main heater's temperature, and T_a is the auxiliary heater's temperature.

C The ASTM D638 standard method was used to determine the tensile characteristics [28], where the tensile strength σ (MPa) is given by the following equation:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{A} \quad (4)$$

where F_{\max} is the maximum force that the specimen can withstand while stretched or pulled before breaking and A is its initial cross-section area.

Table 1 The composite films compositions

Samples	PVC weight (g)	PS weight (g)	Cellulose weight (g)	Cellulose nature
1	4	0	2	Crude cellulose
2	4	0	2	Pure cellulose
3	2	2	2	Crude cellulose
4	2	2	2	Pure cellulose

While the stretch percentage ϵ (%) can be calculated by the equation:

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (5)$$

where L_0 and L are the specimen's initial length and maximum final length, respectively.

4 Results and discussion

4.1 Cellulose characterization

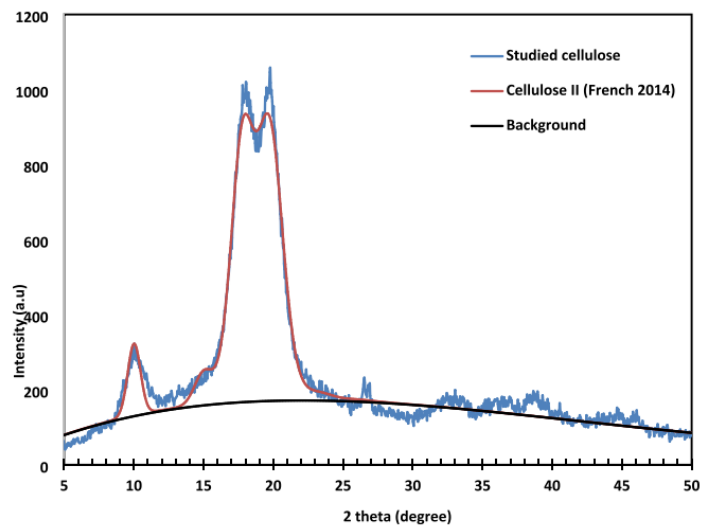
4.1.1 X-ray diffraction

In our XRD Rietveld analysis (Fig. 2), we carefully refined a series of variables in a specific order to achieve an optimal fit for the cellulose II pattern. We followed a systematic approach by refining the variables in the following sequence:

First, we refined the lattice parameters (a , b , c) to accurately represent the dimensions of the cellulose II unit cell. This step ensured a precise description of the crystal lattice structure. Next, we focused on refining the atomic positions within the cellulose II unit cell, allowing us to determine the exact locations of the atoms in the crystal structure. This information is crucial for a comprehensive understanding of the cellulose II arrangement. To account for the thermal vibrations of the atoms in the crystal structure, we refined the thermal factors, also known as atomic displacement parameters. This refinement step accounted for the dynamic behavior of the atoms, which is essential for an accurate characterization of cellulose II. In order to properly account for any amorphous contribution or instrumental artifacts present in the XRD pattern, we refined a background model. This refinement allowed us to separate the amorphous component from the cellulose II diffraction peaks, enhancing the accuracy of our analysis. Finally, we focused on refining the parameters related to crystallite size or microstrain within the cellulose II crystal lattice. This step aimed to capture the domain size and potential strain effects, providing insights into the structural characteristics of the cellulose II sample. Figure 2 shows four distinct peaks at $2\theta = 12.67^\circ$, 20.56° , 22.36° , and 35.26° corresponding to $(1, \bar{1}, 0)$, $(1, 1, 0)$, (020) , and $(0, 0, 4)$ respectively, and after Rietveld fitting using Maud free software comparing by cellulose morphs CIF file provided by French in [29] presents the crystalline form of cellulose II [22, 24, 29–31].

The isotropic crystallite size obtained after the initial refinement was determined to be 93.7 nm. This value represents the average size of the crystalline domains contributing to the observed XRD diffraction peak. The estimation of the crystallite size provides valuable information regarding the

Fig. 2 Rietveld refinement of isolated fiber XRD patterns



structural properties of the cellulose sample under investigation. It serves as an indicator of the dimension and arrangement of the crystalline regions within the cellulose material.

The Segal method [32] is a widely used method for determining the crystallinity index of cellulose samples, which is based on the measurement of the X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples. The method was originally developed for cellulose I samples [33]. It should be noted that the Segal method may not be directly applicable to cellulose II samples, as the XRD patterns of cellulose II are different from those of cellulose I. In particular, the peak positions and intensities of the diffraction peaks in the XRD patterns of cellulose II are different from those of cellulose I. Therefore, another approach has been applied using the XRD pattern (Fig. 3) after blank run was performed [21]:

$$CrI = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (6)$$

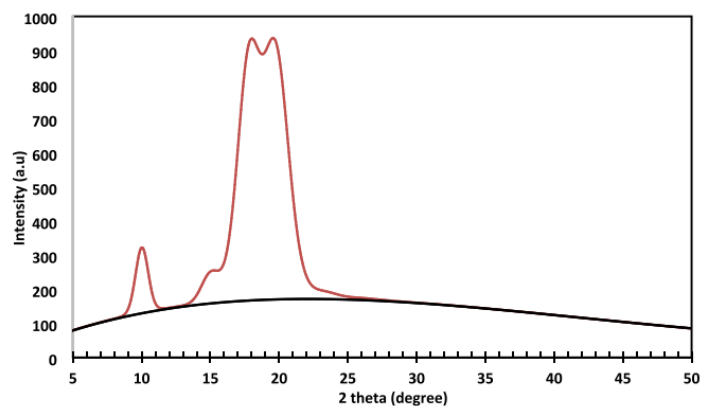
while A_c and A_a are areas under crystalline and amorphous diffraction patterns, respectively.

The crystallinity index (CrI) was estimated at 61.13%. It is a respectable percentage compared to the ratios of 47.7 and 50.0% correspond to coconut palm leaf sheath and sugarcane fibers, respectively [34, 35] and by a very simple alkaline treatment method.

4.1.2 FTIR spectroscopy

Through the spectra (Fig. 4), the most important band expressing the presence of cellulose can be observed at

Fig. 3 Crystallinity index using Ling et al. (21) approach



1029 cm^{-1} , expresses the vibration of the bond C–O–C of β -glycosidic linkages between glucose molecules in the cellulose, and an increase in band depth is observed after alkaline treatment indicates that the fibers have been well processed into pure cellulose. The band at 894 cm^{-1} corresponds to C–H rocking in cellulose fibers. The presence

of the band at 1733 cm^{-1} indicates the expansion vibration of carbonyl (C=O) bond, present in acetyl and ester of lignin and hemicellulose, the (-COO) bond vibration of hemicellulose acetyl group, and/or the CO bond of lignin aryl group are presented by the band at 1237 cm^{-1} . The absence of these two peaks in the spectrum of the extracted fibers indicates the removal of most of the lignin and hemicellulose during chemical treatments.

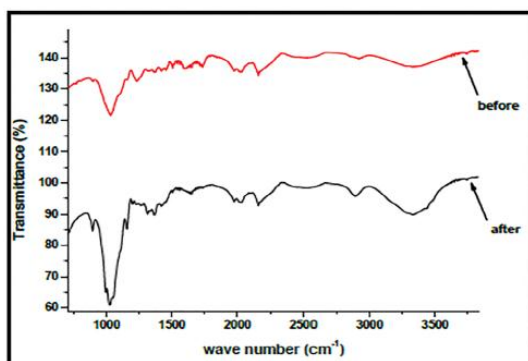


Fig. 4 The FTIR of cellulose fibers before and after alkaline treatment

4.1.3 SEM images

Through the SEM images (Fig. 5) before and after alkaline treatment, we note that its structure has become in the form of single microscopic fibers, sound and regular, which confirms the occurrence of the isolation of micro-fibers from the total lignocellulose materials without destroying them, as we note the absence of irregular parts that covered the cellulose fibers in the raw sample, non-cellulose materials in general, lignin and hemicellulose in particular.

By calculating the average diameter of the cellulose fibers using the *Image J 1.53e* software, we find that it is 5.1 μm . This value is better than sisal fibers which have an average diameter of not less than 12.8 μm or 10 μm for coconut palm and wheat straw, after alkali treatment [36, 37].

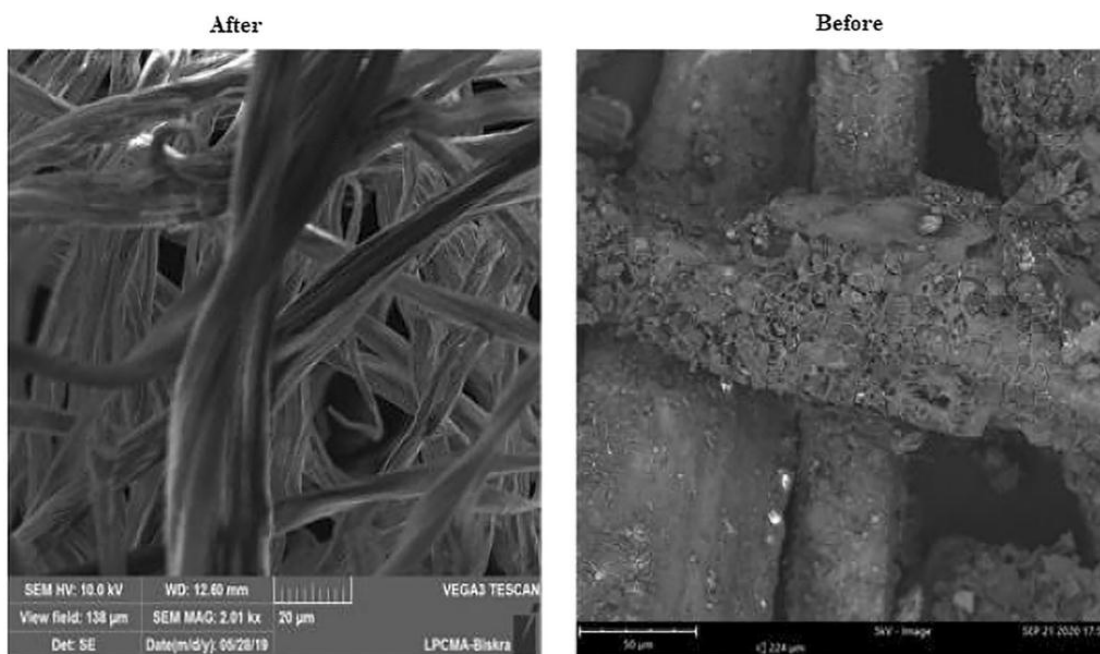


Fig. 5 Scanning electron microscopy (SEM) analysis of cellulose fibers: comparative examination before (scale 10 μm) and after (scale 20 μm) alkaline treatment

4.2 Composite characterization

Figure 6 shows the variation in the weight of composite films as a function of the evaporation time of the solvent at room temperature. A rapid decrease in weight is observed during the first 24 h indicating evaporation of the solvent. This decrease differs from one sample to another, which can be explained by the difference between composite film matrix/charge ratios. For sample 4, there was an incompatibility between the PVC/PS matrix and pure cellulose; therefore, reduction of its hydrophilic causes the solvent to escape easily and quickly from the texture of the composite [38].

4.2.1 FTIR spectroscopy

The FTIR analysis of different samples is presented by the absorption spectra in Fig. 7. The CCl and CH₂ absorption bands (asymmetric stretching) as well as the phenyl group (overtones) around 750 cm⁻¹, 2900 cm⁻¹, and 1700 to 2000 cm⁻¹ respectively [39]. This is in agreement with the results of the weight change during solvent evaporation.

4.2.2 The water absorption rate W and the thermal conductivity λ

It is observed that (Fig. 8a), in porous materials such as crude cellulose, liquid water can be held by surface tension forces in the capillary spaces between fibers or in cracks on the fiber surface, and the absorption rate is decreased by alkaline treatment. At 40 °C, the chains in the amorphous phase exhibit certain mobility (flexibility), thus, freeing more space (void) for the water molecule [40].

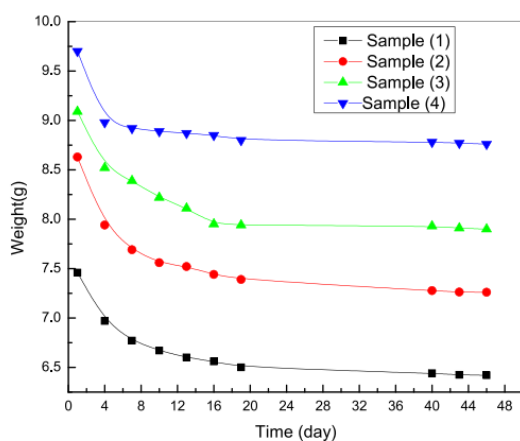


Fig. 6 The composite weight variation as a function of the solvent evaporation time

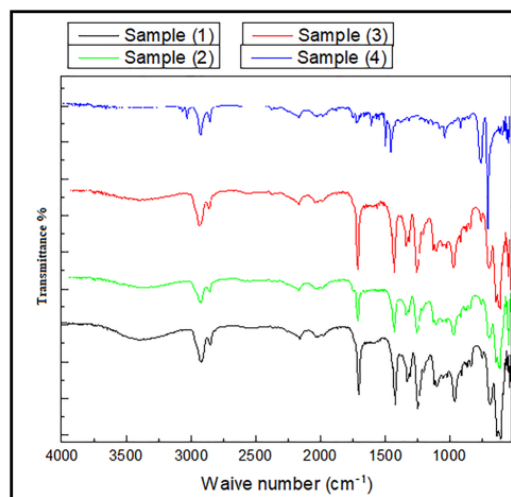


Fig. 7 FTIR of composite samples

The composites with pure cellulose have lower thermal conductivity and therefore better thermal insulation (Fig. 8b). This is because alkaline treatment improves the interfacial adhesion between the matrix and the charge [41].

4.2.3 The mechanical characterization

It follows that pure cellulose increases tensile strength, unlike crude cellulose [42]. This is because the alkali treatment improves the cohesion of matrix/pure cellulose (Fig. 9A). Composites 1 and 3 have a higher stretch percentage (up to 60%) indicating a flexible character (Fig. 9B). This can be attributed to the poor adhesion between the PVC and The PS chains, on the one hand, and between the polymer and the cellulose chains, on the other hand.

5 Conclusion

Modified alkali treatment offers a promising approach for the extraction of pure cellulose from date palm tree fibers. This method enhances the purity of cellulose obtained from these fibers, making it suitable for various applications. When incorporated into a PVC polymer matrix composite, pure cellulose exhibits some remarkable properties. Notably, it demonstrates higher water absorption and greater tensile strength in comparison to crude cellulose, all while maintaining an acceptable level of thermal conductivity. This suggests that pure cellulose can be effectively used either on its own or when blended with polystyrene within a PVC matrix. However, it is worth noting that using pure cellulose

Fig. 8 **a** Absorption rate at room temperature and 40 °C and **b** the composite's thermal conductivity

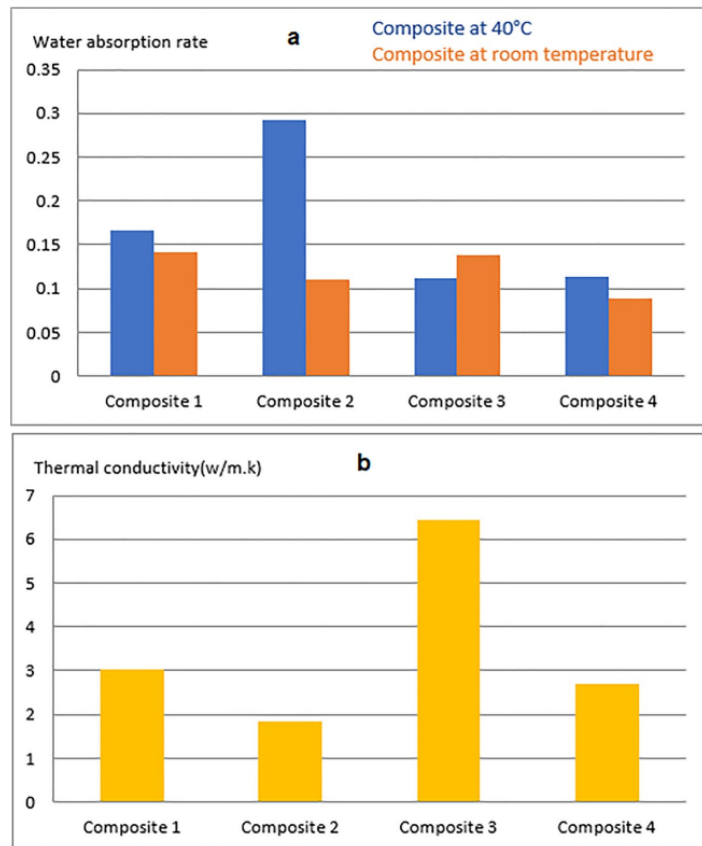
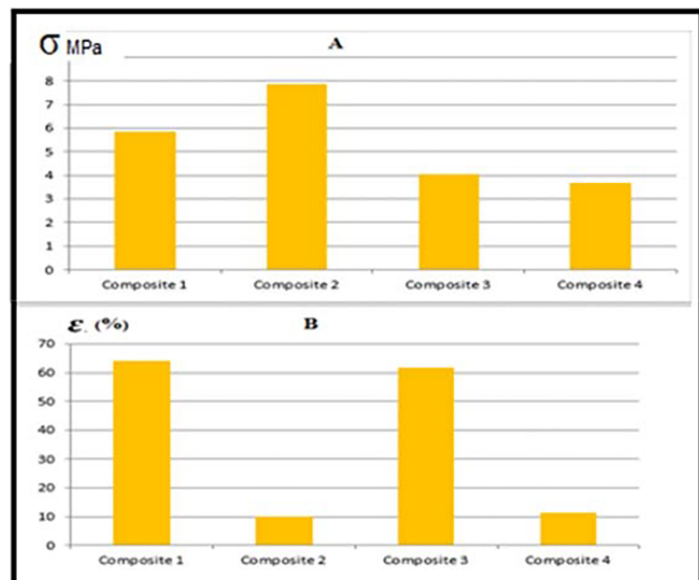


Fig. 9 **A** The tensile strength σ and **B** the stretch percentage ϵ



in PVC composites does result in a lower elongation percentage when compared to crude cellulose. The material has potential applications in composites, insulation, packaging, biocomposites, environmental solutions, and medical fields, among others, depending on its specific properties and performance requirements in each application.

Acknowledgements The authors of this article would like to thank everyone who contributed to the completion of this work, especially the Algerian General Directorate of Scientific Research & Technologic Development (DGRSDT).

Author contribution A. Boughzel is a Ph.D. student, working on this topic. T. Lanez is his supervisor. C. Fethiza Tedjani Ph.D. in chemistry worked on cellulose isolation. O. Ben Mya is the main manuscript author.

Data availability Data and materials are available.

Declarations

Ethics approval and consent to participate Not applicable.

Consent for publication Not applicable.

Competing interests The authors declare no competing interests.

References

- Beadle C, Stevens HP (1908) 11th Meeting:-“ Hand made papers of different periods.” *RSA J* 57:292
- Tsien T-H (1973) Raw materials for old papermaking in China. *J Am Orient Soc.* 510–519
- Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A (2005) Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew Chem Int Ed* 44(22):3358–3393
- Mettler MS, Mushrif SH, Paulsen AD, Javadekar AD, Vlachos DG, Dauenhauer PJ (2012) Revealing pyrolysis chemistry for biofuels production: conversion of cellulose to furans and small oxygenates. *Energy Environ Sci* 5(1):5414–5424
- Murniece I, Karklina D, Galoburda R, Santare D, Skrabule I, Costa HS (2011) Nutritional composition of freshly harvested and stored Latvian potato (*Solanum tuberosum* L.) varieties depending on traditional cooking methods. *J Food Compos Anal* 24(4–5):699–710
- Nishiyama Y, Langan P, Chanzy H (2002) Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *J Am Chem Soc* 124(31):9074–9082
- Stenius P, Gullichsen J, Paulapuro H (2000) Papermaking science and technology, book 3. Forest products chemistry, Fapet Oy
- Lavanya D, Kulkarni P, Dixit M, Raavi PK, Krishna LNV (2011) Sources of cellulose and their applications—a review. *Int J Drug Formulation Res* 2(6):19–38
- Battista OA (1950) Hydrolysis and crystallization of cellulose. *Ind Eng Chem* 42(3):502–507
- Song Y, Tashiro K, Xu D, Liu J, Bin Y (2013) Crystallization behavior of poly (lactic acid)/microfibrillated cellulose composite. *Polymer* 54(13):3417–3425
- Suryanegara L, Nakagaito AN, Yano H (2009) The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Compos Sci Technol* 69(7–8):1187–1192
- Alotaibi MD et al (2019) Characterization of natural fiber obtained from different parts of date palm tree (*Phoenix dactylifera* L.). *Int J Biol Macromol* 135:69–76
- Elseify LA, Midani M, Hassanin AH, Hamouda T, Khiari R (2020) Long textile fibres from the midrib of date palm: physicochemical, morphological, and mechanical properties. *Ind Crops Prod* 151:112466
- Al-Khayri JM (2018) Somatic embryogenesis of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) from shoot tip explants. *Step Wise Protocol Somat Embryogenesis Important Woody Plants II*:231–244
- Tedjani CF, Mya OB, Rebiai A (2020) Isolation and characterization of cellulose from date palm tree spathe sheath. *Sustain Chem Pharm* 17:100307
- Fernández-López J, Viuda-Martos M, Sayas-Barberá E, Navarro-Rodríguez de Vera C, Pérez-Álvarez JÁ (2022) Biological, nutritive, functional and healthy potential of date palm fruit (*Phoenix dactylifera* L.): current research and future prospects. *Agronomy* 12(4):876
- Ansari M, Harding S (2022) Management of date palm pests: lack of commercial input. *Outlooks Pest Manag* 33(1):5–7
- Gapsari F, Andoko A, Diharjo K, Sanjay M, Siengchin S (2022) The effectiveness of isolation and characterization nanocellulose from Timoho fiber for sustainable materials. *Biomass Convers Biorefinery* 1–11
- Diharjo K, Gapsari F, Andoko A, Septiari R, Rangappa S. M, Siengchin S (2023) Optimization of nano cellulose extraction from timoho fiber using response surface methodology (RSM). *Biomass Convers Biorefinery* 1–11
- Fethiza Tedjani C, Ben Mya O, Rebiai A, Khachkhouche A, Dehbi A, Méchara NE (2019) Crude oil sensing using carbon nano structures synthesized from *Phoenix dactylifera* L. cellulose. *Sci Rep* 9(1):17806
- Ling Z et al (2019) Effects of ball milling on the structure of cotton cellulose. *Cellulose* 26:305–328
- Langan P, Nishiyama Y, Chanzy H (2001) X-ray structure of mercerized cellulose II at 1 Å resolution. *Biomacromol* 2(2):410–416
- French AD (2020) Increment in evolution of cellulose crystallinity analysis. *Cellulose* 27(10):5445–5448
- French AD, Santiago Cintrón M (2013) Cellulose polymorphism, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. *Cellulose* 20:583–588
- Luan J, Wang S, Hu Z, Zhang L (2012) Synthesis techniques, properties and applications of polymer nanocomposites. *Curr Org Synth* 9(1):114–136
- Venkateshwaran N, ElayaPerumal A, Alavudeen A, Thiruchitrambalam M (2011) Mechanical and water absorption behaviour of banana/sisal reinforced hybrid composites. *Mater Des* 32(7):4017–4021
- Gandage AS, Rao VV, Sivakumar M, Vasana V, Venu M, Yaswanth A (2013) Effect of perlite on thermal conductivity of self compacting concrete. *Procedia Soc Behav Sci* 104:188–197
- Laureto JJ, Pearce JM (2018) Anisotropic mechanical property variance between ASTM D638–14 type i and type iv fused filament fabricated specimens. *Polym Testing* 68:294–301
- French AD (2014) Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* 21(2):885–896
- Isogai A, Usuda M (1990) Crystallinity indexes of cellulosic materials. *Sen'i Gakkaishi* 46(8):324–329
- Yao W, Weng Y, Catchmark JM (2020) Improved cellulose X-ray diffraction analysis using Fourier series modeling. *Cellulose* 27:5563–5579
- Segal L, Creely J, Martin A, Conrad C (1952) Opportunity for new developments in all phases of textile manufacturing. Literature cited an empirical method for estimating the degree of

- crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Appar Manuf* 43:15
33. French AD (2022) How crystalline is my cellulose specimen? Probing the limits of X-ray diffraction. *BioResources* 17(4)
 34. Jonjankiat S, Wittaya T, Sridach W (2011) Improvement of poly (vinyl alcohol) adhesives with cellulose microfibre from sugarcane bagasse
 35. Nuruddin M et al (2011) Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural wastes in an integrated biorefinery initiative. *Biomaterials* 3:5–6
 36. Alemdar A, Sain M (2008) Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—wheat straw and soy hulls. *Biores Technol* 99(6):1664–1671
 37. Morán J, Alvarez VA, Cyrus VP, Vázquez A (2008) Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* 15:149–159
 38. Fugolin AP, Costa AR, Kono E, Quirk E, Ferracane JL, Pfeifer CS (2020) Influence of the organic matrix composition on the polymerization behavior and bulk properties of resin composites containing thiourethane-functionalized fillers. *Eur Polymer J* 130:109664
 39. Schwanninger M, Rodrigues J, Pereira H, Hinterstoisser B (2004) Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vib Spectrosc* 36(1):23–40
 40. Bao L-R, Yee AF (2002) Effect of temperature on moisture absorption in a bismaleimide resin and its carbon fiber composites. *Polymer* 43(14):3987–3997
 41. Achour A, Ghomari F, Belayachi N (2017) Properties of cementitious mortars reinforced with natural fibers. *J Adhes Sci Technol* 31(17):1938–1962
 42. Jakob M et al (2022) The strength and stiffness of oriented wood and cellulose-fibre materials: a review. *Prog Mater Sci* 125:100916
- Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.
- Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.