



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : chimie des matériaux
Réf. : ...

Présenté et soutenu par :
GRIRA ZINEB et GRICHI AMIRA
Le : 22/06/2022

Elaboration et caractérisation des composites à matrice polyéthylène renforcés par des fibres de noix

Jury :

Mr	Melkemi Nadjib	Pr	Université de Biskra	Président
Melle	Boussehel Hamida	MCA	Université de Biskra	Reportrice
Mr	Benakcha Rachid	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021-2022

REMERCIEMENTS

Nous remercions avant tout le Bon Dieu de nous avoir donné le savoir et la faculté de pouvoir pour suivre nos études.

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères à notre promotrice Dr. BOUSSEHEL Hamida qui nous a permis de bénéficier de la qualité de son encadrement, les conseils qu'elle nous a prodigués, la patience et la confiance qu'elle nous a témoignée.

Nos vifs remerciements vont au Pr Melkemi Nadjib d'avoir accepté la présidence du jury, nous tenons compte à exprimer toute nos reconnaissances à Mr Benakcha Rachid qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail, leur regards critiques ne sauront que rehausser le niveau de notre savoir-faire.

Nous exprimons nos sincères gratitude et remerciements au Dr. GUERIRA Belhi, chef de département de génie mécanique à la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Biskra, pour sa disponibilité et ces précieuses aides pour l'élaboration et la caractérisation de nos composites élaborées.

Nous exprimons bien entendu nos remerciements les plus sincères pour tout l'ensemble du personnels de l'Enterprise Nationale des Industries des Câbles Biskra (ENICAB) pour leurs accueil et leurs aide, notamment que l'élaboration d'une partie de notre étude expérimentale et certaines caractérisations des composites ont été réalisées au niveau de l'entreprise, ENICAB.

Nous tenons à remercier aussi tous les membres du laboratoire de chimie de l'université de Biskra pour leurs disponibilités et leurs précieuses aide, ainsi quel ensemble du personnel du département des Sciences de la Matière de l'Université Mohamed Kfider Biskrapour la formation fournie durant les 5 années passées.

Dédicace

J'adresse mon vif remerciement à :

Dieu d'abord, puis moi-même pour ma patience, ma diligence et ma maîtrise.

Chers parents Le sens de ma vie et tout ce que possède mon père TOUFIK et ma mère ALOUI MADJDA.

Mes frères et la force dans la vie KHALED et KARIM et ma princesse RAHMA.

Mes binômes et mes copines GRICHI AMIRA, REBHI INES et SERARE KAOUTHAR.

Toute ma famille GRIRA et ALOUI et tous mes amis et collègues.

2005-2022

GRIRA ZINEB



Dédicace

A ma Chère Mère Djamila, A mon Père Fouzi, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mes chers oncles et ma grande mère pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A mes chers frères et ma sœur akram, Youssef, Salsabil pour leur appui et leur encouragement,

A tous les gens m'aiment Bouthaina, Omnia, Abdelhak, Selma, Samah, Kaouthar et Ines

A ma copine GRIRA ZINEB

A toute ma famille et tous mes amis et collègues.

Merci d'être toujours là pour moi.

GRICHI AMIRA



SOMMAIRE

Liste des Tableaux.....	I
Liste des Figures.....	II
Liste des abréviations.....	IV

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale.....	1
Référence	3

CHAPITRE I : GENERALITES ET SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. NOTIONS SUR LES MATERIAUX COMPOSITES	5
I.1.1. Définition	5
I.1.2. Différents types de composites	6
I.1.2.1. Les Composites à Matrice Céramique (CMC)	6
I.1.2.2. Les composites à matrices métalliques (CMM).....	6
I.1.2.3. Les Composites à matrice organique (CMO)	6
I.1.3. Constituants des matériaux composites	7
I.1.3.1. Matrice	7
I.1.3.1.a. Différentes nature de la matrice	8
I.1.3.1.a.1. Matrice organique polymère	8
I.1.3.2. Additifs	10
I.1.3.3. Renforts	11
I.1.4. Avantages et inconvénients des matériaux composites	12
I.2. LES FIBRES NATURELLES	13
I.2.1. Classification des fibres végétales	13
I.2.2. La composition chimique des fibres végétales	14
I.2.2.a. Cellulose	14
I.2.2.b. Hémicellulose	15
I.2.2.c. Lignines	16
I.2.3. Processus d'extraction des fibres	16
I.2.4. Les avantages et inconvénients des fibres végétales	17
I.3. LE POLYETHYLENE	17
I.3.1. Applications du polyéthylène	18

II.1.4. Anhydride acétique	40
II.1.5. Acide acétique	41
II.1.6. Acide sulfurique	41
II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	41
II.2.1. Préparation de fibre de noix	41
II.2.2. Modification chimique des farines de noix	42
II.2.2.1. La 1er traitement (alcalin « mercerisation ») : Modification chimique des farines de noix par la soude NaOH	42
II.2.2.2. La 2eme traitement (Acétylation) : Modification chimique des farines de noix par Anhydride acétique	42
II.3. ELABORATION DES COMPOSITES PE/ FIBRES DE NOIX	43
II.3.1. Préparation des composites	43
II.3.2. Extrusion	44
II.3.3. Moulage des composites	45
II.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	46
II.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	46
II.4.2. Test de Dureté Shore D	47
II.4.3. Essai de traction	47
II.4.4. Test d'absorption d'eau	48
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	
III.1. CARACTERISATION DE LA FARINE D'ECORCES DE NOIX	51
III.1.1. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier FTIR.....	51
III.2. CARACTERISATION DES COMPOSITE ELABORES	55
III.2.1. Caractérisation mécanique	55
III.2.1.a. Evolution de la contrainte à la traction	55
III.2.1.b. Evolution de la déformation à la rupture	57
III.2.1.c. Evolution de module d'Young	58
III.2. 2. Test de la dureté Shore D	59
III.2.3 Taux d'absorption d'eau	60
Référence	63
CONCLUSION GENERALE	
Conclusion générale	67

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Type de composite.....	7
Tableau I.2 : Caractéristiques des résines thermodurcissables.....	9
Tableau I.3 : Caractéristique de thermoplastique.....	9
Tableau I.4 : Principales propriétés des différents types de PE.....	20
Tableau I.5 : Propriétés mécanique et thermique du PELBD.....	21
Tableau I.6 : Composition Minéral (mg/kg dry mass) de coques de noix.....	23
Tableau I.7 : Composition chimique sommative (% de la masse sèche totale), composition polysaccharidique (% de la masse sèche totale) de coques de noix.....	23
Tableau II.1 : Caractéristiques de polyéthylène PE-LBD.....	39
Tableau II.2 : Caractéristiques de l'hydroxyde de sodium.....	40
Tableau II.3 : Les caractéristiques de L'acide chlorhydrique.....	40
Tableau II.4 : Les caractéristiques de L'anhydride acétique.....	40
Tableau II.5 : Les caractéristiques de L'acide chlorhydrique.....	41
Tableau II.6 : Les caractéristiques de L'acide chlorhydrique.....	41
Tableau II.7 : Composition des différentes formulations.....	44
Tableau III.1 : l'indice d'ordre latéral (LOI), l'indice total de cristallinité (TIC) et l'intensité des liaisons hydrogène (HBI) de la farine d'écorces de noix non traitée et traitée.....	54

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Constituants d'un matériau composite.....	5
Figure I.2 : Différentes familles de matrice.....	8
Figure I.3 : Classification des Renforts.....	12
Figure I.4 : Exemples de quelques fibres végétales.....	14
Figure I.5 : Représentation schématique d'une fibre végétale.....	14
Figure I.6 : Structure chimique de la cellulose.....	15
Figure I.7 : Structure chimique de l'hémicellulose.....	15
Figure I.8 : Structure de la lignine.....	16
Figure I.9 : Techniques d'extraction des fibres végétales.....	16
Figure I.10 : La formule chimique du polyéthylène.....	18
Figure I.11 : Les différentes architectures des PE.....	19
Figure I.12 : Echelle de variation de la cristallinité et de la densité du PE.....	20
Figure I.13 : Différentes parties du fruit de noix : noyau, peau, coquille, et la coquille verte.....	22
Figure I.14 : Composition chimique des croûtes de noix.....	23
Figure I.15 : Traitement des fibres par une solution de soude.....	26
Figure I.16 : Traitement des fibres par une solution de soude.....	27
Figure I.17 : Acétylation avec un catalyseur acide.....	28
Figure I.18 : Acétylation sans catalyseur acide.....	29
Figure I.19 : Mode d'action d'un isocyanate sur la cellulose.....	29
Figure I.20 : Réaction d'estérification entre l'anhydride maléique et les fibres cellulosiques.....	30
Figure I.21 : Montre la modification chimique des fibres cellulosiques par l'acide acrylique.....	31
Figure II.1 : Polyéthylène linéaire à basse densité PE-LBD.....	40
Figure II.2 : Les coques de noix avant et après le broyage avec le pilon.....	42
Figure II.3 : Le traitement de soude.....	42
Figure II.4 : Le traitement d'acétylation.....	43
Figure II.5 : Extrudeuse de type PolyLab OC.....	44
Figure II.6 : Granulés des composites de PE et les farines de noix après l'extrusion.....	45

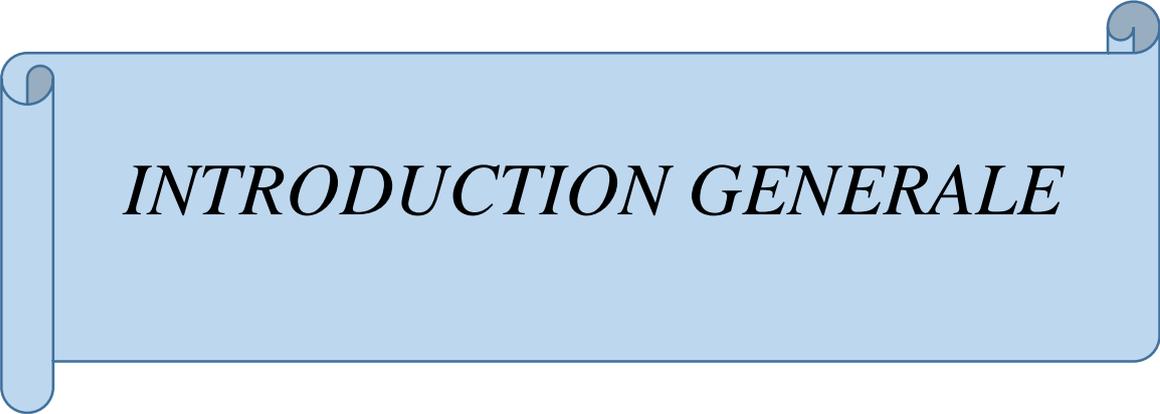
Figure II.7: Presse "SWHWABENTHAN POLYSTAT 300S"	45
Figure II.8 : Les images des plaques avant et après passage à la presse.....	46
Figure II.9 : Le découpage des plaques sous forme d'haltères par la découpeuse.....	46
Figure II.10 : Spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S.....	47
Figure II.11 : Duromètre HPE Zwick-Roell.....	47
Figure II.12 : Machine de traction type INSTRON modèle 5969.....	48
Figure II.13 : Test d'absorption d'eau pour les composites PELBD/ Fibres de noix.....	49
Figure III.1 : Spectres IRTF de la farine d'écorces de noix traitées et non traitées.....	51
Figure III.2 : Spectres IRTF de la farine d'écorces de noix traitées et non traitées dans l'intervalle de 1250 cm^{-1} à 1850 cm^{-1}	53
Figure III.3 : mécanisme de réaction possible de la farine de coquilles de noix avec (a) NaOH et (b) acétylation.....	55
Figure III.4 : Evolution de la contrainte à la rupture des composites en fonction du taux de la charge traitée et non traitée.....	56
Figure III.5 : Evolution de la déformation à la rupture des composites en fonction du taux de la charge traitée et non traitée.....	57
Figure III.6 : Evolution de module d'Young des composites en fonction du taux de la charge traitée et non traitée.....	58
Figure III.7 : Evolution de la dureté Shore des composites en fonction du taux de la charge traitée et non traitée.....	59
Figure III.8 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PE/FNT en fonction du temps.....	60
Figure III.9 : Evolution du taux d'absorption d'eau de polyéthylène et de ces composites traités et non traités avec 15% de charge en fonction du temps..	61
Figure III.10 : Evolution du taux d'absorption d'eau de polyéthylène et de ces composites traités et non traités avec 30% de charge en fonction du temps.....	62

LISTE DES ABREVIATIONS

MC	Matériaux Composites
CMO	Composites à matrice organiques
CMC	Composites à matrice céramiques
CMM	Composites à matrice métalliques
TD	Polymères thermodurcissables
TP	Polymèrèthermoplastique
PE	Polyéthylène
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
WPC	Composite polymère /fibre de bois.
PVC	Polychlorure de vinyle
LDPE	Polyéthylène basse densité
HDPE	Polyéthylène haute densité
LLDPE	Polyéthylène linéaire basse densité
PEUHPM	Polyéthylène à masse molaire très élevée
PER	Polyéthylène réticulé
PERHD	Polyéthylène réticulé à haute densité
EPR	Ethylènepropylène rubber
FTIR	Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier
E	Allongement à Rupture
Σ	Contrainte à la Rupture
T_g	Température de transition vitreuse

LISTE DES ABREVIATIONS

PE/FNT	Formulation du PE chargées avec les farines de noix non traite
PE/FTA	Formulation du PE chargées avec les farines de noix traitées par NaOH
PE/FTAc	Formulation du PE chargées avec les farines de noix traitées par l'acide acétique
MEB	Microscopie électronique à balayage
ASTM	Société américaine analyses des matériaux
DS	Degré de substitution
LOI	Indice d'ordre latéral
TIC	Indice total de cristallinité
HBI	Intensité des liaisons hydrogène



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères sont disponibles dans notre vie quotidienne en abondance..., d'où l'homme a l'exploité dans sa vie, et sont impliqués dans de nombreux secteurs : aéronautique, automobile,... etc [1].

Face aux contraintes économiques et environnementales les plus difficiles, la recherche s'est concentrée sur les fibres naturelles destinés à l'utilisation comme renforts dans les matériaux composites au cours des dernières années [2]. Les composites sont développés de manière significative par l'utilisation de ces renforts végétaux, parmi les avantages de ces fibres réside surtout dans leurs bonnes propriétés spécifiques: biodégradabilité, régénérabilité, faible densité et coût. La recherche sur ce sujet est ainsi devenue très dynamique ces dernières années, et un certain nombre de produits ont commencé à apparaître sur le marché (biais, palettes, fenêtres, etc.) [3].

Généralement, l'interface fibre/polymère est le point stratégique des activités de recherche sur les matériaux composites renforcées par les fibres naturelles. Ces fibres ont de nature hydrophile, car elles sont dérivées de cellulose qui contient des groupes hydroxyles hautement polarisés. Cela compte un défi majeur dans leurs utilisations [4].

Afin de réduire ces problèmes et d'établir un bon lien entre la fibre et la matrice de polymère, divers traitements appropriés ont été proposés comme les traitements plasma [5], alcalins [6], greffage par copolymérisation [7], le traitement avec des silanes [8], ou avec d'autres produits chimiques [9] ce qui entraîne une amélioration de l'adhérence, la dispersion et de stabilité thermique ce qui conduit à la améliorer la qualité des composites [10].

Avec la diversité des charges végétales disponibles au niveau du territoire algérienne, notre travail se concentrera sur l'intégration des fibres de coquilles de noix dans une matrice à base de polyéthylène afin d'élaborer des composites. Pour une étude détaillée et approfondie, ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

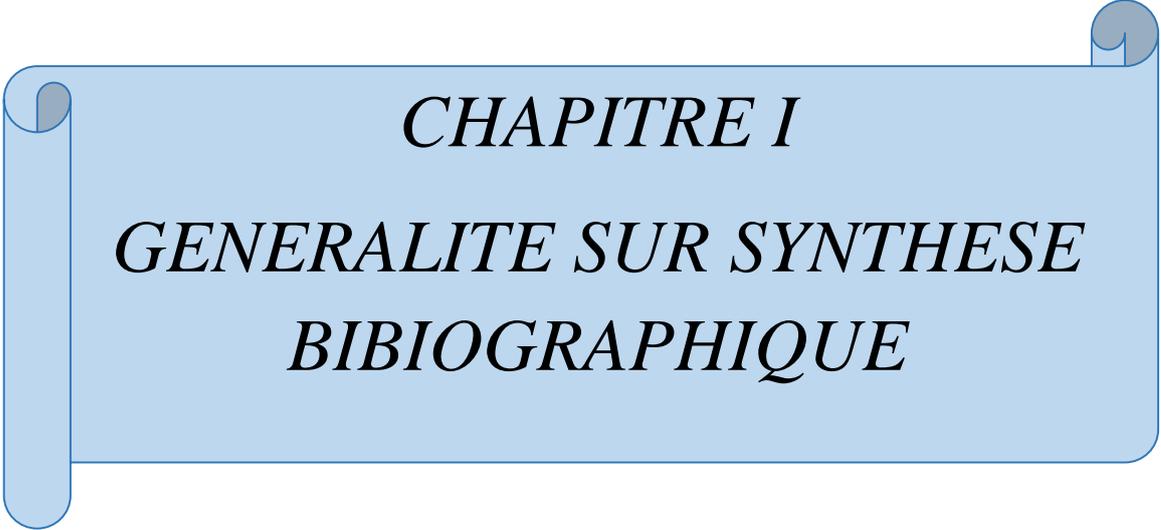
- Le chapitre I ; sera consacré aux généralités et aux concepts théoriques concernant les matériaux composites.

- Le chapitre II ; est la partie expérimentale qui présente les matériaux utilisés, un protocole expérimental pour la modification chimique de la charge et les processus de mise en œuvre pour l'élaboration des composites à base de polyéthylène / farine de coquilles de noix. En plus les différentes techniques utilisées dans la caractérisation de ces matériaux.
- Le dernier chapitre sera consacré à la présentation et discussion de nos résultats obtenus.

Enfin, la conclusion générale résume les résultats de base obtenus au cours de cette étude.

Référence

- [1] I, SLAMA, provenant de la valorisation des résidus des panneaux –étude des possibilités de recyclage, thèse de doctorat, université Québec, 2009.
- [2] P .R.L, LIMA, R.J, SANTOS, S. R, FERREIRA, R. D. T, FILHO, Characterization and treatment of sisal fiber residues for cement-based composite application, *Eng Agríc Jaboticabal*, 34; 812-825, 2014.
- [3] K, ALMI, Développement et caractérisation de matériaux à base du bois de palmier dattier adaptés aux applications de développement durable en Algérie, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2018.
- [4] S, AMROUNE, Caractérisations mécaniques et étude de l'endommagement des matériaux composites renforcés par des fibres de palmier, Thèse de doctorat, Université de Guelma, 2016.
- [5] Z. N, AZWA, B. F, YOUSIF, A. C, MANALO, W, KARUNASENA, A review on the degradability of polymeric composites base on natural fibres, *Materials and Design*, 47, 424-442, 2013.
- [6] J, BLEDZKI, Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibre, *Composites Science and Technology*, 59, 1303-1309, 1999.
- [7] A, ZIZUMBO, A.LICEA-CLAVERÍE, E.LUGO-MEDINA, E.GARCÍA-HERNÁNDEZ, D, MADRIGAL, R, ZITZUMBO, Polystyrene Composites Prepared with Polystyrene Grafted-fibers of Sugarcane Bagasse as Reinforcing Material, *J. Mex. Chem. Soc*, 55, 33-41, 2011.
- [8] Y, XIE, C.A.S, HILL, Z.XIAO, H, MILITZ, C, MAI, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Composites*, 41, 806-819, 2010.
- [9] F.G, TORRES, M.L, CUBILLAS, Study of the interfacial properties of natural fiber reinforced polyethylene, *Polymer Testing*, 24, 694–698, 2005.
- [10] M, RAGOUBI, Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne, thèse de doctorat, Université de Nancy en France, 2010.



CHAPITRE I
GENERALITE SUR SYNTHESE
BIBIOGRAPHIQUE

Chapitre I

GENERALITES ET SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. NOTIONS SUR LES MATERIAUX COMPOSITES

I.1.1. Définition

Matériaux composites est une Combinaison de deux ou plusieurs substances différentes sur une échelle combinatoire, dont chacune est hétérogène et inoffensive, permettant l'acquisition d'une substance dont les biens dépassent ceux de chacune. Cette association vise à produire un matériau et une performance globale supérieure aux composants pris séparément. Les structures consistent généralement en une matrice et d'un renfort [1,2]. Le renforcement apporte au composé sa haute performance mécanique, tout en L'importance de la matrice est le transfert des forces mécaniques externes au renforcement. L'art de l'ingénieur est de mettre un matériau dans la bonne forme et au bon endroit [3].

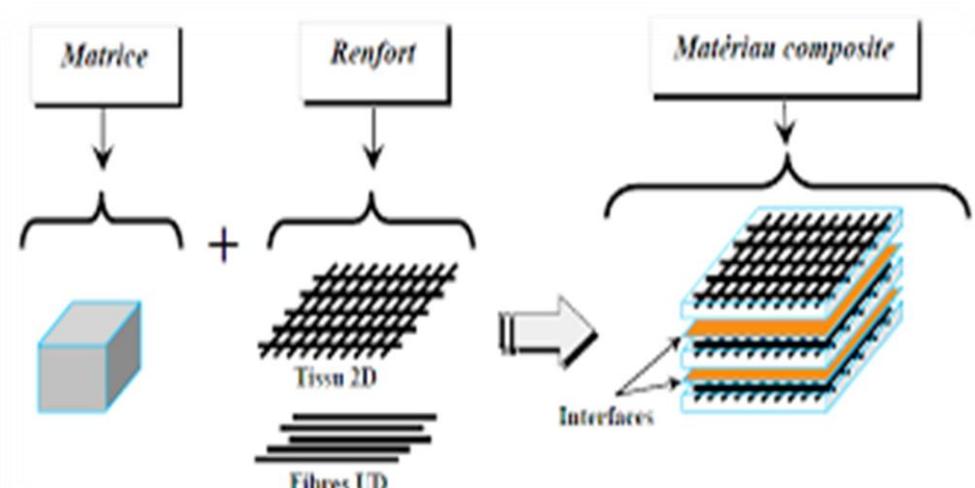


Figure I.1 : Constituants d'un matériau composite [3].

I.1.2. Différents types de composites

Les composites peuvent être classés selon plusieurs critères. Une classification en trois familles selon le type de la matrice est souvent utilisée. On y trouve, les composites à matrice polymère ou organique (CMO), à matrice métallique (CMM) et à matrice céramique (CMC) [4].

I.1.2.1. Les composites à matrice céramique (CMC)

En raison de son excellence, la température doit être supérieure à 800°C. Unités de flexibilité élevée, haute rigidité et une bonne inertie relativement faible densité (par rapport à la densité), la céramique semble être le matériau matriciel le plus cher. Les liens avec le renforcement fibreux (à l'intérieur du composé) permettent de surmonter leurs défauts principaux : leur fragilité. Fabrication de pièces de moteurs thermiques ou même pour des applications nucléaires civiles et militaires [5].

I.1.2.2. Les composites à matrices métalliques (CMM)

Les composites à matrice métallique (CMM) possèdent une bonne tenue en température ainsi que de bonnes propriétés électrique et thermique. Par rapport aux métaux, ils ont une meilleure stabilité dimensionnelle, ainsi qu'une meilleure résistance à l'usure [6].

I.1.2.3. Les composites à matrice organique (CMO)

Pour les composites à matrice organique (CMO), ou composites à matrice polymérique (CMP) offrent de hautes propriétés mécaniques, une grande résistance à la corrosion et à l'oxydation, de bonnes propriétés électriques et diélectriques. L'inconvénient de ces matrices est leur tenue limitée en température et au feu. Leur vieillissement est également un inconvénient [7].

Tableau I. 1 : Type des matériaux composites [8].

Type de composite	Constituants	Domaines d'application
1 : Composites à matrice minérale. Béton Composite carbone carbone. Composite céramique	Ciment/sable/granulats Carbone/fibres de carbone Céramique/fibres céramiques	Génie civil Aviation, espace, sports, biomédecine, etc. Pièces thermomécaniques
2 : Composites à matrice organique. Papier, carton Panneaux de particules Panneaux de fibre Toiles enduites Matériaux d'étanchéité Pneumatiques Stratifiés Plastiques renforcés	Résine/charges/fibres cellulosiques Résine/copeaux de bois Résines souples/tissus Elastomères/bitume/textils Caoutchouc/toile/acier Résine/charges/fibres de verre, de carbone, etc. Résines/microsphères	Imprimerie, emballage, etc. Menuiserie Bâtiment Sports, bâtiment Toiture, terrasse, etc. Automobile Domaines multiples
3 : Composite à matrice Métallique	Aluminium/fibres de bore Aluminium/fibres de carbone	Espace

I.1.3. Constituants des matériaux composites

Les matériaux composites sont constitués principalement :

- D'une matrice à laquelle sont ajoutés, dans certains composites des charges.
- D'un renfort.
- D'une interface.

I.1.3.1. Matrice

La matrice a pour rôle de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion), répartir les contraintes subies, apporter la tenue chimique de la structure et donner la forme désirée au produit. La matrice est

facilement déformable et assure la protection chimique des fibres. Généralement, c'est un polymère ou une résine organique [9].

I.1.3.1.a. Différentes natures de la matrice

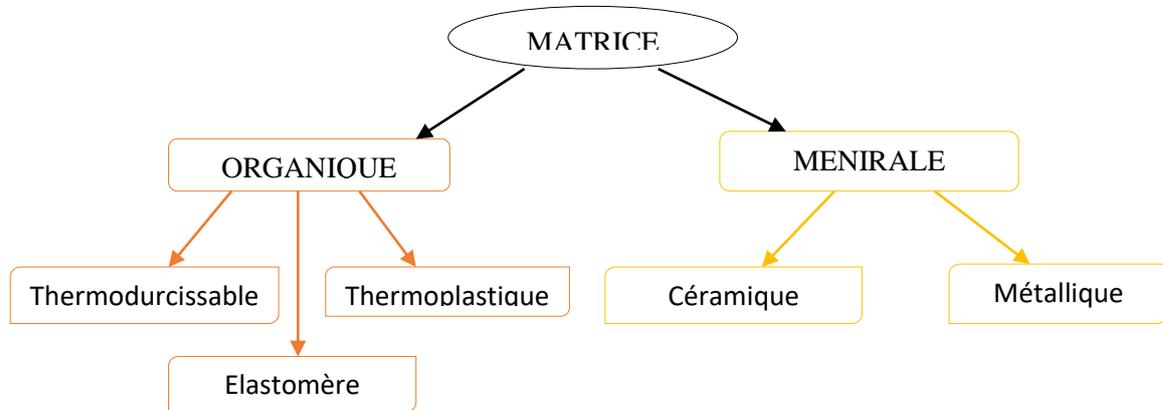


Figure I. 2 : Différentes familles de matrice [10].

I.1.3.1.a.1. Matrice organique polymère

Le rôle de la matrice polymère est de recevoir les renforts, répartir les contraintes, apporter la tenue de la structure et donner la forme désirée au composite. Elles sont divisées en deux classes : les thermodurcissables et les thermoplastiques [11].

Matrices thermodurcissables (TD)

Ils sont de structures réticulées, formant un réseau 3D, des liaisons covalentes assurant les pontages entre les chaînes et ayant des résistances mécaniques et thermiques plus élevées que celles des thermoplastiques, souvent fragiles. Ils sont Infusibles, donc non recyclable. Ils sont rigides jusqu'à la température de décomposition.

Les résines thermodurcissables les plus répandues sont les polyesters insaturés, les résines époxydes, et les résines phénoliques [12].

Tableau I.2 : Caractéristiques des résines thermodurcissables [13].

Résine	Densité	Module d'Young E (GPa)	Contrainte à la rupture σ (MPa)	Température maximale d'utilisation T_{\max} (°C)
Epoxyde	1.2	4.5	130	90-200
Uréthane	1.1	0.7-7	30	100
Polyester insaturé	1.2	4	80	60-200
Urée Formaldéhyde	1.2-1.5	6-10	40-80	140
Phénol Formaldéhyde	1.1-1.3	3-4	35-60	80-300

Matrices thermoplastiques (TP)

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer. Cette opération est réversible. Les matrices thermoplastiques ont de faibles propriétés mécaniques ; un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle. Les matrices les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle) qui est utilisé dans la fabrication des tuyauteries, le polyéthylène dont on se sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles de shampoing ou les sacs de supermarchés, le polypropylène pour les boites alimentaires ou les revêtements de sols, le polystyrène qui intervient dans la composition des contenants alimentaires, de la vaisselle jetable, des jouets ou des vitres [14].

Tableau I.3 : Caractéristique de thermoplastique [13].

Polymère	T_g (°C)	T_f (°C)	Densité	σ (MPa)	E (GPa)
PP	5	165	0.92	30	1,2
PLA	50-60	150	**	40-60	3-4

HDPE	-100	134	0.95	28	1,1
PVC	75-105	160-220	1.39	58	2.9
PS	90-100	150-170	1.05	55	3,2
PET	70	255-265	1.30	47	2,6
ABS	90-120	-	1.05	50	2.5

Matrice élastomères

Les élastomères ont des structures et des propriétés voisines de celles des matières thermoplastiques, (On peut même les inclure dans la famille des thermoplastiques). Ils sont plus connus sous le nom de "caoutchouc".

Ce sont des polymères fortement élastiques, ils sont assez spéciaux du fait qu'ils peuvent être étirés de plusieurs fois leur longueur et ils reprennent toujours leur forme initiale sans garder une déformation permanente. Dans la famille des élastomères on retrouve ; Le poly isoprène (caoutchouc naturel), Le polybutadiène, Le poly iso butylène, ...

La principale différence entre un thermoplastique et un élastomère est la température de transition vitreuse. Cette dernière est en dessous de la température ambiante pour le thermoplastique ce qui le rend dur et cassant alors qu'elle est en dessus de l'ambiante pour l'élastomère le rendant mou et souple. Les élastomères sont fortement réticulés et la plupart des objets en caoutchouc ne contiennent qu'une seule macromolécule, ce qui les rend difficilement recyclables [15].

I.1.3.2. Additifs

Les polymères purs sont cassants et sous l'action de diverses sources (chaleur, humidité, lumière, etc.) ils se dégradent, entraînant des modifications de leur structure chimique et des propriétés physiques et mécaniques... Ils ne peuvent donc pas être utilisés de cette façon. Pour cela, vous devez ajouter des additifs [16].

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

modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur. Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques s'opère de plusieurs manières : ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit. Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques [17].

Les fabricants ajoutent diverses substances qui modifient et renforcent leurs propriétés :

- Anti-oxydants : Ils permettent au polymère de ne pas réagir en présence d'oxygène dans l'air. Certaines molécules anti-oxydantes sont ancrées en un point de la chaîne, tandis que d'autres circulent dans la phase amorphe.
- Agents de réticulation : Après une réaction chimique, ils peuvent se combiner avec des chaînes polymères pour former des ponts intermoléculaires. Ces réactifs permettent la formation de réseaux macromoléculaires, d'où une meilleure stabilité mécanique et thermique du matériau (Les peroxydes, Le soufre).
- Autres additifs : Ils peuvent également être ajoutés, tels que des plastifiants, des colorants, des charges, des retardateurs de flamme, etc., selon les propriétés recherchées [16].

I.1.3.3. Renforts

Le renfort est un matériau permettant d'améliorer les propriétés de la matrice dans le but d'assurer des meilleures propriétés du matériau composite à élaborer. Les composites sont souvent désignés selon la géométrie de renfort [18]. Il se présente généralement sous la forme de fibres, dont la conception de l'orientation au sein du composite dépend principalement de la direction du chargement mécanique à supporter. Les caractéristiques recherchées pour les fibres sont : la rigidité et la résistance mécanique élevée [19]. La classification des types de renforts couramment rencontrés sur la figure I.3.

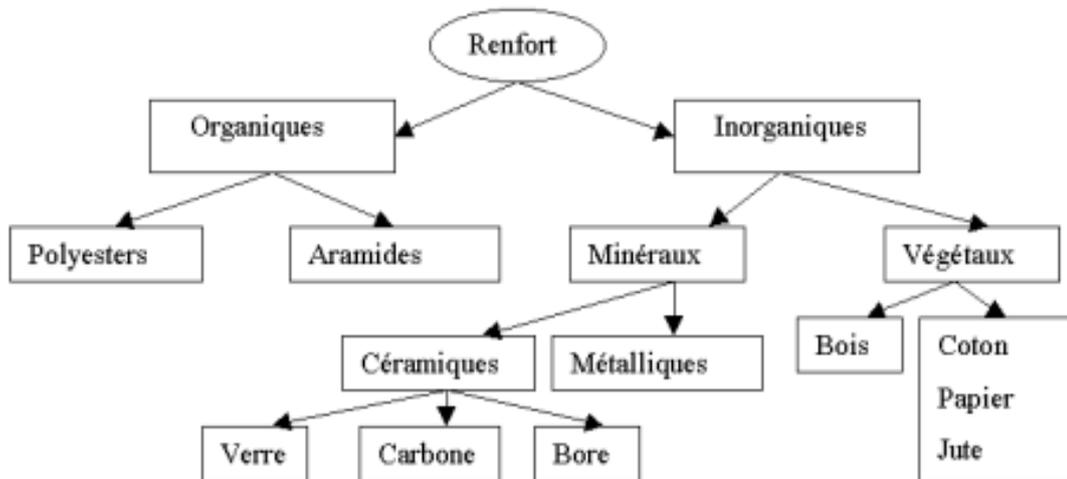


Figure I.3 : Classification des Renforts [2].

I.1.4. Avantages et inconvénients des matériaux Composites

Avantages

- Leur légèreté.
- Leur résistance à la corrosion et aussi à la fatigue.
- Leur insensibilité aux produits comme les graisses, les liquides hydrauliques, les peintures et les solvants.
- Leur possibilité de prendre plusieurs formes, d'intégrer des accessoires et permettre la réduction de bruit.

Inconvénients

- Les coûts des matières premières et des procédés de fabrication.
- La gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte [19].

I.2. LES FIBRES NATURELLES

Les fibres naturelles deviennent des charges appréciées et font l'objet de développement partout dans le monde. Ce sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques [20]. Les fibres peuvent être regroupées selon leur origine :

Les fibres minérales

Issues de roches présentent d'excellentes propriétés thermiques et électriques. Cependant, elles sont susceptibles d'avoir un effet néfaste sur la santé en cas d'inhalation (fibre de verre ou fibre de carbone).

Les fibres animales

Elles peuvent être récoltées à partir de poils d'animaux ou bien être le produit de sécrétion de certains invertébrés (ver à soie, araignées). Les fibres de soie présentent des propriétés mécaniques remarquables mais une production à l'échelle industrielle de ce type de fibres demeure inconcevable.

Les fibres végétales

Issues de plantes annuelles (ayant un cycle de vie inférieur à un an) et pluriannuelles, ou d'arbres, ces fibres sont à ce jour les fibres naturelles les plus utilisées dans l'industrie [21].

I.2.1. Classification des fibres végétales

Les fibres des feuilles

Ces fibres sont obtenues grâce au rejet des plantes monocotylédones. Les fibres sont fabriquées par chevauchement de paquet qui entoure le long des feuilles pour les renforcer ces fibres sont dures et rigides [13].

Les fibres des tiges

Les fibres de tige sont obtenues dans les tiges des plantes dicotylédones. Elles ont pour rôle de donner une bonne rigidité aux tiges de plantes. Les fibres de tige les plus utilisées sont les fibres de lin, de kenaf et de chanvre [13].

Les fibres des bois

Les fibres de bois proviennent du broyage des arbres tels que les bambous [22].

Les fibres des surfaces

Les fibres de surface entourent en général la surface de la tige, de fruits ou de grains. Les fibres de surface des grains constituent le groupe le plus important dans cette famille de fibres. Nous citons entre autre le coton et la noix de coco [23].



Figure I.4 : Exemples de quelques fibres végétales.

I.2.2. La composition chimique des fibres végétales

Les fibres végétales sont des fibres lignocellulosiques composées de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine, et en proportions relativement faibles d'extractibles non azotés, de matière protéique brute, de lipide et de matière minérale. Les proportions de ces différents constituants dépendent énormément de l'espèce, de l'âge et des organes de la plante [18].

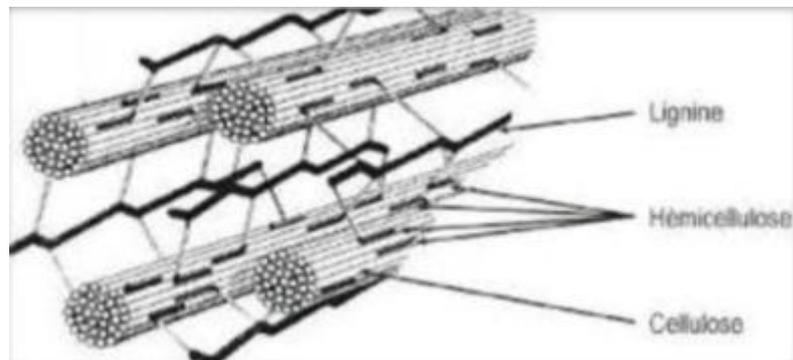


Figure I.5 : Représentation schématique d'une fibre végétale [24].

I.2.2.a. Cellulose

Est le constituant majoritaire et essentiel des fibres végétales. C'est un polymère linéaire à enchainement de cycles glucopyranose avec une liaison glycosidique du type β 1-4. Le degré de polymérisation varie selon l'origine des fibres et le procédé d'isolement, il est

supérieur à 3000 pour le coton et égale à 1500 pour les pâtes de bois obtenues avec le minimum de dégradation [25].

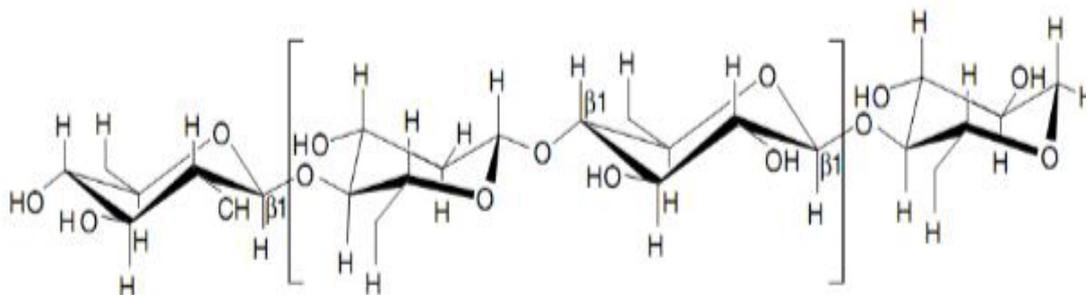


Figure I.6 : Structure chimique de la cellulose [25].

I.2.2.b. Hémicellulose

L'hémicellulose n'est pas une forme de cellulose. Elle comprend un groupe de polysaccharides composés d'une combinaison de cycles à 5 et 6 carbones. L'hémicellulose forme la matrice de support des microfibrilles de cellulose. L'hémicellulose diffère de la cellulose par trois aspects. Tout d'abord, elle est composée de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques alors que la cellulose ne contient que des unités 1,4-βD-glucopyranose. Deuxièmement, elle présente un degré considérable de branchements contenant des groupes latéraux à l'origine de sa nature non-cristalline. Enfin, à l'état naturel, elle a un degré de polymérisation compris entre 50 et 300, tandis que celui de la cellulose native est 10-100 fois plus élevé. L'hémicellulose est très hydrophile, soluble en milieu alcalin, et facilement hydrolysable dans les acides [26].

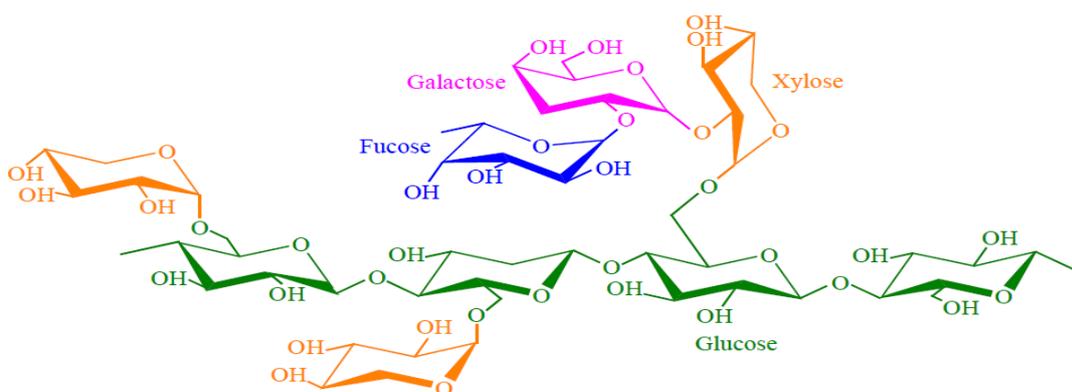


Figure I. 7: Structure chimique de l'hémicellulose [26].

I.2.2.c. Lignines

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante. Elle est constituée de polymères phénoliques tridimensionnels et ne possède pas de motifs répétitifs. La structure complexe de la lignine comprenant de nombreuses fonctions phénoliques, hydroxyles et éthers explique sa grande réactivité. Cependant leur accessibilité est limitée par la conformation tridimensionnelle de réseau moléculaire [27,28].

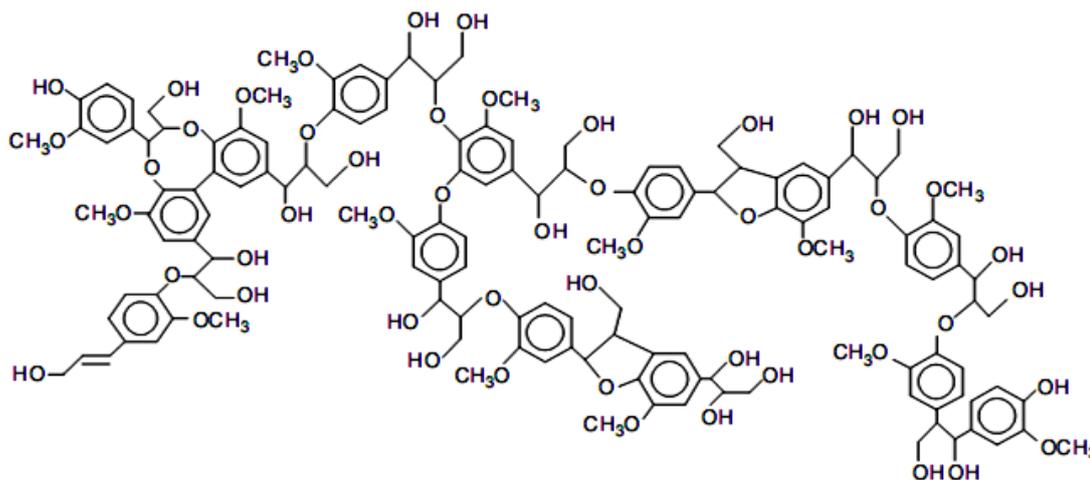


Figure I.8 : Structure de la lignine [27].

I.2.3. Processus d'extraction des fibres

Ces procédés de séparation des fibres généralement utilisés de nos jours sont schématisés dans le diagramme de la figure I.9

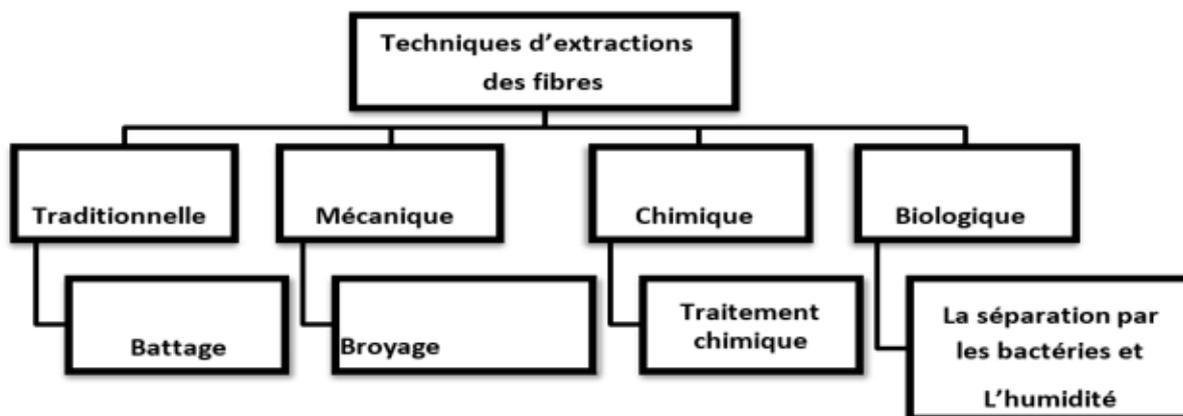


Figure I.9 : Techniques d'extraction des fibres végétales [13].

I.2.4. Les avantages et inconvénients des fibres Végétales

Avantages

- Faible cout et biodégradabilité.
- Neutre pour l'émission de CO₂.
- Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres.
- Pas de résidus après incinération.
- Ressource renouvelable.
- Demande peu d'énergie pour être produite.
- Propriétés mécanique spécifique importantes (résistance et rigidité).
- Bonne isolation thermique et acoustique.
- Non abrasif pour les outillages [29].

Inconvénients

- Renfort discontinu et absorption d'eau et faible stabilité dimensionnelle.
- Mauvaise tenue en vieillissement.
- Faible tenue thermique (200 à 230 °C max).
- Fibres anisotropes.
- Variation de qualité en fonction du lieu de croissance, de la météo...
- Pour des applications industrielles, demande la gestion d'un stock [29].

I.3. LE POLYETHYLENE

Le polyéthylène (PE) appartient à la famille des polyoléfines. Il a été synthétisé pour la première fois par hasard par le chimiste allemand Hans Von Pechmann en 1898. Sa première synthèse industrielle a été découverte en 1933 par Reginald Gibson et Eric Fawcett. Le polyéthylène est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation de monomères d'éthylène (CH₂ = CH₂), Il ne contenant que des carbonates hybrides de type sp³. Il possède une excellente résistance aux agents chimiques et aux chocs [30].

Un polyéthylène est transparent, facile à manipuler et résistant au froid. Ce matériau plastique représente à lui seul environ un tiers de la production totale de matériaux synthétiques et représente la moitié des emballages plastiques. Le recyclage des produits de

PE usagés est devenu de plus en plus important, 50 % du PE étant recyclé dans des sacs à ordures [31].

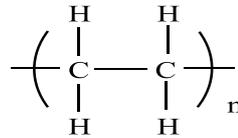


Figure I.10 : La formule chimique du polyéthylène

I.3.1. Applications du polyéthylène

Le polyéthylène est probablement le polymère le plus couramment utilisé en raison de son faible coût de fabrication et de ses bonnes propriétés physiques et mécaniques [32]. Les principales applications sont

- Les produits souples : serres agricoles, sachets, sacs à ordures, récipients flexibles, jouets, etc.
- Les principaux domaines d'utilisation du polyéthylène réticulé sont : matériaux d'isolation, les installations les tuyaux d'eau chaude et les produits thermo-irrétrécissables ou thermo-étirables.
- Les polyéthylènes réticulés peuvent également servir de revêtements dans le bois d'œuvre résineux, les pneus de chemin de fer, les dispositifs médicaux, la tuyauterie pour usage industriel, les adhésifs, les composants électroniques, utilisés dans la synthèse des résines d'échange ionique et des hydrogels sensibles au stimulus, etc. [16, 31].

I.3.2. Différent types de polyéthylènes

Le PE (polyéthylène) fait partie du thermoplastique, ce qui signifie qu'il a des propriétés qui lui donnent une malléabilité à chaud et un thermoplastique réversible. Mais ils sont de nature différente selon les modèles de polymérisation [33]. Il existe différents types de polyéthylènes classés par leur densité en fonction du nombre et de la longueur des branches sur les chaînes moléculaires. Nous pouvons mentionner, entre autres, ce qui suit :

- PEBD, polyéthylène basse densité (en anglais LDPE, low density polyethylene) qui possède un nombre de ramifications plus grand que le HDPE, caractérisé par une structure moléculaire moins compacte et un taux de cristallinité moindre.

- PELBD, polyéthylène linéaire à basse densité (en anglais LLDPE, linear low density polyethylene)
- PEHD, polyéthylène haute densité (en anglais HDPE, high density polyethylene) il possède peu de ramifications, ce qui le rend plus rigide et moins perméable que le PEBD.
- PEUHPM, polyéthylène à masse molaire très élevée
- PER, polyéthylène réticulé (en anglais PEX, cross linked polyethylene)
- PERHD, polyéthylène réticulé à haute densité (en anglais HDXLPE, high density cross linked polyethylene).
- PEMD, polyéthylène à moyenne densité (en anglais MDPE, medium density polyethylene).
- PETBD, polyéthylène à très basse densité (en anglais VLDPE very low density polyethylene) [16].

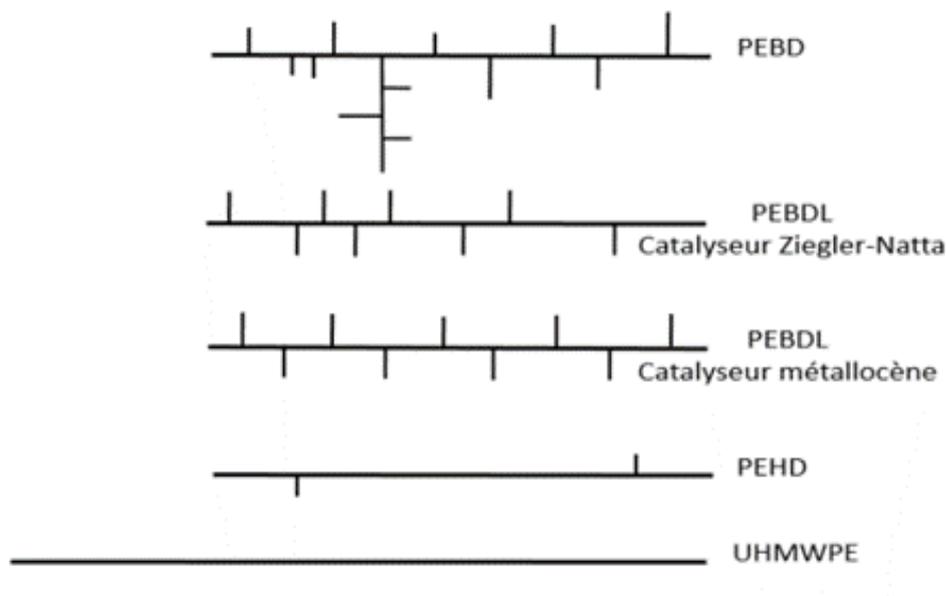


Figure I.11 : Les différentes architectures des PE [34].

Tableau I.4 : Principales propriétés des différents types de PE [35].

Propriétés	PEBD	PEMD	PEHD
Masse volumique (g.cm ⁻³)	0,915 à 0,935	0,93 à 0,945	0,945 à 0,970
Cristallinité (%)	< 40	40 à 60	60 à 80
Température de Fusion (°C)	105 à 115	–	118 à 146
Température de transition vitreuse (°C)	-133 à -103	–	-120
Contrainte à la Rupture (MPa)	8 à 15	18 à 28	26 à 40
Allongement à Rupture (%)	150 à 1000	200 à 1200	20 à 1000

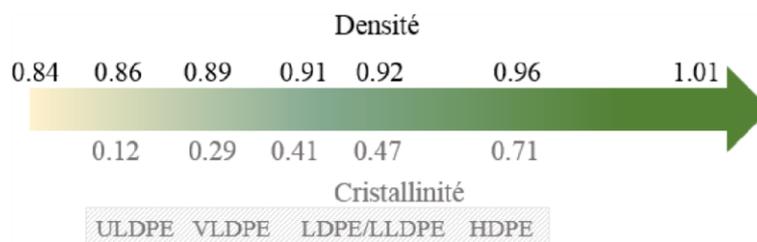


Figure I.12 : Echelle de variation de la cristallinité et de la densité du PE [34].

I.3.3. Le polyéthylène linéaire basse densité (PELBD)

Le polyéthylène linéaire à basse densité est produit en combinant de l'éthylène et une ou plusieurs alpha-oléfinés (butène-1, hexène-1, octène-1, tétraméthyl-4-pentène-1) est obtenu par copolymérisation sous basse ou haute pression à l'aide de catalyseurs de type Ziegler ou Phillips ou de type «métallocène». Le PELBD à base de catalyseurs métallocènes se caractérise par une distribution de poids moléculaire plus uniforme et plus étroite et des ramifications à chaîne courte.

Le PELBD diffère du PEBD par des ramifications plus courtes et une distribution de masse moléculaire plus étroite. Par conséquent, sa cristallinité (semi-cristallin 35-60%) et ses propriétés mécaniques sont supérieures à celles du LDPE [36].

Le PELBD a une ténacité et une résistance élevée à la perforation par rapport à ceux obtenus à partir du PEBD. Il a également une résistance élevée aux chocs, ainsi qu'une

bonne résistance chimique aux acides et aux solutions aqueuses, des propriétés diélectriques, une thermoscellabilité. PELBD Présente également une meilleure résistance à la chaleur, aux fissures et à l'humidité. Ils sont plus flexibles que le PEBD (1/4 de la dureté). PELBD est flexible et peut être soudé facilement et simplement. Il est disponible en qualité d'eau potable et est relativement peu coûteux. De plus, il est difficile à mettre en œuvre par extrusion en raison de la distribution étroite des masses moléculaires de ses chaînes et de mauvaises propriétés optiques par rapport au PEBD. Les principales applications du PELBD comprennent les films soufflés pour l'emballage et les revêtements de fils et de câbles [36].

Tableau I.5 : Propriétés mécanique et thermique du PELBD [29].

Propriété	Unité	PELBD
Mécanique		
Contrainte à la rupture	MPa	9-12
Déformation à la rupture	%	400-600
Module d'élasticité	MPa	200-300
Thermiques		
Température de fusion	°C	110-125
Température vitreuse (Tg)	°C	-110

I.4. LES NOIX

La noix est une culture importante qui est cultivée dans toutes les régions tempérées du monde. La production mondiale est de plus de 3,7 millions de tonnes de noix, La Turquie produit annuellement 178142 tonnes de noyer et se classe 4^{ème} derrière la Chine (1060000 tonnes), les Etats-Unis (458000 tonnes) et l'Iran (278300) tandis que la production de noix au Portugal était de 4000 tonnes [37].

Les noix sont utilisés comme aliments, ils ont une riche composition nutritive, par exemple, très riche en acides gras polyinsaturés (52 à 70 %), en protéines (12 à 24 %, particulièrement riches en acides aminés essentiels) et en minéraux (1,5 à 2 %) et ont une grande variété de flavonoïdes, polyphénols et acides phénoliques. Les autres composants végétaux, comme les feuilles, l'écorce, la tige, le péricarpe, les fleurs et les membranes ligneuses, sont appliqués dans les industries cosmétiques et pharmaceutiques [38].

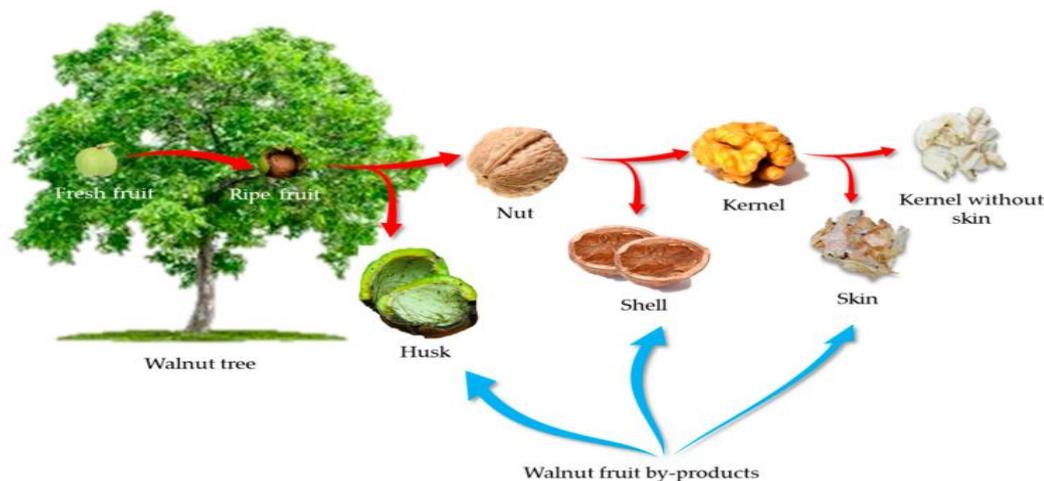


Figure I.13 : Différentes parties du fruit de noix : noyau, peau, coquille, et la coquille verte [39].

I.4.1. Les coques de noix

Pour les coquilles de noix, des espèces de bois dur, les hémicellulose sont principalement des xylans avec acétylation significative et inclusion d'acide galacturonique. Le rapport glucose/xylose était de 1,12 pour les coquilles de noix. Dans l'ensemble, la composition chimique des coquilles de noix est caractérisée par une faible teneur en minéraux, une teneur modérée en matières extractives polaires et une forte lignification.

La microstructure de la coque du noyer est très différente de celle du bois. La cellule de pierre à forte lignification est la principale caractéristique de la microstructure de la coquille de noyer. Les cellules des noix sont des scléroïdes relativement courts et isodiamétriques. Leurs parois secondaires varient en épaisseur et sont lignifiées. Les lumines sont presque remplies de dépôts muraux et les parois des cellules secondaires contiennent des fosses. Près de 90 % du volume cellulaire est attribué aux parois cellulaires, qui possèdent une résistance et une rigidité élevées.

La composition chimique des coquilles de noix est de 0,7 % de cendres, 10,6 % de matières extractibles totales, 29,9 % de lignine et 49,7 % de polysaccharides [40].

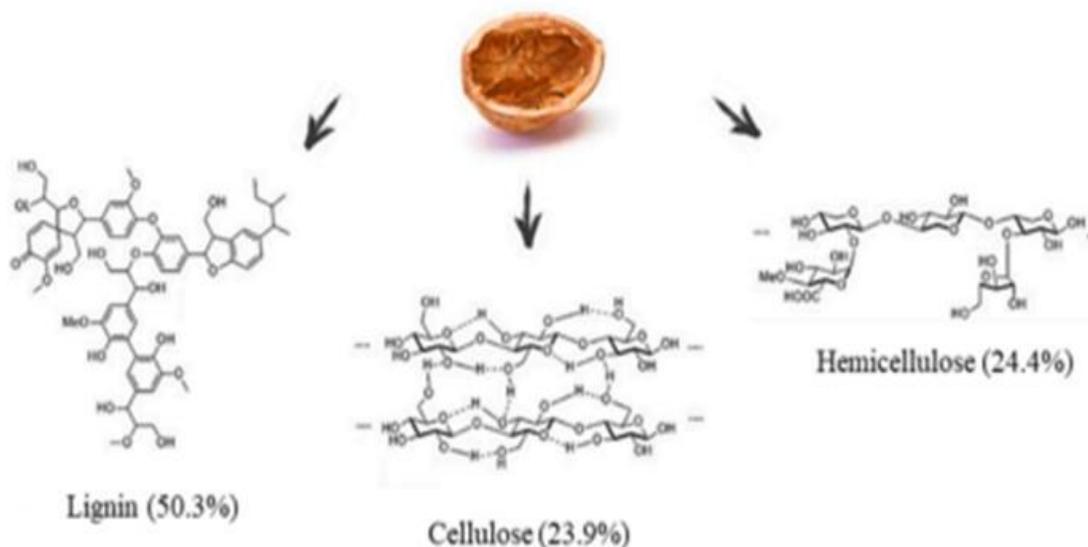


Figure I.14 : Composition chimique des croûtes de noix [37].

Tableau I.6 : Composition Minéral (mg/kg dry mass) de coques de noix [38].

Na	K	Ca	Mg	P	S	Fe	Cu	Zn	Mn	B
554.5	5202.4	9080.8	1283	691.4	790.5	3094.8	6.2	18.1	110.9	29.7

Tableau I.7 : Composition chimique sommative (% de la masse sèche totale), composition polysaccharidique (% de la masse sèche totale) de coques de noix [38].

Cendre	Extractives, total	Eau	Klason lignin
0.7	10.6	6.9	29.3
Lignine soluble	Acétyle	Acideglucuronique	acide galacturonique
0.6	3.3	0.1	2.6
Dichlorométhane	Rhamnose	Polysaccharides	Lignine, total
0.6	0.6	49.7	29.2
Xylose	Glucose	Arabinose	Éthanol
19.3	21.7	0.7	3.1

I.4.2. Les utilisations de coques de noix

Près de 67 % en poids de noyer est constitué par sa coquille, qui est rejetée comme déchet. Par conséquent, l'utilisation de la coquille de noix comme matériau de remplissage dans les bio composites pourrait être une bonne approche pour ajouter de la valeur à ces déchets agricoles [37]. Les coquilles de noix ont diverses utilisations industrielles, comme :

- Pour le bois de chauffage.
- La fabrication de panneaux de particules.
- pour le charbon de bois et plus encore.
- L'ajout de farine de noix de Grenoble aux composites de polymères pourrait principalement réduire le coût de la bio composite.
- Ces bio composites pourraient être utilisés comme matériaux pour construire des clôtures, des cadres de fenêtres et de portes.
- Dans certaines études, il a également été utilisé comme additif dans les plaquettes de frein, etc. [41].

I.5. ADHESION DE L'INTERFACE

Il est naturel que nous croyions que la performance des matériaux composites est fonction des caractéristiques des constituants de base utilisés dans leur composition. Cependant, ceux-ci n'existeront pas si la fibre et la matrice ne peuvent pas se relier. L'interface est le siège de cette association et constitue une véritable zone stratégique capable d'assurer notamment le transfert des charges de la matrice aux renforcements. Les propriétés de l'interface dépendent de la qualité de la liaison fibre/matrice, ce qui nécessite le concept d'adhésion. [42].

I.5.1. Adhésion

L'adhésion est un phénomène complexe consistant en la formation de contacts interfaciaux entre différents composés au niveau moléculaire. Les molécules se déplacent alors pour atteindre l'équilibre d'adsorption en formant des liaisons physiques, qui forment plus ou moins des liaisons covalentes selon leur nature et/ou leurs réactions chimiques. Par conséquent, l'adhésion est affectée par le mouillage, la diffusivité, adsorption, réactivité chimique, et peut aussi être d'origine mécanique [43].

L'adhésion interfaciale est une combinaison de trois phénomènes qui fonctionnent simultanément à différents degrés :

- Interpénétration mécanique.
- Adhésion physique moléculaire.
- Adhésion chimique [44].

I.5.2. Interface fibre / matrice

L'interface fibre/matrice est un domaine d'interactions physico-chimiques entre la fibre et la matrice affectant les propriétés mécaniques des matériaux composites [44]. Des méthodes physiques et chimiques, visant à rendre les fibres et les matrices compatibles, peuvent être utilisées pour améliorer cette interface. Ces méthodes sont basées sur l'ajustement de la surface des fibres et/ou de la matrice et la création de nouvelles propriétés faciales [33].

I.5.3. Modification de l'interface

I.5.3.1. Modification chimique

Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement à la modification chimique des fibres de cellulose dans le but de créer une barrière hydrophobe à leur surface [45].

Les fibres de cellulose hautement polarisées sont intrinsèquement incompatibles avec les polymères hydrophobes en raison de leur nature hydrophile. Dans de nombreux cas, la compatibilité de deux matériaux incompatibles peut être induite en introduisant un troisième matériau aux propriétés intermédiaires entre les deux autres [42].

I.5.3.1.a. Traitement à la soude (la mercerisation)

Le traitement des fibres le plus couramment utilisé est le traitement alcalin, également connu sous le nom de mercerisation, inventé par John Mercer en 1844. La définition standard de la mercerisation fournie par la norme ASTM D 1965 est : le processus d'interaction des fibres végétales avec une solution aqueuse concentrée forte base, dans le but de provoquer un gonflement important, entraînant des modifications de la structure fine, de la taille, de la morphologie et des propriétés mécaniques [34].

Les modifications les plus importantes causées par La mercerisation sont :

- Une brillance qui provoque la décomposition du faisceau de fibres composites en fibres plus petites.
- La réduction du diamètre des fibres, augmentant ainsi le rapport d'aspect, conduit au développement d'une topographie de surface rugueuse, ce qui conduit à une meilleure adhérence interfaciale fibre-matrice et à des propriétés mécaniques accrues.
- Augmente le nombre de sites de réaction possibles et permet un meilleur mouillage des fibres.
- Une diminution de l'angle en spirale.
- Augmente l'orientation moléculaire et a un effet durable sur les propriétés mécaniques des fibres, affectant principalement la résistance et la rigidité des fibres.
- La rupture des liaisons hydrogène dans la structure du réseau des fibres.
- Augmenter la rugosité externe.
- L'élimination d'une certaine quantité de lignine, de cire et des huiles couvrants la paroi cellulaire de la fibre.
- Dépolymérisation de la cellulose [44].



Figure I.15 : Traitement des fibres par une solution de soude.

Après traitement à la soude, de nombreux groupes (OH) existent à la surface de la fibre, de sorte que la fibre peut être facilement traitée avec d'autres composants chimiques tels que l'acide acétique... L'effet de la soude sur les fibres de cellulose est une réaction de gonflement, lors dont le naturel La structure cristalline est détendue. La cellulose naturelle a le réseau monoclinique de la cellulose-I, qui peut être convertie en différentes formes polymorphes par traitement chimique ou thermique [46].

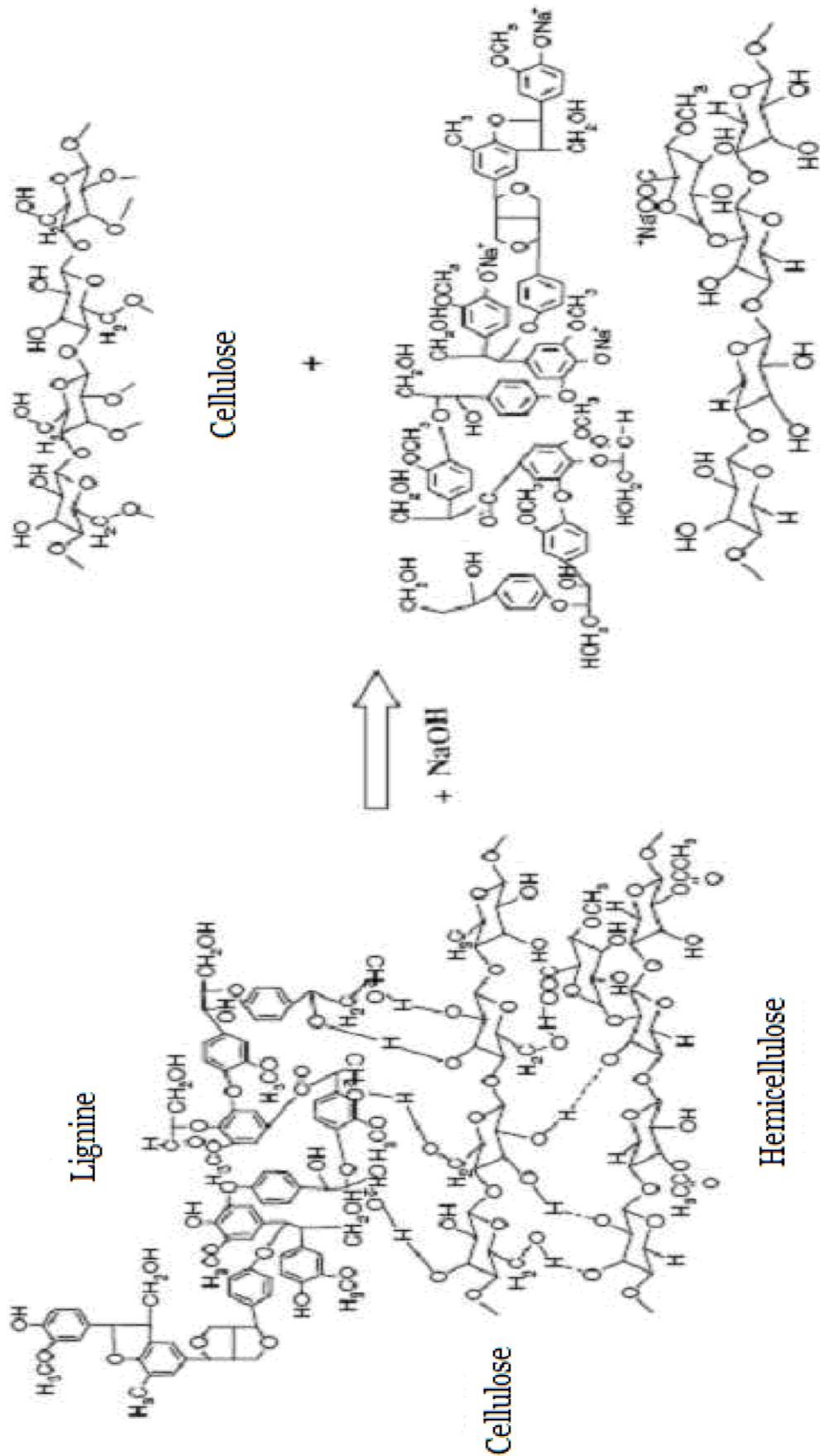


Figure I.16 : Traitement des fibres par une solution de soude [46].

I.5.3.1.b. Traitement acétylation

L'acétylation des fibres naturelles est une méthode d'estérification bien connue qui entraîne la plastification des fibres cellulosiques et est une autre méthode pour modifier la surface des fibres naturelles et les rendre plus hydrophobes. Elle implique l'introduction d'un groupe fonctionnel acétylique dans un composé organique. L'acétylation peut réduire la nature de l'absorption d'eau des fibres naturelles et augmente la stabilité dimensionnelle des composites. Cette technique a été étudiée depuis les années 1950 [47].

Dans l'acétylation, les fibres sont généralement immergées dans l'acide acétique glacial pendant un temps, puis immergées dans un mélange d'anhydride acétique et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pendant quelques minutes, puis filtrées, lavées et séchées dans un four ventilé [48].

Le principe de cette méthode est de rendre la surface de la fibre plus hydrophobe en faisant réagir l'hydroxyle OH de la fibre avec l'acétyle CH₃CO. Les groupements hydroxyle qui réagissent sont des constituants mineurs des fibres, à savoir la lignine et l'hémicellulose, et les groupements hydroxyle de la cellulose amorphe. En raison des fortes liaisons intermoléculaires, les groupes hydroxyle dans la région cristalline des fibres sont étroitement emballés et ne peuvent pas être approchés par des réactifs chimiques.

Comme l'acide acétique ne réagit pas suffisamment avec la cellulose, on utilise de préférence l'anhydride acétique. Cependant, l'anhydride acétique n'est pas une bonne charge pour la cellulose. Pour accélérer la réaction, la cellulose est d'abord imbibée d'acide acétique puis traitée avec de l'anhydride acétique pendant 1 à 3 heures. Dans les composites renforcés de fibres naturelles, l'acétylation des groupes hydroxyle gonfle la paroi cellulaire végétale et réduit considérablement l'hygroscopicité des fibres de cellulose. Cela conduit à la stabilité dimensionnelle du composite, car le manque d'absorption d'eau peut provoquer l'expansion ou la contraction du composite [46].

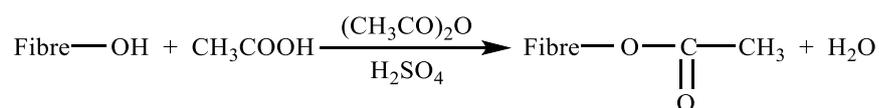


Figure I.17 : Acétylation avec un catalyseur acide

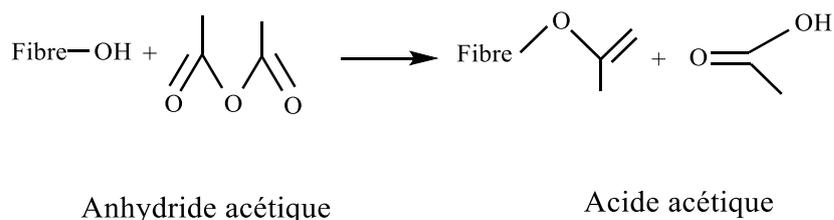


Figure I.18 : Acétylation sans catalyseur acide

I.5.4.1.c. Traitement au silane (Silane (SiH₄))

- Formation d'un lien chimique entre la surface des fibres et la matrice à travers le pont du siloxane, et formation du silanol en présence d'eau
- Le silanol assure la continuité moléculaire à travers l'interface du composite, car les deux extrémités du silanol réagissent avec le groupe hydroxyle de cellulose et le groupe fonctionnel matriciel respectifs.

I.5.4.1.d. Traitement au peroxyde (Peroxyde de benzoyle (C₁₄H₁₀O₄) ou peroxyde de dicumyle (C₁₈H₂₂O₂))

- La greffe de polyéthylène induite par les peroxydes adhère à la surface de la fibre
- Les radicaux libres initiés par les peroxydes réagissent avec le groupe hydroxyle de la fibre et avec la matrice.

I.5.4.1.e. Traitement à l'isocyanate (Isocyanate (R-N=C=O))

- Agent de couplage pour la modification de la surface des fibres
- Un lien uréthane avec de fortes liaisons covalentes est formé entre le groupe fonctionnel des groupes isocyanate et hydroxyle de cellulose et de lignine
- Assure une meilleure adhérence et une plus grande résistance à l'humidité entre la fibre et la matrice [47].

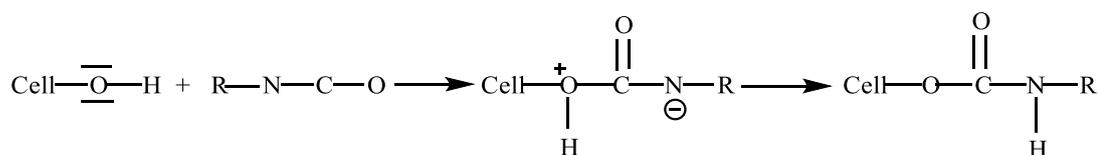


Figure I.19 : Mode d'action d'un isocyanate sur la cellulose [47].

I.5.4.1.f. Traitement au chlorure de sodium (Chlorure de sodium acidifié (NaClO₂))

- Le dioxyde de chlore (ClO₂) produit par le processus d'oxydation réagit avec la lignine et l'hémicellulose de la fibre et les élimine.
- Élimination de l'humidité et réduction de la nature hydrophile des fibres [47].

I.5.4.1.g. Traitement à l'acide stéarique (Acide stéarique dans une solution d'alcool éthylique «CH₃(CH₂)₁₆COOH »)

- Le groupe carboxyle de l'acide stéarique réagit avec le groupe hydroxyle de la fibre, et la résistance à l'eau est améliorée
- Les composés non cristallins tels que la pectine et les matériaux de recouvrement à base d'huile de cire sont éliminés, et une meilleure adhérence de la matrice de fibres est obtenue.

I.5.4.1.h. Traitement à la triazine (Dérivé de la triazine (C₃H₃N₃))

- Les chlores réactifs réagissent avec les groupes hydroxyles de la fibre par estérification
- Forte adhérence de la matrice de fibres grâce à la réticulation entre la cellulose (par liaison hydrogène) et la matrice.

I.5.4.1.i. Agents de couplages mallés (Anhydride maléique (C₂H₂(CO)₂O))

- La tendance hydrophile est réduite par l'enduit de polymère à longue chaîne sur la surface de la fibre produite par la réaction de l'anhydride maléique et des groupes hydroxyles dans la région amorphe de la structure de la cellulose [47].

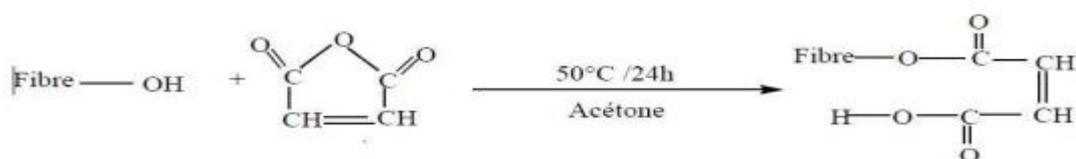


Figure I.20 : Réaction d'estérification entre l'anhydride maléique et les fibres cellulosiques [47].

I.5.4.1.j. Acrylation et greffe d'acrylonitrile (Acide acrylique)

- Meilleure liaison interfaciale, car un degré de polymérisation plus élevé est atteint par la réaction entre le $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ et les groupes hydroxyles cellulosiques
- Les caractéristiques de résistance à l'eau sont atteintes lorsque des liens esters sont formés entre les groupes hydroxyles de cellulose et les acides carboxyliques à partir d'agents de couplage. [47].

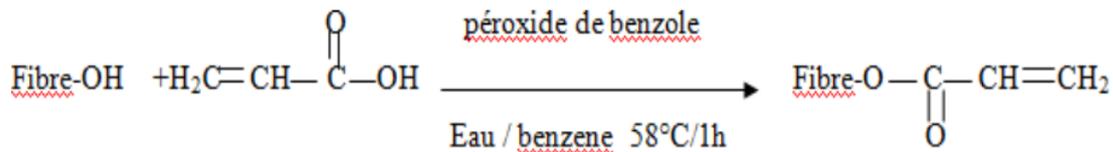


Figure I.21 : Modification chimique des fibres cellulosiques par l'acide acrylique [16].

I.5.4.1.k. Traitement fongique (Champignons)

- Élimine les matériaux non cellulosiques comme la cire
- Améliore la tendance hydrophobe de la fibre en éliminant la lignine et augmente la solubilité de l'hémicellulose.

I.5.4.1.l. Traitement au permanganate (Permanganate de potassium (KMnO_4) en solution d'acétone)

- Une meilleure adhérence entre la fibre et la matrice est obtenue grâce à l'enclenchement chimique amélioré à l'interface par le manganate de cellulose formé par la réaction entre les ions permanganate (Mn^{3+}) et les groupes hydroxyle de cellulose
- On observe également une décroissance de la nature hydrophile, car le manganate de cellulose réagit avec les groupes hydroxyles de lignine et les retire de la paroi cellulaire des fibres [47].

I.5.3.2. Modification physique

Le traitement des fibres cellulosiques par des procédés physiques peut purifier, oxyder et/ou activer la surface des fibres. Production de fils cunéiformes, traités thermiquement et hybrides pour fibres naturelles modifiées [45].

Les méthodes physiques ont la particularité de ne pas modifier la composition chimique des fibres de cellulose. Les traitements physiques modifient la structure et les propriétés de surface des fibres, affectant ainsi la liaison aux polymères.

Par conséquent, l'interface est généralement améliorée en augmentant la liaison mécanique entre les fibres et la matrice [52].

On peut citer quelques méthodes comme :

- Traitements par décharges électriques (corona, plasmas froids).
- Modification de surface par faisceaux d'électrons.
- Traitement thermique par le séchage.
- Traitement aux rayons γ (Gamma).
- Traitement aux irradiations UV.
- Traitement au plasma.
- Les agents dispersifs.
- Abrasion/sablage.
- Traitement laser.
- Le flammage.

Référence :

- [1] M, CROZATIER, Etude de la durabilité d'un matériau composite bobiné sous chargement sévères, thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers ENSAM de France, 2017
- [2] A, BOUDAUD, alogénation des matériaux composites, mémoire master de génie mécanique, université de Bejaia, 2019.
- [3] A, MOKHTARI, modélisation du comportement et de l'endommagement des composites à matrice thermoplastique, Thèse de Doctorat en Génie Mécanique, université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [4] S, BOUZOUITA, optimisations des interfaces fibre /matrice de composites à renfort naturel, thèse de doctorat, école centrale de liyon, tunes ,2011.
- [5] L, OLIVIER, Elaboration matrices céramique par un nouveau procédé hybrides imprégnation de poudres et CVI Réactive, thèse de doctorat, Ecole doctorale des sciences chimiques spécialité génie des procédés université bordeaux, 2014.
- [6] M, LE TROEDEC, Caractérisation des interactions physico-chimiques dans un matériau composite à base de phyllosilicates, de chaux et de fibres cellulosiques, thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2009.
- [7]J, AUCHER, Etude comparative du comportement de composite à matrice thermoplastique ou thermodurcissable, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale SPMII, Rouen, 2009
- [8] J, MARIE BERTHELOT, Mécanique des Matériaux et Structures Composites, Institut Supérieur des Matériaux et Mécaniques Avancés, Le Mans, France.
- [9] W, STEPHEN TSAI, Introduction to Composite Materials. A T echnomic Publishing Company book Includees index p.453.Congress Card n° 80-51965 Lancaster, Pennsylvania17604 U.S.A, 1980
- [10] S, MEKIDECHE, Valorisation des dechets comme constituants des bio-composites, Mémoire de master, Université M'sila, 2018.

- [11] G, LIONEL, Les grandes familles de matériaux composites, thèse de doctorat, université Paris, Seclay, 2011.
- [12] A, NEGRIER , J, CHAUDE RIGAL, Présentation des matériaux composites, Technique de l'ingénieur, A 7790, 1993.
- [13] A, MOUSSAOUI, effet des traitements chimiques sur les propriétés mécaniques des composites polychlorures de vinyle/ fibre de palmier, mémoire, université Mohamed khaidar Biskra, 2019.
- [14] J. C, MORIN, Guide de l'utilisateur des profils plastiques, syndicat national des profilés plastiques, Paris, France, 2000.
- [15] M, CHATAIN, Matériaux composites Présentation générale (AM 5000), Technique de l'ingénieur ,2005.
- [16] H, SACI, Préparation et caractérisation thermique du Polyéthylène basse densité modifié par réticulation, Thèse de doctorat, Université Ferhat ABBAS, Sétif, 2017.
- [17] M, KHAROUBI, Etude Du Comportement Mécanique De Matériaux Composites Sous Chargement Cyclique Et Dynamique, Thèse De Doctorat, Université 08 Mai 45 Guelma, 2009.
- [18] K, ALMI, Développement et caractérisation de matériaux à base du bois de palmier dattier adaptés aux applications de développement durable en Algérie, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, **2018**.
- [19] M, MALHA, mise en œuvre, caractérisation et modalisation de matériaux Composites : Polymère Thermoplastique Renforce Par Des Fibres De Doum, Thèse de Doctorat, Université de Rabat Maroc, 2013.
- [20] N.TP, Z SH, Cellulose chemistry and its applications ,edited by TP. Nevell TP , and Zeronian S. H, Ellis Horwood, Chichester,24; 294, 1985
- [21] A.D, MASTO, Transition D'échelle Entre Fibre Végétale Et Compositeur : Propagation De La Variabilité Et Des Non-Linéarités, thèse de doctorat, Université de Dijon France, 2018

- [22] A, KRIKER, Caractérisation des fibres de palmier dattier et propriétés des bétons et mortiers renforcés par ces fibres en climat chaud et sec, Thèse de doctorat d'état ENP, Alger, 2005.
- [23] K, BLEDZKI, J, GASSAN, Composites reinforced with cellulose based fibers ELSEVIER, Progress in polymer science, volume 24, 221-274, 1999.
- [24] J, PASTOR, OHAYON et C, DISDIER, homogénéisation périodique et composites à actives, laboratoire LaMaCo, université de savoie ,73376 le Bourget du Lacessex, France d8, 2002.
- [25] B, WANG, S, PANIGRAHI, L, TABIL, W, CRERAR, T, POWELL, M, KOLYBABA, S, SOKHANSANJ, CSAE/ASAE north-Central Intersectional Confernce North Dakota USA, octobre 3-4, 200.
- [26] T, SURINI, Analyse Dynamique de la Biodégradation du Bois et de Composites à Base de Bois et Fibres Végétales, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 2009
- [27] S, THIEBAUD, valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 1995.
- [28] H , KRÄSSIG, J, SCHURZ, R, G STEADMAN, K, SCH. ALBRETCH, M, MOHRING ET H, SCHLOSSER: Cellulose, Ullmann's Encyclopedia of Industl Chemistry, Wiley-VCH VerlagGmbH& Co, KGaA, 2004.
- [29] P.E, BOURBAN, L, CARLSSON, J.A, MANSON, J.P, MERCIER, Matériaux Composites A Matrice Organique : Constituants, Procédés, Propriétés, Traité des Matériaux, 15, 2004.
- [30] I, BENSghir, CH, MIHOUB, Étude comparative de géomembranes industrielles, Mémoire de fin d'étude master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahim, Bordj Bou Arreridj, 2020.
- [31] A, AIT RAHMANE, KH, ETTAK, Caractérisation du polyéthylène basse densité soumis aux irradiations ultraviolettes, Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2015.

[32] L, DOUMINGE, Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, France, 2010

[33] D.E, HAMZA, Synthèse et caractérisation de NANOBLEND Polyéthylène haute densité Polystyrène/monmorillonite (PEhdPS/MMT) et Polyéthylène basse densité Polystyrène/monmorillonite (PEbd-PS/MMT), Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, 2009.

[34] OU, GHRIB, Elaboration et caractérisation des composites de polyéthylène/fibres de liège, Mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2021.

[35] I, IDIR, A, BOUCHERGUINE, Préparation et caractérisation des composites à base d'un renfort végétale méditerrané en Mémoire de fin d'étude master, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, 2019.

[36] N, MEDJDOUB, Etude des mélanges et des composites à base du système PLA/ (PEBD-PEBD-L) : Caractérisations morphologique et thermorhéologique et Etude de la biodégradation, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2017.

[37] S, CZLONKA, A, STRAKOWSKA, A, KAIRYTE, Effect of walnut shells and silanized walnut shells on the mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams, Polymer Testing, 87, 2020

[38] C, QUEIRÓS, S, CARDOSO, A, LOURENÇO, J, FERREIRA, I, MIRANDA, M, JOSÉ, H, PEREIRA, Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition, Biomass Conversion and Biorefinery, 2019.

[39] A, JAHANBAN-ESFAHLAN, A, OSTADRAHIMI, M, TABIBIAZAR, A, RAMAROWICZ Comprehensive Review on the Chemical Constituents and Functional Uses of Walnut (Juglanssp.)Husk, Molecular science, 20, 2019.

[40] N, AYRILMIS, A, KAYMAKCI, F, OZDEMIR, Physical, mechanical, and thermal properties of polypropylene composites filled with walnut shell flour, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19, 908-914, 2013.

[41] A, ORUE, A, ECEIZA, A, ARBELAIZ, The use of alkali treated walnut shells as filler in plasticized poly (lactic acid) matrix composites, Industrial Crops & Products, 2019.

[42] D, KOUIDRI, M, MADANI, L'étude de l'effet alcalin sur les propriétés des fibres naturelles, Mémoire de fin d'étude master, Université de Mohamed Boudiaf, M'sila, 2020.

[43] M, RAGOUBI, Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne, Thèse de doctorat, Université de Nancy, France, 2008.

[44] L, YAHIAOUI, Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss), Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas, Sétif ,2011.

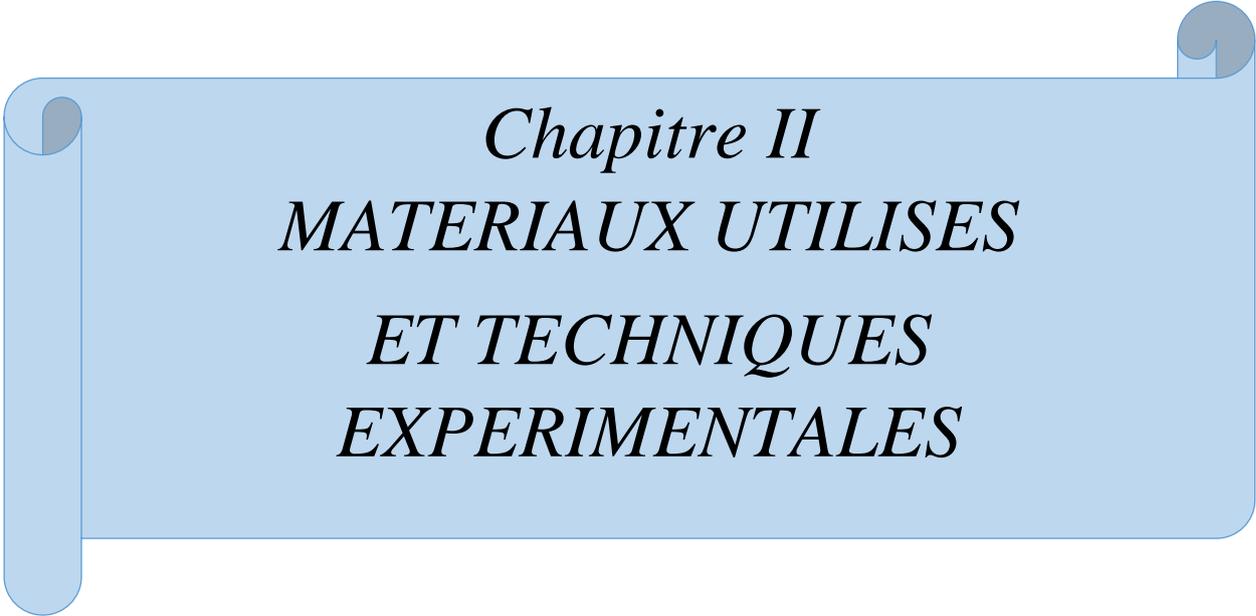
[45] A, LEPETIT, Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2017.

[46] H, BOUSSEHEL, Etude des moyens de stabilisation des composites à base de polystyrène, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2018.

[47] J, ABDHALIP, Z, LEE SENG HUA, P, ASHAARI, MD TAHIR, LUM WEI CHEN, M , ANWAR UYUP, (Effect of treatment on water absorption behavior of natural fibere reinforced polymer composites, Mechanical and Physical Testing of Bio composites, 141-156, 2019.

[48] K, ROHIT, S, DIXIT, Review - Future Aspect of Natural Fiber Reinforced Composite, Polymers from Renewable Resources, 7, 43-59, 2016.

[49] S, BOUHANK, Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne Formulations et caractérisations, thèse de doctorat, Université Ferhat ABBAS, Sétif, 2017



Chapitre II
MATERIAUX UTILISES
ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

MATERIAUX UTILISES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1.MATERIAUX UTILISE

II.1.1. Polyéthylène

Dans notre mémoire on utilise le polymère de polyéthylène linéaire à basse densité (PE-LLD), sous forme de poudre blanche. Il est synthétiser par la société EEC (Egyptian European Company), Alexandria - Egypt. Il est poudre conçue pour les articles moulés par rotation : Réservoirs d'eau, réservoirs de produits chimiques, barrières routières, bateaux, bouées, conteneurs, poubelles, pots de fleurs, regards, glacières, chariots d'alimentation et jouets. Ses caractéristiques sont données dans le tableau II.1

Tableau II. 1 : Caractéristiques de polyéthylène PE-LBD

Propriété	Méthode d'essai	Unité	Valeur
Débit de fusion (2,16 kg)	ISO 1133	g/ 10 min	5
Densité	ISO 1872/1	g/ m ³	0.935
Résistance à la traction à la limite d'élasticité	ISO 527/1	Mpa	18
Allongement à la rupture	ISO 527/1	%	700
Module de flexion	ISO 178 1975	Mpa	700
Résistance aux chocs Charpy	ISO 179	KJ / M ²	30
Taille moyenne des particules	ASTM D1921-89	Micron	500
Densité en vrac	ASTM D 1895	g/cm ³	0.37
Fluidité	ASTM D 1895	Seconds	26
ESCR, F50, 23°C	ASTM 1693	Hrs	>300



Figure II.1 : Polyéthylène linéaire à basse densité PE-LBD

II.1.2. L'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium utilisé est fabriqué par la société «BIOCHEM Chermopharma». Ses caractéristiques sont données dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Caractéristiques de l'hydroxyde de sodium.

Formule chimique	Masse moléculaire	Pureté
NaOH	40 g/mol	99%

II.1.3. L'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique utilisé est fabriqué par la société «BIOCHEM Chermopharma». Ses caractéristiques sont données dans le tableau II.3.

Tableau II. 3 : Les caractéristiques de L'acide chlorhydrique.

Formule chimique	Masse moléculaire	Densité	Pureté
HCl	36.46 g/mol	1.18	35-38%

II.1.4. Anhydride acétique

L'acide chlorhydrique utilisé est fabriqué par la société «BIOCHEM Chermopharma». Ses caractéristiques sont données dans le tableau II.4.

Tableau II. 4 : Les caractéristiques de L'anhydride acétique

Formule chimique	Masse moléculaire	Densité
C ₄ H ₆ O ₃	102.09 g/mol	1.08 g/cm ³

II.1.5. Acide acétique

L'acide chlorhydrique utilisé est fabriqué par la société «Honeywell / Fluka». Ses caractéristiques sont données dans le tableau II.5.

Tableau II. 5 : Les caractéristiques de L'acide chlorhydrique.

Formule chimique	Masse moléculaire	Densité
$C_2H_4O_2$	60.05 g/mol	1.05 g/cm ³

II.1.6. Acide sulfurique

L'acide chlorhydrique utilisé est fabriqué par la société «BIOCHEM Chermopharma». Ses caractéristiques sont données dans le tableau II.6.

Tableau II. 6 : Les caractéristiques de L'acide chlorhydrique.

Formule chimique	Masse moléculaire	Pureté
H_2SO_4	98.08 g/mol	98%

II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.2.1. Préparation de fibre de noix

Dans notre étude, nous utiliserons des coquilles de noix de la région d'El-Oued, situé dans le sud-est de l'Algérie. Les coques de noix ont subi des prétraitements pour la préparation de la farine de renforcement.

- Tout d'abord, retirez quelques croûtes indésirables soigneusement à l'aide d'un couteau.
- Lavage avec de l'eau froide afin d'éliminer les impuretés solubles dans l'eau froide.
- Lavage avec de l'eau chaude pour éliminer les impuretés solubles dans l'eau chaude.
- Le séchage à l'air pendant quelques jours.
- Broyage des coquilles de noix à l'aide d'un pilon ensuite par un moulin électrique jusqu'à obtenir la taille de 500 micromètre.

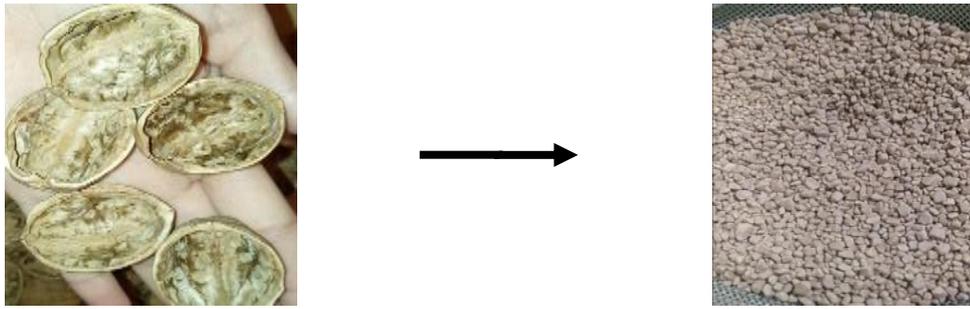


Figure II.2 : Les coquilles de noix avant et après le broyage

II.2.2. Modification chimique de la farine de noix

Toutes les concentrations sont exprimées en % massique.

II.2.2.1. Le 1^{er} traitement (alcalin "mercerisation") : modification chimique de la farine de noix par la soude NaOH

- Dans un bécher, on introduit 500g de la farine de noix et on l'immerge dans une solution de la soude NaOH à 5%, avec l'agitation pendant 7 jours.
- Filtration de la farine suivi par le lavage avec l'eau distillé contenant HCl de 5%, pour éliminer l'excès en NaOH et neutraliser la solution "pH=7".
- En fin filtration de la charge et le séchage dans une étuve à 80°C pendant 24h.



Figure II.3 : Modification chimique de la farine de noix par la soude NaOH.

II.2.2.2. La 2^{ème} traitement (Acétylation) : Modification chimique des farines de noix par Anhydride acétique

Dans ce traitement on utilise l'anhydride acétique mais avant cela nous utilisons l'acide acétique pour l'activation les parois de cellulose.

- Immerger la farine dans la solution de l'acide acétique 5% pendant 1 heure à température ambiante avec agitation, du mélange nous faisons la décantation.
- Préparer dans un bécher la solution de l'anhydride acétique 4%.
- Au-dessus de plaque chauffante on met le bécher qui contient la fibre, la solution et 10 ml de H₂SO₄.
- Laisser le tout à température de 120 °C pendant 2 heures.
- Faire l'agitation de mélange pendant une heure et demi et laisser reposer encore 30 min pour que nous faisons la décantation.
- A la fin de cette opération on débarrasse la solution de l'anhydride et on lave avec l'eau distillé très bien afin d'obtenir de neutraliser "pH=7".
- On termine par un séchage dans une étuve à 80°C pendant 24h.



Figure II.4 : Le traitement d'acétylation.



Farine de noix non traité
(FNT)



Farine de noix traitée avec
NaOH (FTA)



Farine de noix traitée avec
acétylation (FTAc)

II.3. ELABORATION DES COMPOSITES PE/ FIBRES DE NOIX

II.3.1. Préparation des composites

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

Tableau II.7 : Composition des différentes formulations.

Formulations	Les pourcentages de compositions	
	PE	FIBRE
PE	100%	0%
PE/FNT 15%	85%	15%
PE/FNT 30%	70%	30%
PE/FTA 15%	85%	15%
PE/FTA 30%	70%	30%
PE/FTAc 15%	85%	15%
PE/FTAc 30%	70%	30%

- **PE** : La formulation du PE non chargée.
- **PE/FNT** : La formulation du PE chargée avec les farines de noix non traitées.
- **PE/FTA** : La formulation du PE chargée avec les farines de noix traitées par la soude.
- **PE/FTAc** : La formulation du PE chargée avec les farines de noix traitées par l'anhydride acétique.

II.3.2. Extrusion

Les mélanges précédents sont utilisés dans une extrudeuse monovis de type PolyLab OC au Laboratoire de Génie Mécanique LGM de l'Université de Biskra. La température maximale a été maintenue entre 160°C et 200°C et la vitesse de la vis a été fixée à 45 tr/min.

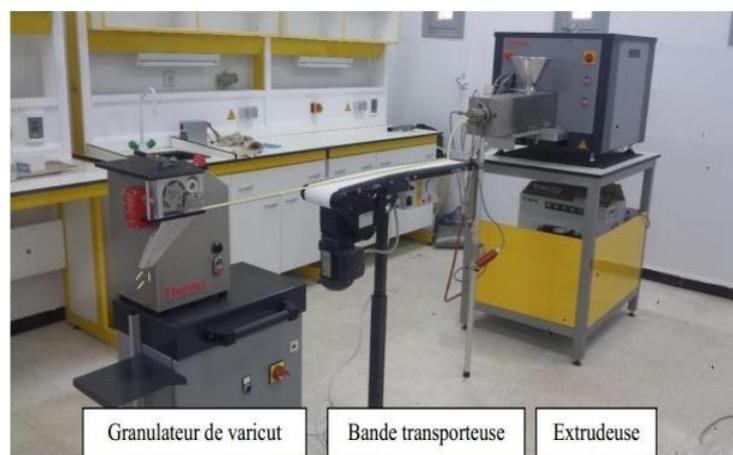


Figure II.5 : Extrudeuse de type PolyLab OC

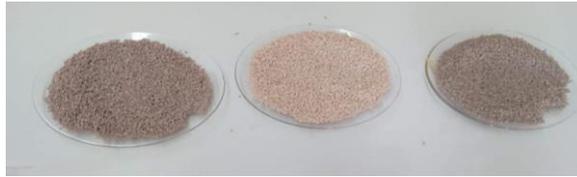


Figure II.6 : Granulés des composites de PE par la farines de noix traitées et non traitées après l'extrusion

II.3.3. Moulage des composites

La presse que nous avons utilisée pour le moulage est une presse hydraulique à chauffage électrique de type : SCHWABENTHAN POLYSTAT 300S dans ENICAB (Entreprise nationale des industries des câbles Biskra). Le moulage du composite a été réalisé comme suit : les granulés obtenus par extrusion ont été introduite dans un moule entre deux tôles d'aluminium dans une presse à une température de 180°C, à une pression de 300 bars. Un préchauffage est effectué jusqu'à ce que le mélange soit initialement fondu, et pour éviter la présence de bulles d'air, un dégazage est effectué avant l'application de la pression finale. Des plaques d'une épaisseur de 2 mm ont été obtenues puis découpées en haltères et en carrés pour différents tests de caractérisation.



Figure .II.7: Presse "SCHWABENTHAN POLYSTAT 300S"

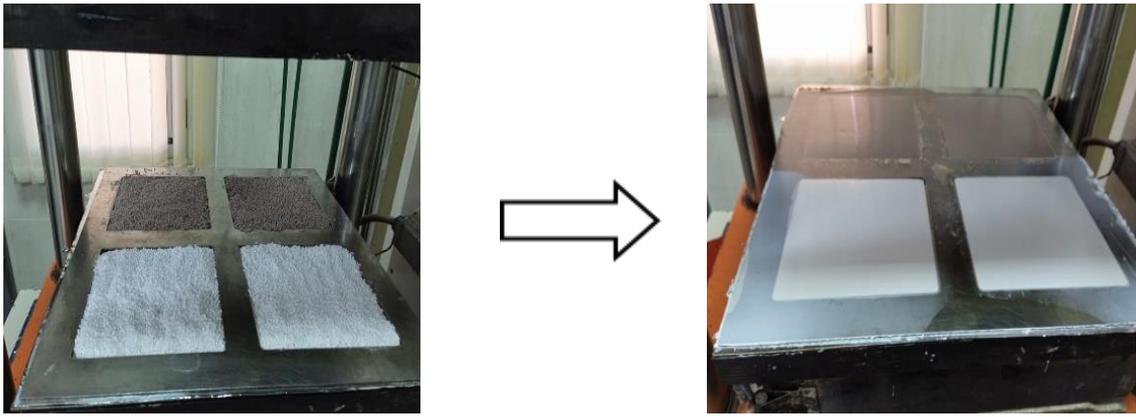


Figure II.8 : Les plaques des composites obtenus après moulage.



Figure II.9 : Le découpage des plaques sous forme d'haltères

II.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.4.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transform infrared spectroscopy) est une méthode d'analyse pour caractériser les liaisons chimiques ou la composition du matériau. Il est possible de réaliser des analyses sur des produits solides, liquides ou gazeux.

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faiscaux de marque SHIMADZU FTIR-8400S qui est installé au laboratoire de chimie de l'université de Biskra, avec une résolution de 2 cm^{-1} , dans la région 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Les échantillons à analyser sont préparés sous forme des pastilles. Il s'agit d'un mélange de 0,001g de fibres préalablement broyée (traité, ou non traité) et 0,2g de bromure de potassium (KBr)

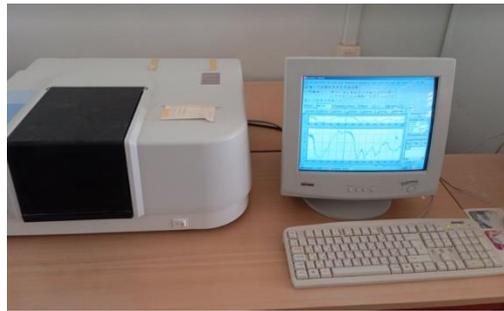


Figure II.10 : Spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S.

II.4.2. Test de dureté shore D

La dureté est une grandeur qui peut être évaluée la capacité d'une surface à se déformer lorsqu'elle est sollicitée, généralement par un poinçon qui définit la géométrie. La dureté Shore est un test empirique principalement utilisé à des fins de contrôle.

Pour déterminer la dureté des composites techniques, les élastomères utilisent la dureté Shore D. Ces mesures ont été effectuées par des testeurs de dureté Shore Zwick / Roell au niveau du laboratoire physique de la National Cable Industries Corporation BISKRA (ENICAB). Le test consiste à appliquer une force à travers un ressort calibré qui tend à entraîner une forme définie (cône) dans le matériau testé.



Figure II.11: Duromètre HPE Zwick-Roell.

II.4.3. Essai de traction

Les essais de traction sont effectués à l'aide d'une machine de traction universelle INSTRON 5969. L'essai se fait à la température ambiante à une vitesse de traction utilisée est égale à 2 mm/min.

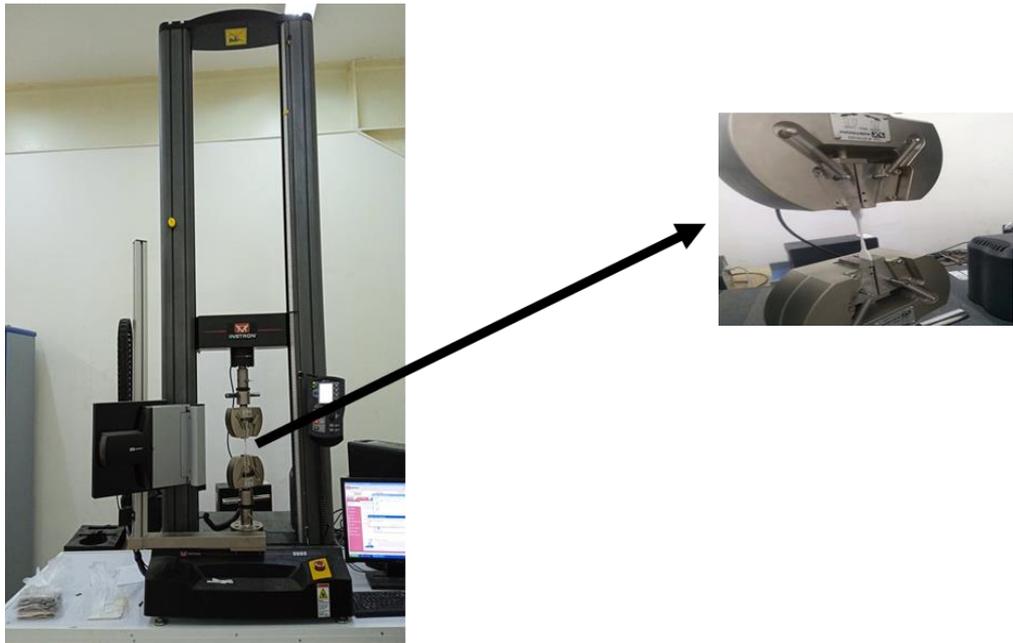


Figure II.12 : Machine de traction type INSTRON modèle 5969.

II.4.4. Test d'absorption d'eau

L'absorption d'eau des composites formulés a été réalisée selon la procédure décrite dans la norme ASTM D570. Les échantillons ont été découpés sous forme d'éprouvette carrés de 2 cm de côté et immergés dans de l'eau distillée à température ambiante. Prélevez les échantillons toutes les 24 heures et éliminer l'eau de surface avec du papier absorbant. Pesez à nouveau l'échantillon (m_t) et continuez jusqu'à ce que le poids de l'échantillon se stabilise. On les pèse (m_0).

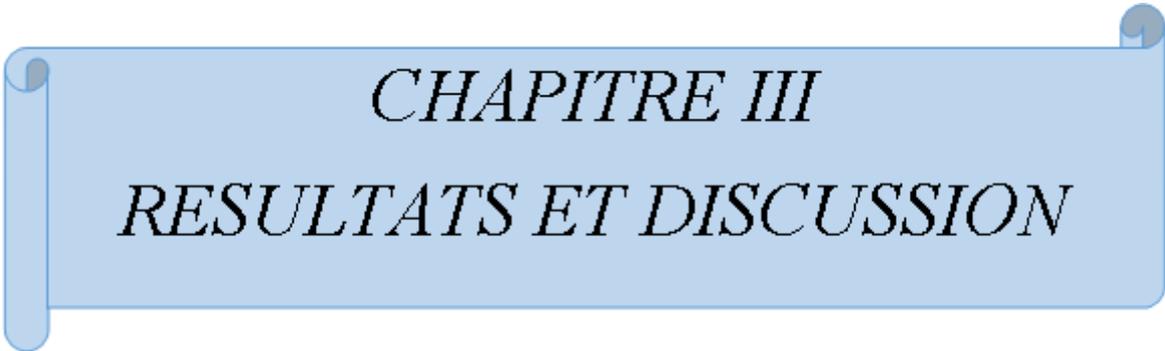
Le taux d'absorption d'eau a été calculé suivant la formule :

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

- m_0 : La masse de l'échantillon avant l'immersion.
- m_t : La masse de l'échantillon après l'immersion à l'instant (t).



Figure II.13 : Test d'absorption d'eau pour les composites PELBD/ Fibres de noix.



CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. CARACTERISATION DE LA FARINE D'ECORCES DENOIX

III.1.1. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier FTIR

Les spectres infrarouge de la farine d'écorces de noix non traités (FNT) et modifiées par mercerisation (FTA) et acétylation (FTAc) sont donnés dans la figure III.1. Deux régions d'absorption principales sont apparues dans tous les spectres dont l'une était dans la région des nombres d'ondes élevés de 2800 à 3500 cm^{-1} et l'autre dans la région des nombres d'ondes faibles de 600 à 1750 cm^{-1} . Les caractéristiques de ces charges sont dues à leurs contenus en lignine, cellulose et les hémicelluloses.

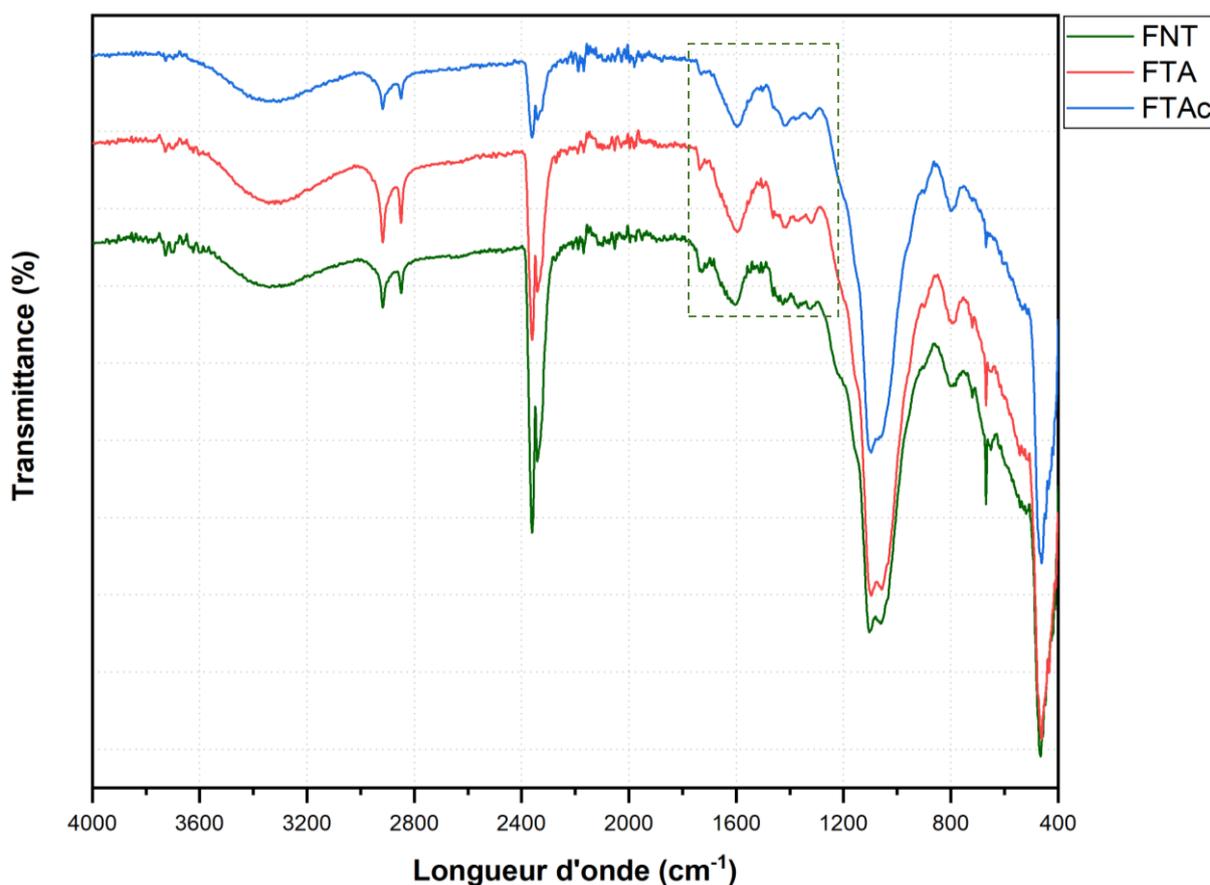


Figure .III. 1. Spectres IRTF de la farine d'écorces de noix traitées et non traitées.

- A 3337 cm^{-1} une large bande correspond à la vibration d'élongation de la liaison O-H intramoléculaire existant dans la charge organique [1].
- Les bandes à 2920 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} représentent les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H des groupes alkyle dans les liaisons aliphatiques de la cellulose et de l'hémicellulose [2].
- A 1730 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O des groupements acétyle et aux esters ironiques de l'hémicellulose et aux liaisons ester des groupes carboxyliques de l'acide férulique et paracoumarique dans la lignine et dans l'hémicellulose [3].
- A 1711 cm^{-1} et 1692 cm^{-1} étaient liés aux vibrations d'élongation C=O dans les cétones non conjuguées [4].
- Les bandes à 1657 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} sont affectées à l'eau absorbées par la farine de noix non traitée par suite à son caractère hydrophile très prononcé.
- A 1602 cm^{-1} et 1501 cm^{-1} bandes correspond à l'élongation C=C de la liaison et confirme la présence de lignine et de son groupe aromatique dans la charge naturelle [1, 5]
- La faible bande située à 1514 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de C=C du cycle benzénique de la lignine [6]
- Les bandes à 1462 cm^{-1} , 1368 cm^{-1} et 1324 cm^{-1} qui sont essentiellement dues aux vibrations de déformation des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$, contenus dans les structures de la lignine et l'hémicellulose [5]
- A 1101 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-O-C dans les liaisons 1,4-glycosidiques des unités de d-glucose dans la cellulose, qui ont été interprétées comme typiques d'une structure de cellulose [7].
- La bande à 1061 cm^{-1} attribué aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyles O-H de la cellulose et de l'hémicellulose [8]
- A 720 cm^{-1} une bande fine de très faible intensité correspond à la vibration de déformation des hydroxyles O-H
- A 669 cm^{-1} une bande fine de très faible intensité correspond à la vibration en mode flexion en dehors du plan de la liaison C-OH [9].

Après la modification chimique alcaline FTA, on observe la diminution ou des bandes qui correspondent aux groupements hydroxyles -OH. Cette diminution de l'intensité a été attribuée à la diminution des groupements hydroxyles -OH et la solubilisation de lignine. Les bandes dans la région $1730 - 1710\text{ cm}^{-1}$ disparaissent ou deviennent plus petites après un

traitement alcalin, car les groupes carboxyle et acétyle sont détruits par le traitement alcalin, et solubilité sélective des macromolécules contenant ces groupes fonctionnels des fibres dans les solutions alcalines [10]. Le spectre FTA montre aussi un abaissement des bandes à 1462-1424 cm^{-1} de la liaison C-H asymétrique des groupements OCH_3 , CH_2 de la lignine et l'hémicellulose. La diminution de l'intensité de la bande à 1101 cm^{-1} assigné à l'élongation des groupements éthers C-O-C de la lignine, cette diminution essentiellement dues à la solubilisation de la lignine, des cires et des pectines dans l'hydroxyde de sodium [11,12].

Le spectre des fibres traitées par acétylation montre la réduction de l'intensité de la bande correspondante au groupement hydroxyle de la cellulose à 3418 cm^{-1} à cause de la substitution de l'hydrogène du groupement hydroxyle par le groupement acétyle [13]. Les vibrations d'élongation des liaisons C=O et C-O à 1730 cm^{-1} est attribuée à des nouveaux groupements acétyles ajoutés à la cellulose. A 1378 cm^{-1} un pic attribué à la vibration de déformation symétrique de la liaison C-H. Après estérification, la contribution ajoutée de la vibration d'élongation du C- CH_3 de l'acétyle augmente l'intensité du bande [14, 15].

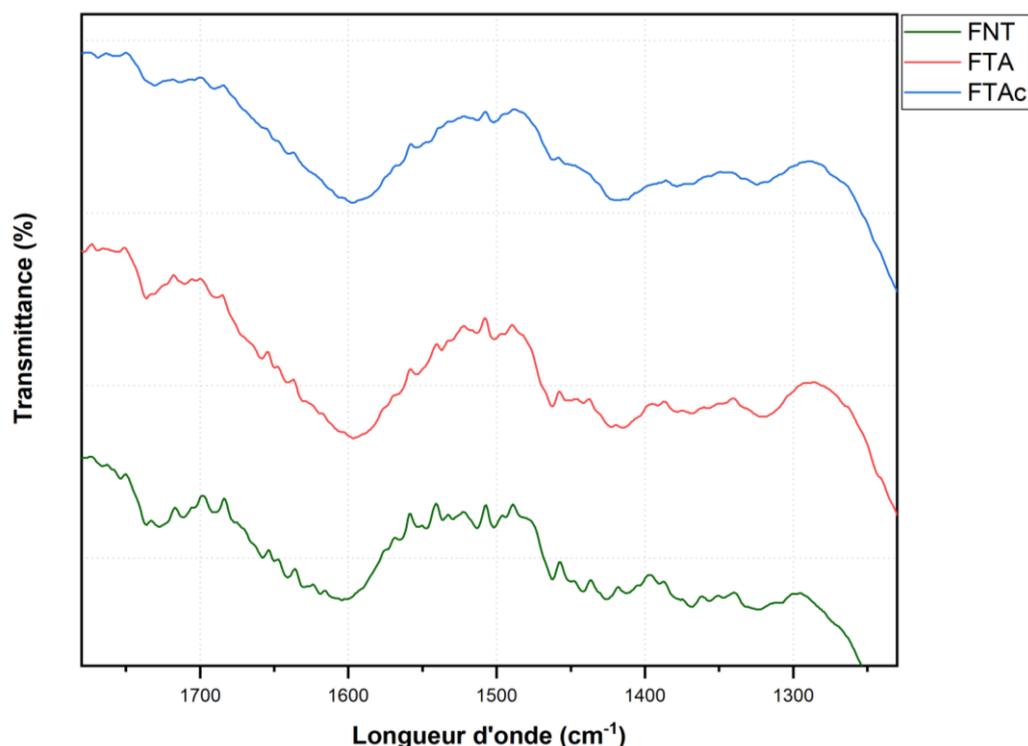


Figure III.2 : Spectres IRTF de la farine d'écorces de noix traitées et non traitées dans l'intervalle de 1250 cm^{-1} à 1850 cm^{-1}

Les quantités relatives de cellulose amorphe et cristalline peuvent être analysées à l'aide de plusieurs rapports de bandes FTIR. La bande d'absorption entre 1420 cm^{-1} et 1430 cm^{-1}

(A_{1420}) est associée à la quantité de structure cristalline de la cellulose, tandis que la bande à 898 cm^{-1} (A_{898}) est attribuée à la région amorphe de la cellulose [16]. Le rapport entre ces deux bandes d'absorption est défini par l'indice de cristallinité empirique (ou comme indice d'ordre latéral) (LOI) [17]. L'indice total de cristallinité (TIC) est défini comme le rapport d'absorbance des bandes 1372 cm^{-1} (A_{1372}) et 2900 cm^{-1} (A_{2900}) [18]. L'intensité des liaisons hydrogène (HBI) est liée au système cristallin et au degré de régularité intermoléculaire ainsi qu'à la quantité d'eau liée. Ce paramètre peut être déterminé par le rapport d'absorbance des bandes 3350 cm^{-1} (A_{3350}) et 1318 cm^{-1} (A_{1318}) [19]. Le tableau III.1 résume les valeurs TCI, LOI et HBI pour la farine d'écorces de noix non traitée et traitée.

Tableau III.1 : l'indice d'ordre latéral (LOI), l'indice total de cristallinité (TIC) et l'intensité des liaisons hydrogène (HBI) de la farine d'écorces de noix non traitée et traitée

	LOI (A_{1420}/ A_{898})	TIC (A_{1372}/ A_{2900})	HBI (A_{3350}/ A_{1318})
FNT	0.553	1.195	0.808
FTA	0.578	1.474	0.792
FTAc	0.565	1.388	0.767

Le TCI est proportionnel au degré de cristallinité de la cellulose tandis que le LOI est corrélée au degré d'ordre global de la cellulose [20]. La farine de coque de noix traitée par NaOH présente les valeurs les plus élevées en termes de TCI, et de LOI, suivie de la farine de noix traitée par acétylation FTAc. Les spectres FTIR suggèrent que les échantillons traités en milieu alcalin présentent un degré de cristallinité plus élevé et une structure de cellulose plus ordonnée que la farine non traitée. Cela confirme que le traitement par NaOH élimine les composants amorphes (hémicellulose et la lignine) de la farine et l'apparition de la cellulose à la surface. En ce qui concerne la farine traitée par acétylation les valeurs de TCI, et de LOI, sont inférieures à celle de FTA, mais toujours supérieures par rapport à FNT, cela peut être expliqué par le greffage de la cellulose par les groupements acétyles après le traitement d'acétylation.

Les valeurs HBI des coquilles de noix non traitées ont montré une valeur plus élevée à celles des farines traitées FTA et FTAc. Ce résultat indique que les coques non traitées avaient une intensité de liaison hydrogène plus élevée que les coques traitées. La farine non

traité a une plus grande quantité d'eau liée que les farines traités en raison de la présence majeure de composants amorphes, conduisant ainsi à des valeurs HBI plus élevées [21, 22].

Les mécanismes de modification de la cellulose par NaOH puis par acétylation ont été confirmés par l'analyse IRTF, ces réactions sont réalisées comme suit :

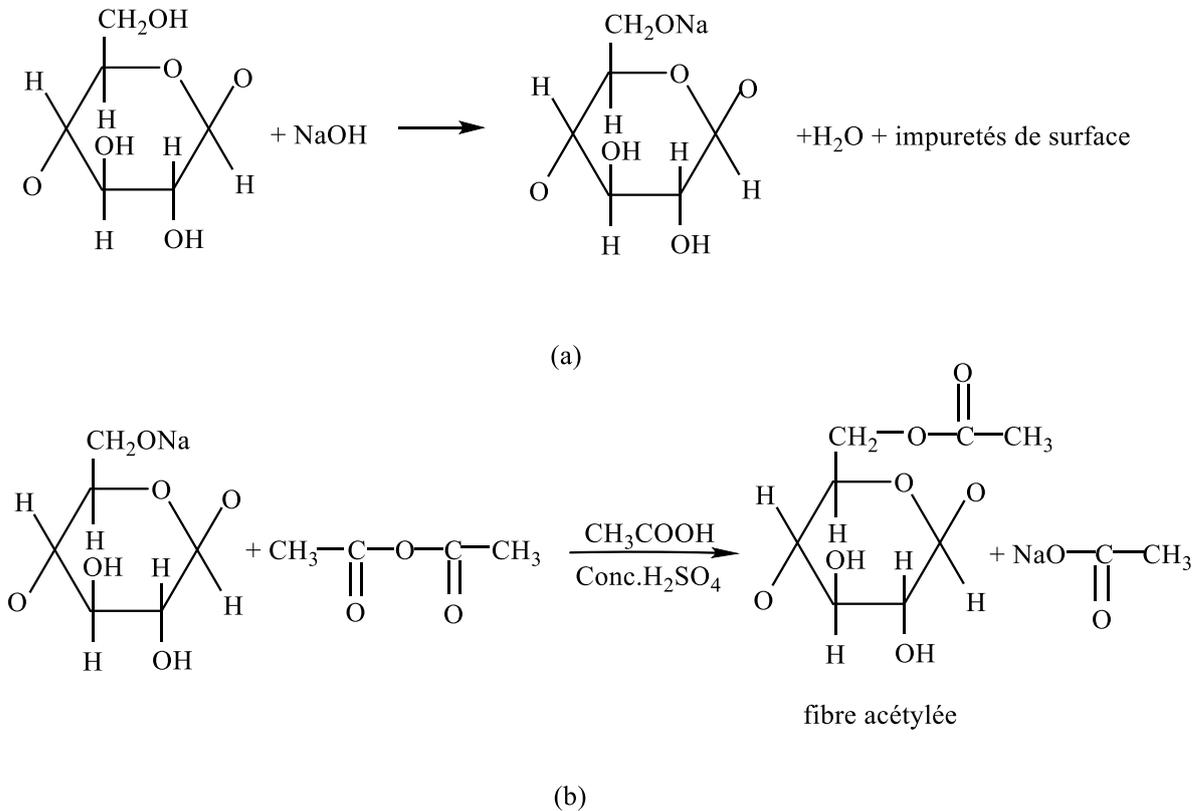


Figure III.3 : mécanisme de réaction possible de la farine de coquilles de noix avec (a) NaOH et (b) acétylation [23].

III.2. CARACTERISATION DES COMPOSITE ELABORES

III.2.1. Caractérisation mécanique

III.2.1.a. Evolution de la contrainte à la traction

L'évolution de la résistance à la rupture des composites non traités et traités en fonction du taux de la farine des coquilles de noix est illustrée sur la figure III.4. On remarque que l'incorporation de la charge lignocellulosiques de coquille de noix provoque un abaissement de la contrainte à la rupture du polymère PE. Avec l'incorporation de 15 % et 30% en poids de farine dans le polymère PE, la réduction de la résistance à la traction était de

l'ordre de 1.07% et 39.54% respectivement. Il est également indiqué dans la littérature que l'incorporation de farines de coquilles de noix dans la matrice de polyéthylène diminuait la résistance à la traction [24]. Lorsque la teneur en farine est faible, la charge est distribuée sous forme d'îlots dans le PE, et elle est incapable de former une phase continue. La distance entre la poudre de fibre était grande, et il n'y avait aucune restriction sur la formation de particules rigides [25, 26].

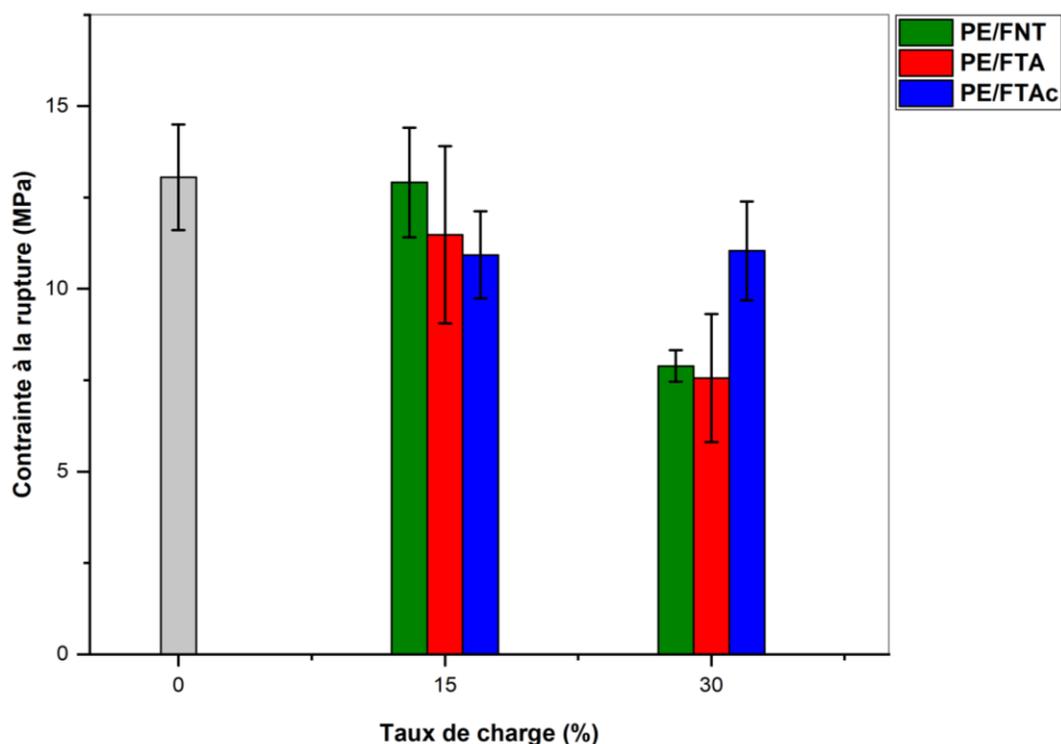


Figure III.4 : Evolution de la contrainte à la rupture des composites en fonction du taux de la charge traitée et non traitée.

La modification alcaline suivit par le traitement acide a amélioré l'adhésion entre la fibre et la matrice en réorganisant la structure et en éliminant les composés amorphes de la macromolécule. De plus, le traitement alcalin a augmenté la rugosité et la quantité de cellulose sur la surface du composite, ce qui influence positivement l'interaction fibre-matrice. On s'attend à ce que cela améliore les propriétés mécaniques du matériau [27]. De manière cohérente, la charge de coquille de la noix modifiés par l'acide FTAc augmente les valeurs de résistance à la traction des composites par rapport aux composites bruts, et des valeurs encore plus élevées ont été obtenues les composites PE/FTAc₃₀ et le maximum était de 12.04 MPa.

III.2.1.b. Evolution de la déformation à la rupture

La déformation à la rupture des composites renforcés par les particules de coquilles de noix réduit avec l'augmentation du pourcentage de la charge (Figure III.5). Il passe de 22.87% pour la matrice PE vierge à 8.93% et 3.88 % pour les composites à PE/FNT₁₅ et PE/FNT₃₀ respectivement. On explique cette diminution par la fragilité du matériau du fait de la nature hydrophile de la farine non traitée qui absorbe plus d'humidité et provoque un gonflement dans la matrice du PE. Aussi le taux de la charge à 30% crée des défauts dans le système et réduit les interactions inter-chaines, associées à une variation ductile-fragile du comportement du matériau [26].

Les traitements chimiques de la charge des coquilles de noix apportent une amélioration, estimée à 5.49% et 7.12% que pour les formulations PE/FTA₃₀ et PE/FTAc₃₀ respectivement mais pas en termes de déformation globale par rapport au PE vierge. Cette augmentation est principalement attribuée à une meilleure dispersion de la fibre traitée qui confère une certaine flexibilité au matériau [22, 27].

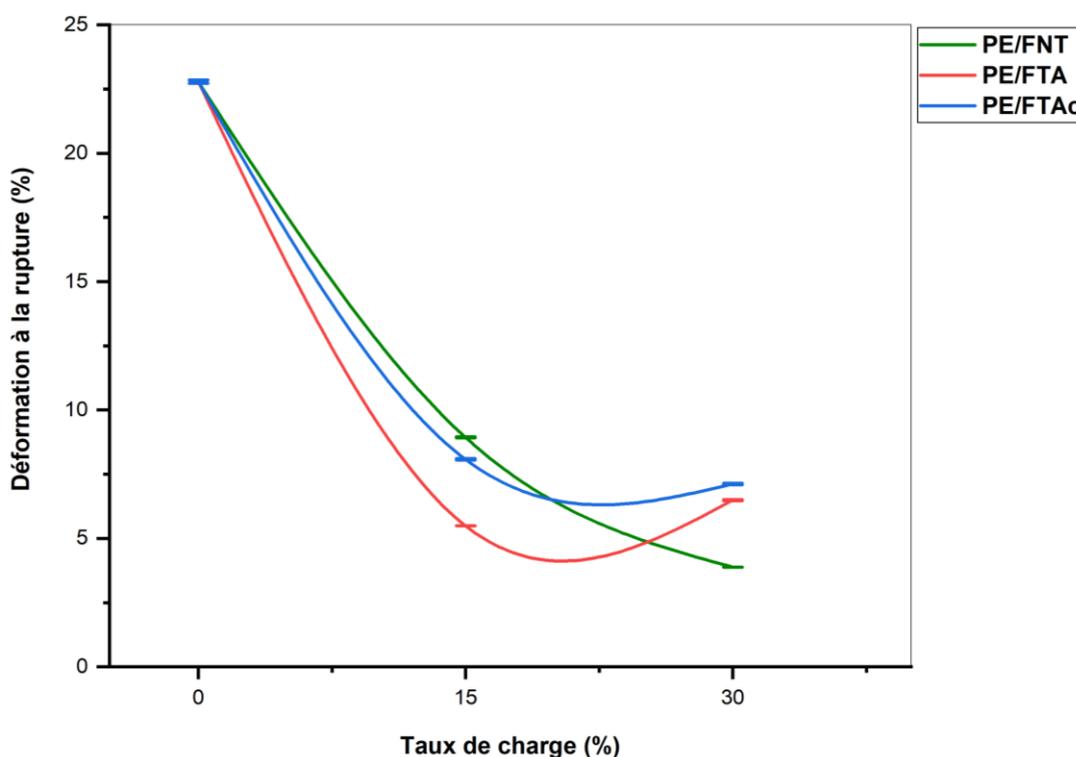


Figure III.5 : Evolution de la déformation à la rupture des composites en fonction du taux de la charge traitée et non traitée.

III.2.1.c. Evolution de module d'Young

La figure III.6 met en évidence l'évolution du module d'Young des composites PE/farine des coquilles de noix en fonction du taux de charge à 15% et 30% traitées et non traitées. D'après ces courbes on peut voir clairement que le modules d'Young des composites élaborés augment au fur et à mesure avec l'augmentation du taux de la charge traitées et non traitées et aussi plus important que celui du PE. Incorporation de la charge dans la matrice PE augmente la rigidité des composites.

En outre Les composites PE/FTA et PE/FTAC marque une augmentation du module d'Young, cela peut être expliqué par la bonne orientation des particules de le charge traités [28]. La diminution de la rigidité des composite PE/FTA₃₀ peut être expliquée par le changement du mécanisme de déformation car le changement d'interaction ne justifie pas la diminution du module [29].

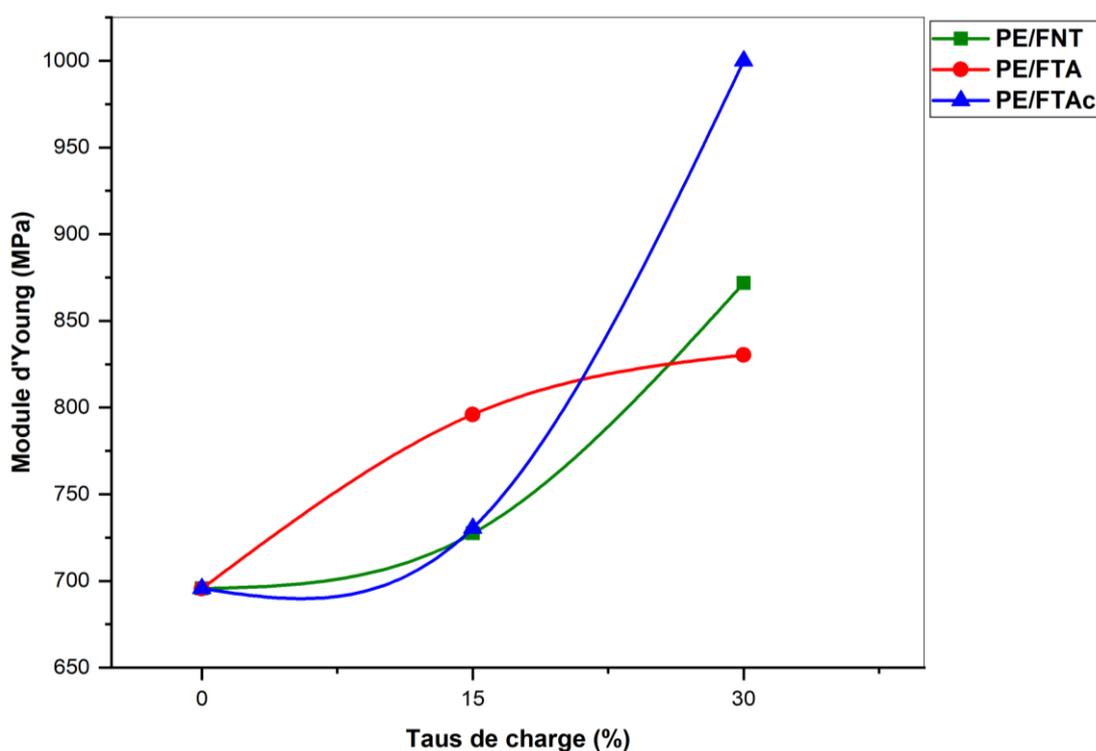


Figure III.6 : Evolution de module d'Young des composites en fonction du taux de la charge traitée et non traitée.

III.2. 2. Test de la dureté Shore D

La dureté d'un échantillon particulier se rapporte à sa résistance à la pénétrabilité quand une charge est appliquée. La figure III.7 montre l'effet du taux de charge et des traitements chimiques sur la dureté des composites.

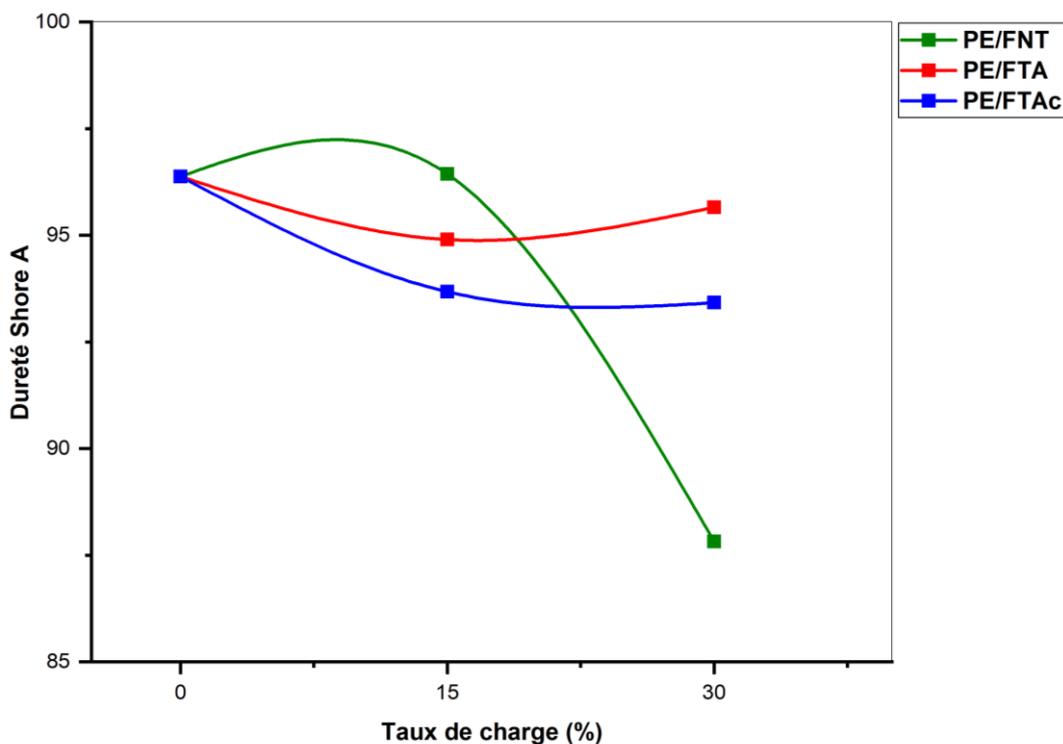


Figure III.7 : Evolution de la dureté Shore des composites en fonction du taux de la charge traitée et non traitée.

Les courbes montrent diminution de la dureté avec l'incorporation de la farine de la coquille de noix non traitée à 15% et 30%. Ces résultats peuvent être expliqués que l'incorporation de la farine de la noix non traitée donne des composites avec une faible adhésion interfaciale qui abaisse la dureté des composites PE/FNT. La dureté est une mesure de la résistance à l'usure et à l'abrasion, puisque les matériaux durs résistent mieux aux frottements [30].

L'incorporation de la farine traitée par la soude (FTA) dans le polyéthylène est accompagnée d'une diminution de la dureté des composites PE/FTA₁₅ comparé aux composites PE/FNT₁₅. Sabu Thomas et al [31] attribuent cela à la plastification de la farine après le traitement, ce qui rend le composite moins dur, en lui conférant des propriétés de souplesse et le caractère non cassant. Alors l'augmentation de taux de charge conduit à l'augmentation

de la dureté est interprétée par la bonne dispersion de la fibre dans la matrice avec la diminution des vides et une plus forte adhésion interfaciale fibre-matrice [32, 33].

III.2.3 Taux d'absorption d'eau

L'évolution d'absorption de l'eau des composites PE/FNT a été suivie en pleine immersion dans l'eau distillée pour une période de 912 heures comme le montre la Figure III.8. Le taux d'absorption d'eau augmente avec le temps d'immersion et le taux de la farine de coquilles de noix non traitée dans la matrice du polyéthylène, ce qui est tout à fait attendu, du fait que la farine du grignon d'olive est fortement riche en groupements hydroxyles, ces derniers forment avec les molécules d'eau des liaisons hydrogènes, donc plus le taux de la farine est élevé, plus la concentration en OH s'accroît et par conséquent le taux d'absorption devient plus important [30].

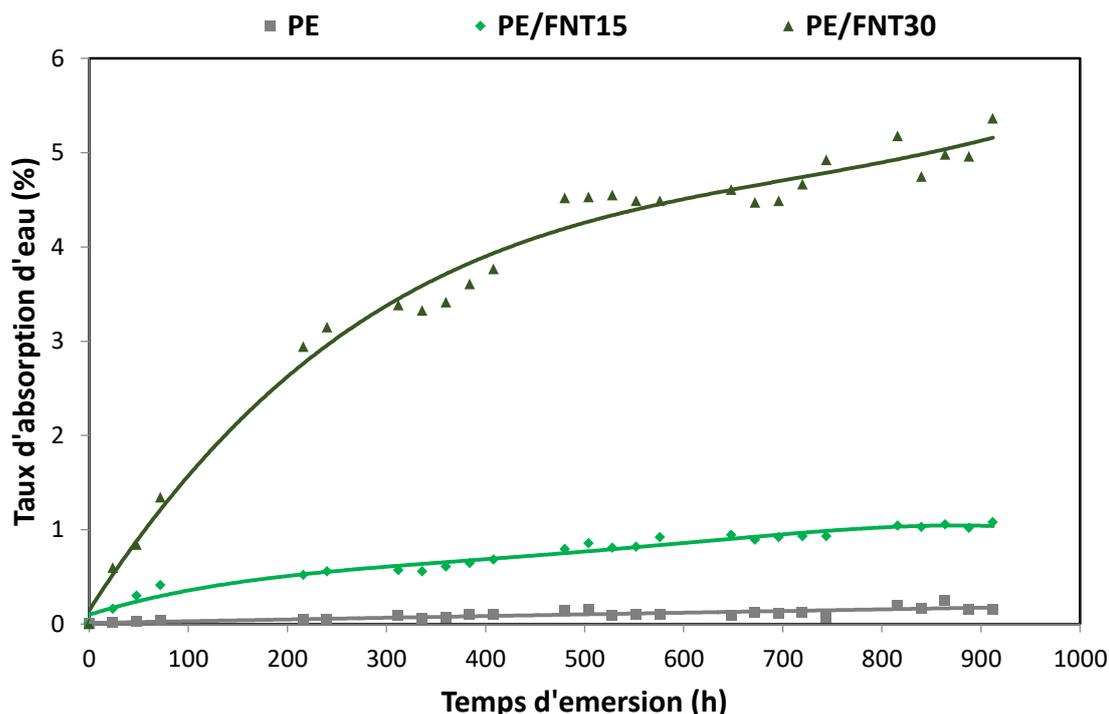


Figure III.8 : Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PE/FNT en fonction du temps.

Les figures III.9 et III.10, représentent la variation du taux d'absorption d'eau des composites chargés à différents taux de charge traité et non traité à 15 et 30% respectivement en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée. On voit clairement que les taux

d'absorption d'eau des composites sont inférieurs à ceux des composites non traités PE/FNT. Ce résultat peut être attribué à la diminution de la concentration des groupements OH de la farine lors de la modification chimique. On remarque que les composites PE/FTAc présente des taux d'absorption inférieurs ceci est attribué au fait que l'acétylation recouvre mieux la surface de la farine, en lui fournissant une meilleure protection à la pénétration de l'eau à l'intérieur du composite. Ce traitement a donc amélioré la compatibilité entre le renfort et la matrice, ce qui a engendré une bonne adhésion interfaciale, se traduisant par une diminution des microvides interfaciale, et par voie de conséquence, une diminution du taux d'absorption d'eau [34, 35].

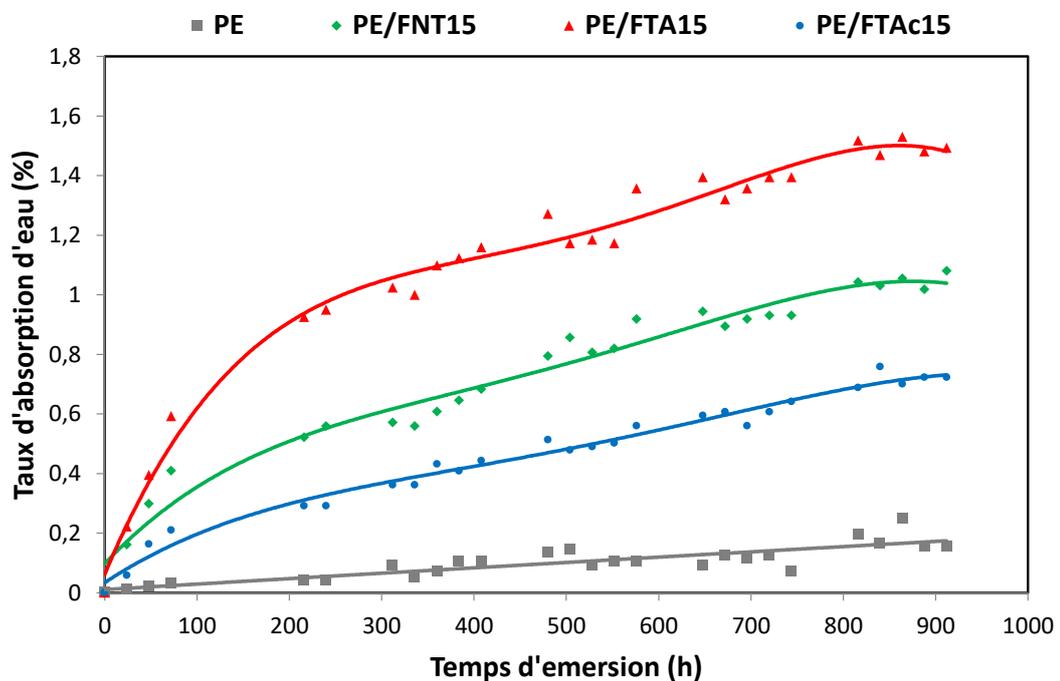


Figure III.9 : Evolution du taux d'absorption d'eau de polyéthylène et de ces composites traités et non traités avec 15% de charge en fonction du temps

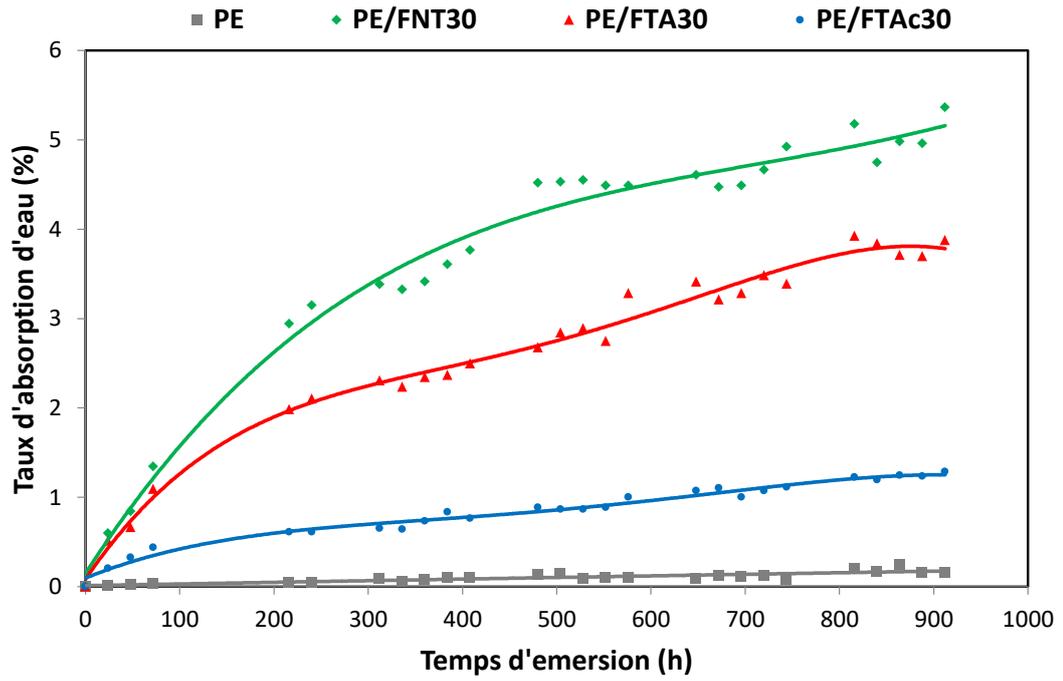


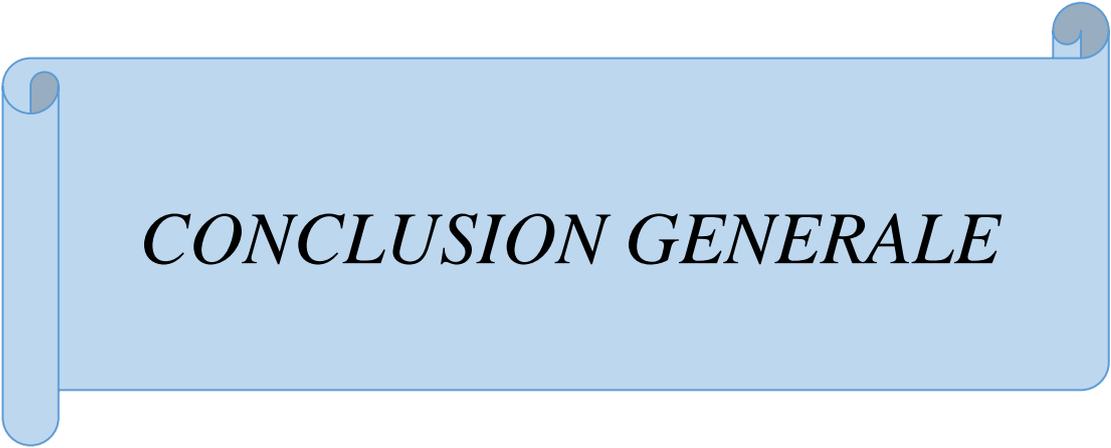
Figure III.10 : Evolution du taux d'absorption d'eau de polyéthylène et de ces composites traités et non traités avec 30% de charge en fonction du temps.

Référence

- [1] Kamila Salasinska, Mateusz Barczewski, Rafał Go' rny, Arkadiusz Klozin' ski, Evaluation of highlyfilledepoxy composites modified with walnut shell waste filler, *Polym. Bull.* (2018) 75:2511–2528.
- [2] K. J. Nagarajan, A. N. Balaji, Extraction and characterization of alkali-treated red coconut empty fruit bunch fiber, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 21:5, 387-395, 2016.
- [3] Dingyuan Zheng, Yangyang Zhang, Yunfeng Guo, Jinquan Yue, Isolation and Characterization of Nanocellulose with a Novel Shape from Walnut (*Juglans Regia L.*) Shell Agricultural Waste, *Polymers* 2019, 11, 1130- 1144.
- [4] Amaia Morales, Jalel Labidi, Patricia Gullón, Hydrothermal treatments of walnut shells: A potential pretreatment for subsequent product obtaining, *Science of the Total Environment*, 2021, 764, 142800
- [5] S. NEDJMA, H. DJIDJELLI, A. BOUKERROU, D. BENACHOUR, N. CHIBANI, deinked and acetylated fiber of newspapers, *journal of applied polymer science*, 123: 1-7, 2012.
- [6] Farhan AM, Salem NM, Al-Dujali AH, Awwad AM (2012) Biosorption studies of Cr(VI) ions from electroplating waste water by walnut shell powder. *Am J Environ Eng* 2:188–195.
- [7] Luzi, F.; Puglia, D.; Sarasini, F.; Tirillo, J.; Maffei, G.; Zuorro, A.; Lavecchia, R.; Kenny, J.M.; Torre, L. Valorization and extraction of cellulose nanocrystals from North Africangrass: *Ampelodesmosmauritanicus* (Diss). *Carbohydr. Polym.* 2019, 209, 328–337.
- [8] K. BledzkiGassan, Composites reinforced with cellulose based fibres, *Review, J Progress in Polymer Science*, 1999; 24: 221-274.
- [9] D.DASONG, F.MIZI, Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier transform infrared spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, 55, 300–306, 2011.
- [10] Ruya Isam Bakr Albaker, Suheyla Kocaman, Mustafa Esen Marti, Gulnare Ahmetli1, Application of various carboxylic acids modified walnut shell waste as natural filler for epoxy-based composites, *J Appl PolymSci.* 2021;138:e50770.
- [11] F. ZHOU, G. CHENG, B. JIANG, Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers, *Applied Surface Science*, 292, 806- 812, **2014**
- [12] E, F. MARQUÈS, J, A. MÉNDEZ, M, A. PÈLACH, F. VILASECA, J. BAYER ET P, Mutjé, Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites

- reinforced with recycled fibers, *Chemical Engineering Journal*, 166, 1170–1178, 2011.
- [13] Ifuku, S.; Morooka, S.; Morimoto, M.; Saimoto, H. Acetylation of chitin nanofibers and their transparent nanocomposite films. *Biomacromolecules* 2010, 11, 1326–1330.
- [14] Sun, X.F.; Sun, R. Comparative study of acetylation of rice straw fiber with or without catalysts. *Wood Fiber Sci.* 2007, 34, 306–317.
- [15] Taek-Jun Chung, Ji-Won Park, Hyun-Ji Lee, Hueck-Jin Kwon, Hyun-Joong Kim, Young-Kyu Lee, William Tai Yin Tze, The Improvement of Mechanical Properties, Thermal Stability, and Water Absorption Resistance of an Eco-Friendly PLA/Kenaf Biocomposite Using Acetylation, *Appl. Sci.* 2018, 8, 376;
- [16] Akerholm, M., Hinterstoisser, B., Salmen, L., 2004. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 339, 569–578.
- [17] Hurtubise, F.G., Krässig, S., 1960. Classification of fine structural characteristics in cellulose by infrared spectroscopy. Use of potassium bromide pellet technique. *Anal. Chem.* 32, 177–181.
- [18] Nelson, M.L., O'Connor, R.T., 1964. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystallattice type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* 8, 1311–1324.
- [19] Nada, A.-A.M.A., Kamel, S., El-Sakhawy, M., 2000. Thermal behaviour and infrared spectroscopy of cellulose carbamates. *Polym. Degrad. Stabil.* 70, 347–355.
- [20] Carrilo, F., Colom, X., Suñol, J.J., Saurina, J., 2004. Structural FTIR analysis and the thermal characterization of lyocell and viscose-type fibers. *Eur. Polym. J.* 40, 2229–2234.
- [21] Poletto, M., Ornaghi Jr, H.L.O., Zattera, A.J., 2014. Native Cellulose: structure, characterization and thermal properties. *Materials* 7.
- [22] Ander Orue, Arantxa Eceiza, Aitor Arbelaiz, The use of alkali treated walnut shells as filler in plasticized poly(lactic acid) matrix composites, *Industrial Crops and Products*, 2020, 145, 111993.
- [23] Haydar U Zaman and Ruhul A Khan, Acetylation used for natural fiber/polymer composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1–21, 2019
- [24] Qingfa Zhang, Yukang Li, Hongzhen Cai, Xiaona Lin, Weiming Yi, Jibing Zhang, Properties comparison of high density polyethylene composites filled with three kinds of shell fibers, *Results in Physics*, 2019, 12 ; 1542-1546
- [25] N, M. STARK, R, E. ROWLANDS, Effects of wood fiber characteristics on mechanical

- properties of wood/polypropylene composites, *Wood and fiber science*, 35, 167-174, **2003**.
- [26] S. MIGNEAULT, A. KOUBAA, F. ERCHIQUI, A. CHAALA, K. ENGLUND and M. WOLCOTT, Effect of Processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic composites, *compos, Part A*, 40, 80-85, **2008**.
- [27] Tran Huu Nam, , Nguyen Huy Tung, Satoshi Kobayashi, Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly(butylene succinate) biodegradable composites, *Compos. Part B* 2011, 42, 1648 – 1656
- [28] J. E.CRESPO, R.BALART, L.SANCHEZ, J.LOPEZ, Mechanical behaviour of vinyl plastisols with cellulose fillers, Analysis of the interface between particules and matrices, *Int J Adhesion & Adhesives*, 27,422-428, **2007**.
- [29] MINGZHU PAN, S. Y. ZHANG, and DINGGUO ZHOU, Preparation and Properties of Wheat Straw Fiber - polypropylene Composites, *journal of composites marerial*, 44, 1065, **2010**.
- [30] M.U Obidiegwu1, S. C. Nwanonyi, I.O Eze, I. C. Egbuna, The Effect of Walnut Shell Powder on the Properties of Polypropylene Filled Composite, *The International Asian Research Journal* 02(01): 22-29, 2014.
- [31] M. Jacob John, F. Bejoy, K.T. Varughese, S. Thomas, Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2008**; 39: 352-363.
- [32] J.O Agunsoye, S.A. Bello, S.O. Azeez, A.A. Yekinni, R.G. Adeyemo, Recycled Polypropylene Reinforced Coconut Shell Composite: Surface Treatment Morphological, Mechanical and Thermal Studies, *International Journal of Composite Materials*, **2014**; 4: 168-178.
- [33] D. Bachtiar, M.S. Sapuan Salit, E. Zainudin, K. Abdan, K.H.M. Dahlan, Effects of alkaline treatment and compatibilizing agent on tensile properties of sugar palm fiber reinforced high impact polystyrene composites, *BioResources*, **2011**; 6: 4815-4823.
- [34] Roger M. Rowell, A simplified procedure for the acetylation of hardwood and Softwood flakes for flake board production, *Journal of wood chemistry and technology*, 6(3), 427-448 (1986).
- [35] R. M. Rowell, Acetylation of natural fibers to improve performance, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 418, pp. 153–164, 2004



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude réalisée dans ce travail avait pour objectif d'élaborer des composites à base de polyéthylène renforcé par de la farine de coquille de noix. Nous nous sommes intéressés particulièrement au problème d'adhésion à l'interface farine /matrice. Par ailleurs, deux modes de traitement ont été choisis. Le premier traitement consiste à la modification de la farine par mercerisation (NaOH), la deuxième modification est l'acétylation avec l'anhydride acétique. La mise en évidence de la modification a été examinée par l'analyse IRTF, et l'impact des traitements sur les propriétés physico-mécaniques des composites ont été de même étudiés.

Compte tenu des résultats obtenus, on peut conclure que :

- Les résultats de la spectroscopie IRTF de la farine de noix traitée et non traitée, révèlent que la réaction de mercerisation a été confirmée par la diminution de la bande d'absorption des groupements –OH située à 3430 cm^{-1} , $1462\text{-}1424\text{ cm}^{-1}$ et à 1101 cm^{-1} . La disparition des bandes d'absorption à 1730 cm^{-1} correspondantes à la liaison C=O et C-O du groupement acétyle des hémicelluloses et à la liaison C-O-C de la lignine respectivement. Pour la farine de la noix traitée par acétylation, les résultats de l'analyse IRTF ont permis de confirmer la réaction par l'apparition des bandes à 1730 cm^{-1} attribuée à des nouveaux groupements acétyles ajoutés à la cellulose
- Le comportement mécanique des composites PE/FNT montre qu'avec l'augmentation du taux de la charge non traitée, la contrainte et l'allongement à la rupture diminuent, alors que le module d'élasticité et la dureté Shore croient progressivement. Après modification chimique, les propriétés de mécanique enregistrent des améliorations.
- Le taux d'absorption d'eau dépend du temps d'immersion, du taux de la charge mais aussi du type de traitement qui confère un caractère plus au moins hydrophobe aux matériaux, qui se traduit par une diminution du taux d'absorption d'eau.

Résumé

L'objectif de cette étude est de discuter de certains aspects liés à l'augmentation de la compatibilité entre le polymère et la fibre naturelle et à l'amélioration de la distribution de la fibre dans la matrice thermoplastique, où nous avons mis en évidence l'exploitation des déchets lignocellulosiques, un intérêt particulier a été porté au fibre de noix. Ce travail a deux parties principales que nous avons d'abord pris soin du traitement des fibres de noix en utilisant deux types de réactions chimiques (traitement alcalin, acétylation). La deuxième partie porte sur l'élaboration des composites à base polyéthylène ainsi que l'effet de la modification et du taux de fibres sur les propriétés des composites PE/farine de noix. Pour la caractérisation des composites élaborées, nous avons effectué différents tests de caractérisation à savoir, IRTF, l'absorption d'eau, dureté Shore et les tests de traction.

Mots-clés : polyéthylène, Matériau composite, coquille de noix, Traitement alcalin acétylation.

Abstract

The objective of this study is to discuss some aspects related to increasing compatibility between polymer and natural fiber and improving fiber distribution in thermoplastic matrix. This work has two main parts that we first took care of processing walnut fibers using two types of chemical reactions (alkaline treatment, acetylation). The second part deals with the development of polyethylene-based composites and the effect of modification and fiber content on the properties of PE/walnut flour composites. For the characterization of the elaborated composites, we carried out various tests of characterization namely, IRTF, water absorption, Shore hardness and tensile tests.

Key words: polyethylene, composite material, walnut shell, alkali treatment, acetylation.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو مناقشة بعض الجوانب المتعلقة بزيادة التوافق بين البوليمر والألياف الطبيعية وتحسين توزيع الألياف في مصفوفة البلاستيك الحراري، حيث سلطنا الضوء على استغلال النفايات السيلولوزية، وقد تم إيلاء اهتمام خاص لألياف قشور الجوز. يحتوي هذا العمل على جزأين رئيسيين اعتنينا أولاً بمعالجة ألياف الجوز باستخدام نوعين من التفاعلات الكيميائية (العلاج القلوي والأسيتيل). يتناول الجزء الثاني تطوير المركبات القائمة على البولي إيثيلين وتأثير التعديل ومحتوى الألياف على خصائص مركبات دقيق الجوز/البولي إيثيلين، لتحديد خصائص المركبات الجديدة، أجرينا اختبارات توصيف مختلفة، وهي امتصاص الماء، الأشعة الحمراء IRTF، امتصاص الماء، الصلابة واختبارات الشد.

الكلمات المفتاحية: البولي إيثيلين، المادة المركبة، ألياف الجوز، المعالجة القلوية، الاسترة.