

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou



Faculté des Sciences
Département de Chimie

THESE

Présenté par

RAHMOUNE Mohand Ameziane

En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat es Science

Chimie

Option : Chimie de l'environnement

**Etude des propriétés physico-chimiques et thermomécaniques d'un nouveau
matériau composite à base de fibres végétales et de déchets de PVC**

Soutenue le 21 janvier 2017 devant le jury composé de :

- **Président :** Mr Halem Nacer, Professeur, UMMTO, Tizi Ouzou.
- **Rapporteur :** Mme Fernane Farida, Professeur, UMMTO,
- **Examineurs :** Mr Didi Mohamed Amine, Professeur, U/Tlemcen
Mr Aouabed Ali, Professeur, U/Blida
Mr Sahmoune Mohamed Nacer, Professeur, U/Boumerdes

Je dédie ce travail à mon défunt père, à ma mère

À ma famille

À mes ami(e)s

*Je remercie **Dieu** pour son aide.*

Je remercie Mesdames Amina Benhammou et Farida Fernane pour tous leurs conseils, gentillesse, et disponibilités, et surtout leurs aides précieuses.

Mes remerciements sont aussi destinés pour tous les agents et responsables des sociétés SOUNDIOUS energy Calpast, CATEL et CABEL pour nous avoir permis de travailler sur leurs matériels et d'utiliser leurs produits, ainsi que Mesdames Louni et Bradai pour leurs aides.

Je remercie également Messieurs les Professeurs Nacer Halem, Mohamed Amine Didi, Ali Aoubed et Mohamed Nacer Sahmoune pour avoir accepté de juger mon travail.

Résumé

L'élaboration des matériaux composites bois/polymères est conditionnée par l'amélioration de la compatibilité entre la charge végétale et la matrice polymère, c'est dans cet esprit que la modification de la charge ou de la matrice est utilisée.

Dans ce travail, on a modifié trois types de charges végétales, en l'occurrence les farines de grignon d'olive, noyaux de datte et de roseau. Pour ce faire on a utilisé le chlorure de benzoyle(CB), le dimethoxydimethylsilane (DMDMS) et le prétraitement sodique suivi du dimethoxydimethylsilane (SDMDMS) comme agents de modifications chimiques des charges. La différence entre les charges brutes et modifiées a été mise en évidence par IRTF, test d'absorption et ATG. Cette dernière technique montre que toutes les modifications apportent de la stabilité thermique.

On a aussi élaboré des composites PVC plastifié /charges vierges et modifiées et PVC semi rigide / farines vierges et modifiées avec une teneur de 10 à 50pcr pour chaque charge végétale.

Ces composites ont été caractérisés par le test d'absorption d'eau, tests mécaniques de traction (contrainte-déformation). Un choix motivé pour des considérations économiques, environnementales et techniques est porté sur la formulation du composite PVC P/ND chargé à 20 pcr de charge non modifiée et modifiée. Cette dernière a été soumise à des analyses ATG, DMA et une observation au MEB.

Les valeurs de l'absorption d'eau montrent une amélioration du caractère hydrophobe de tous les composites à charges modifiées, chose qui s'est répercuté positivement sur les tests mécaniques.

L'analyse thermogravimétrique du composite chargé à 20 pcr de ND non modifiée et modifiée montre que le PVC P/ND modifiée par le chlorure de benzoyle est le plus stable thermiquement, à cause du probable rôle stabilisant du noyau aromatique du chlorure de benzoyle, alors que l'analyse DMA et MEB montrent que la modification au SDMDMS est celle qui améliore plus la compatibilité charge/matrice.

Mots clés : Charges végétales, déchets de PVC, stabilité thermique, modification chimique.

Abstract

The development of composite wood / polymer materials is conditioned by improving the compatibility of the vegetable filler and the polymer matrix, it is in this spirit that the change in the load or the matrix is used.

In this work, we changed three types of vegetable fillers, ie the pomace olive flour, date stone and reed. To do benzoyl chloride was used (CB), dimethoxydimethylsilane (DMDMS) and sodium pretreatment followed by dimethoxydimethylsilane (SDMDMS) as chemical modifier.

The difference between gross and modified fillers was demonstrated by FTIR absorption test and ATG. The latter technique showed that all modifications improve the thermal stability.

It has also developed composites PVC plasticized / virgin and modified fillers and semi rigid PVC / virgin flour and modified with a content of 10 to 50pcr for each vegetable filler. These composites have been characterized by the water absorption test, mechanical tests (stress-strain). A choice motivated to economic, environmental and technical considerations is focused on the formulation of the PVC P / ND composite filled with 20 phr of unmodified and modified filler.

The latter was subjected to TGA analysis, DMA, and SEM observation. The values of water absorption show an improvement in hydrophobicity of all composites modified loads, something which impacted positively on mechanical tests.

Thermogravimetric analysis of the composite filled with 20 phr of unmodified and modified ND shows that PVC P / N changed by benzoyl chloride is the most thermally stable, because of the likely role of stabilizing the aromatic ring of the benzoyl chloride, then the DMA and SEM analysis show that the change in SDMDMS is one that improves compatibility more charge / matrix.

Keywords: Vegetable fillers, PVC waste, thermal stability, chemical modification.

Liste des abréviations

WPC : Wood plastic composite.

CB : Chlorure de benzoyle.

DMDMS : Diméthylediméthoxysilane.

SDMDMS : Prétraitement sodique suivi du traitement au Diméthylediméthoxysilane.

GO: Grignon d'olive.

ND : Noyaux de datte.

Ro : Roseau.

NT : non traitée.

KBr : Bromure de potassium.

T cell : Taux de cellulose.

T cendre : Taux de cendre.

T lig : Taux de lignine.

Them : Taux d'hémicellulose.

T ext : Taux d'extractible.

PVC: Polychlorure de vinyle.

PVC P : Polychlorure de vinyle plastifié.

PVC SR : Polychlorure de vinyle semi-rigide.

DOP: Dioctylphtalate.

Pcr : Partie par résine.

PP: Polypropylène.

PEHD: Polyéthylène haute densité.

PEBD: Polyéthylène basse densité.

PET : Polyéthylènetéréphtalate.

AM : Anhydride maléique.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

MEB : Microscope électronique à balayage.

DMA : Analyse mécanique dynamique.

DSC : Calorimetric scanning differential (Analyse calorimétrique différentielle).

DRX : Diffraction aux rayons X.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

IRTFRD : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier à réflectance diffuse.

Le sommaire :

Résumé	i
Liste des abréviations	iii
Introduction générale	1
I. Généralités sur les bois-polymères.....	5
I.1 Elaboration des composites bois- polymère thermoplastique.....	6
I.1.1 Les méthodes et techniques plasturgistes.....	7
I.2 Les fibres végétales.....	7
I.2.1 Constitution chimique et structure des fibres végétales.....	10
I.2.1.1 Les constituants importants des fibres	11
I.2.1.1.1 La cellulose.....	11
I.2.1.1.2 L' hémicellulose.....	11
I.2.1.1.3 La lignine	12
I.3 Adhésion des WPCs.....	13
I.3.1 Modification physique	14
I.3.2 Modification chimique.....	14
I.4 Présentation des matériaux utilisés	15
I.4.1 Présentation des fibres végétales utilisées.....	15
I.4.1.1 Le grignon d'olive.....	16
I.4.1.2 Les noyaux de datte.....	19
I.4.1.3 Le roseau	21
1.4.2 Le Polychlorure de Vinyle (PVC)	22

CHAPITRE II : État de l'art

État de l'art.....	25
---------------------------	-----------

Chapitre III. Matériels et méthodes

III.1 Matériaux et réactifs utilisés	47
III.2 Matériels utilisés	47
III.2.1 Broyeur pour l'obtention des charges	47
III.2.2 Analyse IRTF	48
III.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	48
III.2.4 Calandre pour l'élaboration des composites PVC/farines	48
III.2.5 Caractérisation mécanique des composites	49
III.2.6 Analyse mécanique dynamique	49
III.2.7 Analyse morphologique des échantillons	50
III.3 Procédures expérimentales et analyses.	50
III.3.1 Procédé d'obtention des farines végétales	50
III.3.2 Analyse physico-chimique des farines	51
III.3.2.1 Caractérisation physique	51
III.3.2.1.1 Détermination du taux d'absorption	51
III.3.2.2 Caractérisation chimique des farines végétales.	52
III.3.2.2.1 Détermination du taux des extractibles	52
III.3.2.2.2 Extraction à l'éther de pétrole	52
III.3.2.2.3 Extraction à l'éthanol/toluène	52

III.3.2.2.4 Extraction à l'eau	52
III.3.2.2.5 Taux de lignine	53
III.3.2.2.6 Taux d'holocellulose	54
III.3.2.2.7 Taux de cellulose	54
III.3.2.2.8 Taux d'hémicellulose	55
III.3.2.2.9 Taux de cendres	55
III.3.3 Traitement chimique des farines	55
III.3.3.1 Prétraitement alcalin	55
III.3.3.2 Traitements au diméthoxydiméthylsilane.....	55
III.3.3.3 Traitement par le chlorure de benzoyle.....	56
III.3.3.4 Caractérisation des farines traitées	56
III.3.4 Élaboration des composites PVC/farines (GO, NO, Roseau).....	56
III.3.4 .1 Caractérisation des composites	57
III.3.4 .1.1 Absorption d'eau des composites	57

CHAPITRE IV : Résultats et discussion

IV.1 : Grignon d'olive et composite PVC/ GO	59
IV.1.2 Analyse chimique et physique du grignon d'olive	59
IV.1.3 Analyse IRTF du grignon d'olive non modifié et modifié	62
IV.1.3.1 Analyse IRTF du grignon d'olive non modifié et modifié par la soude	62
IV.1.3.2 Analyse IRTF du grignon d'olive non modifié et modifié par le DMDMS et SDMDMS	63
IV.1.3.3 Analyse IRTF du grignon d'olive non modifié et modifié par le CB.....	64

IV.1.3.4 Analyse IRTF du grignon d'olive non modifié et modifié par le CB.....	66
IV.1.4 Analyse ATG du grignon d'olive (non modifiée et modifiée)	67
IV.1.5 Composite PVC SR/charges du grignon d'olive	70
IV.1.5.1 Analyse mécaniques du composite PVC SR/ farine du grognon d'olive	71
IV.1.5.1.1 Module de Young	72
IV.1.5.1.2 Contrainte et allongement à la rupture	75
IV.1.5.2 Test d'absorption d'eau des formulations du composite PVC SR/charge du grignon d'olive	80
IV.1.6 Composite PVC P/charge du grignon d'olive.....	82
IV.1.6.1 Analyse mécaniques du composite PVC P/ charge du grignon d'olive.....	82
IV.1.6.1.1 Module de Young	83
IV.1.6.1.2 Contrainte et allongement à la rupture	88
IV.1.6.2 Test d'absorption d'eau des composites PVC P/charge du grignon d'olive.....	92
IV.1.6Conclusion	95
IV.2 :Noyaux de datte et composites PVC/ ND	99
IV.2.1Analyse chimique et physique des noyaux de datte	99
IV.2.2 Analyse IRTF de la farine de noyaux de datte non modifiée et modifiée	102
IV.2.3 Analyse ATG de la farine de noyaux de dattes non modifiée et modifiée.....	106
IV.2.4 Composite PVC SR/charge de noyaux de datte	109
IV.2.4.1 Analyse mécanique du composite PVC SR/ charge de noyaux de datte	110

IV.2.4.1.1 Module de Young	110
IV.2.4.1.2 Contrainte et allongement à la rupture	112
IV.2.4.2 Test d'absorption d'eau des composites PVC SR/charge de noyaux de datte	115
IV.2.5 Composites PVC P/charge de noyaux de datte	118
IV.2.5.1 Analyse mécaniques des composites PVC P/ charge de noyaux de datte	118
IV.2.5.1.1 Module de Young	119
IV.2.5.1.2 Contrainte et allongement à la rupture	122
IV.2.5.2 Test d'absorption d'eau du composite PVC P/charge de noyaux de datte	127
IV.2.6 Conclusion	130
IV.3 : Roseau et composites PVC/ Ro.....	137
IV.3.1Analyse chimique et physique du roseau	137
IV.3.2 Analyse IRTF du roseau non modifié et modifié	140
IV.3.3 Analyse ATG du roseau non modifié et modifié	144
IV.3.4 Composite PVC SR/charge du roseau	147
IV.3.4.1 Analyse mécanique du composite PVC SR/ charge du roseau	148
IV.3.4.1.2 Module de Young.....	148
IV.3.4.1.3 Contrainte et allongement à la rupture	152
IV.3.4.2Test d'absorption d'eau des composites PVC SR/charge de roseau	157
IV.3.5 Composite PVC P/charge du roseau	158
IV.3.5.1 Analyse mécanique du composite PVC P/ charge de roseau	159
IV.3.5.1.1 Module de Young	159
IV.3.5.1.2 Contrainte et allongement à la rupture	162

IV.3.5.2 Test d'absorption d'eau des composites PVC P/charge de roseau	167
IV.3.6 Conclusion	170
IV.4. Composites à matrice PVC P et chargé avec 20 Phr de ND	176
IV.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	177
IV.4.2 Analyse mécanique dynamique des formulations.	180
IV.4.3 Analyse morphologique des composites	183
IV.4.4 Conclusion	186
Conclusion générale et perspectives	189
Références bibliographiques	199
Liste des tableaux.....	210
Liste des figures	213
Annexes	219

Introduction générale

L'utilisation des fibres ou charges végétales dans les matériaux plastiques est une méthode très répandue de nos jours, notamment en Amérique du nord. Appelée Wood Plastic Composites (WPCs) ou composites bois-polymère, cette catégorie de matériaux offre des avantages qui leur permettent de concurrencer les matériaux polymères à renforts ou charges conventionnels, telles que la craie, la fibre de verre ou de carbone, etc.

En effet, ces matériaux ont de bonnes propriétés mécaniques spécifiques, une faible densité, un coût réduit, un bel aspect et la possibilité d'utiliser dans leur élaboration plusieurs types de fibres d'origine végétale autre que le bois.

Ajouté à cela, la prise de conscience sur la nécessité de préserver l'environnement, le fait que leur utilisation réduit la dépendance aux ressources non renouvelables ainsi que le pouvoir de satisfaire les classes moyennes, font des WPCs, des matériaux importants dans le cadre du développement durable.

C'est pour toutes les raisons énoncées, qu'on leur trouve plusieurs applications, notamment dans les maisons préfabriquées, matériaux de construction, industrie automobile, planches de ponts, biens décoratifs, tables de pique-nique, revêtement de sols industriels, des panneaux de portes et bien d'autres utilisations.

Toutefois, l'utilisation de déchets plastiques, en particulier le Polychlorure de Vinyle (PVC), comme matrice pour les composites bois polymères est rare, et la valorisation ou recyclage des plastiques revêt une importance pour l'environnement. En effet, des milliers de tonnes de ces déchets sont rejetés dans les océans, les mers et sur terre causant des problèmes écologiques et un danger pour la santé humaine.

Cependant, la réussite de l'élaboration de matériaux à matrice polymère et particulièrement de déchet de polymère, dépend par le fait de remédier à certaines contraintes liées à la nature des charges ou renforts végétales.

Effectivement, la nature hydrophile des matériaux lignocellulosiques présente un inconvénient lorsqu'ils sont incorporés dans un polymère hydrophobe, du fait qu'ils sont médiocrement dispersés, une interface non propice au transfert de contraintes et des poches d'eau causant des cavités lors de la transformation, le tout conduit à un matériau de faible propriété mécanique. Ajouté à cela, la faible stabilité thermique des fibres lignocellulosiques

est limitative dans la transformation des composites bois- polymère à cause des volatiles pouvant être engendrés, ainsi que la dégradation des fibres.

C'est dans cet esprit que le procédé d'obtention des fibres ainsi que la modification de surface de la fibre ou bien du polymère sont d'une importance capitale pour aboutir à un matériau ayant de bonnes propriétés mécaniques.

Dans ce travail, on vise à mettre en valeur des noyaux de datte de la région de Ouargla, du grignon et du roseau de haute Kabylie, ainsi que deux types de déchets de PVC (PVC semi rigide et PVC plastifié) dans l'élaboration de composites.

Afin de remédier à l'incompatibilité qui existe entre les charges utilisées et les polymères, trois modifications chimiques sont proposées. Une modification au chlorure de benzoyle (CB), une autre avec le dimethoxydimethylsilane (DMDMS) et une dernière avec des charges prétraitées à la soude et modifiées avec le DMDMS (SDMDMS).

Les noyaux de datte (ND), le grignon d'olive (GO) et le roseau (Ro) ont été analysés par microscopie électronique, alors les charges qu'elles soient modifiées ou non ont été caractérisées par le test d'absorption d'eau, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Ces différentes analyses permettent de savoir si les modifications sont réussies et leurs influences sur le caractère hydrophile des charges ainsi que sur leurs stabilités thermiques.

Différentes teneurs en charges végétales modifiées et non modifiées ont été utilisées, à savoir 10, 20, 30, 40,50 pcr (partie par résine), pour élaborer les WPCs, ce qui a conduit à élaborer 140 matériaux (70 avec la PVC P et 70 avec le PVC SR).

Ces derniers ont été caractérisés par le test d'absorption d'eau et tests mécaniques de traction (contrainte-déformation), et pour une étude de stabilité thermique (ATG), morphologique (MEB) et rhéologique (AMD), un composite a été sélectionné selon des critères techniques et économiques.

La présente thèse s'articule en quatre chapitres, une conclusion générale et des perspectives :

- Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les composites bois-polymère ainsi que sur la présentation des différents matériaux utilisés (charges et matrice PVC).

- Le deuxième chapitre est un état de l'art, où sont présentés quelques travaux de recherche dans le domaine de la modification de surfaces des charges ou fibres végétales.
- Le troisième chapitre est la présentation du matériel utilisé pour l'analyse, l'obtention des farines ou charges et l'élaboration des composites, ainsi que les réactifs et les matériaux utilisés.

On a aussi abordé la méthode d'obtention des charges et les différentes modifications opérées, mais aussi le procédé d'élaboration des composites.

- Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats trouvés et leurs discussions.
- Enfin, la conclusion générale et des perspectives, qui terminent la thèse, où les résultats les plus importants sont bien montrés et leurs interprétations ainsi que les différentes perspectives de recherches.

Chapitre I :

Généralités sur les composites bois polymères

I. Généralités sur les composites bois-polymères

Les WPCs (Wood - plastic composites) ou les composites bois – polymère sont des matériaux composites, obtenus par association d’une matrice polymère thermoplastique ou thermodurcissable et un renfort ou charge végétale [1-3].

L’intérêt d’utiliser les WPCs a surtout commencé durant les années 70 et 80 du vingtième siècle à cause des différentes crises énergétiques, et de la nécessité croissante de préserver l’environnement [3-5].

Néanmoins, c’est durant les années 90 que les composites bois-polymères sont popularisés en Amérique du nord, et au 21^{ème} siècle se sont propagés en Asie [2,6]. Actuellement l’Amérique du Nord et la Chine sont les régions du monde où la production est la plus élevée telle que la montre la figure I.1 :

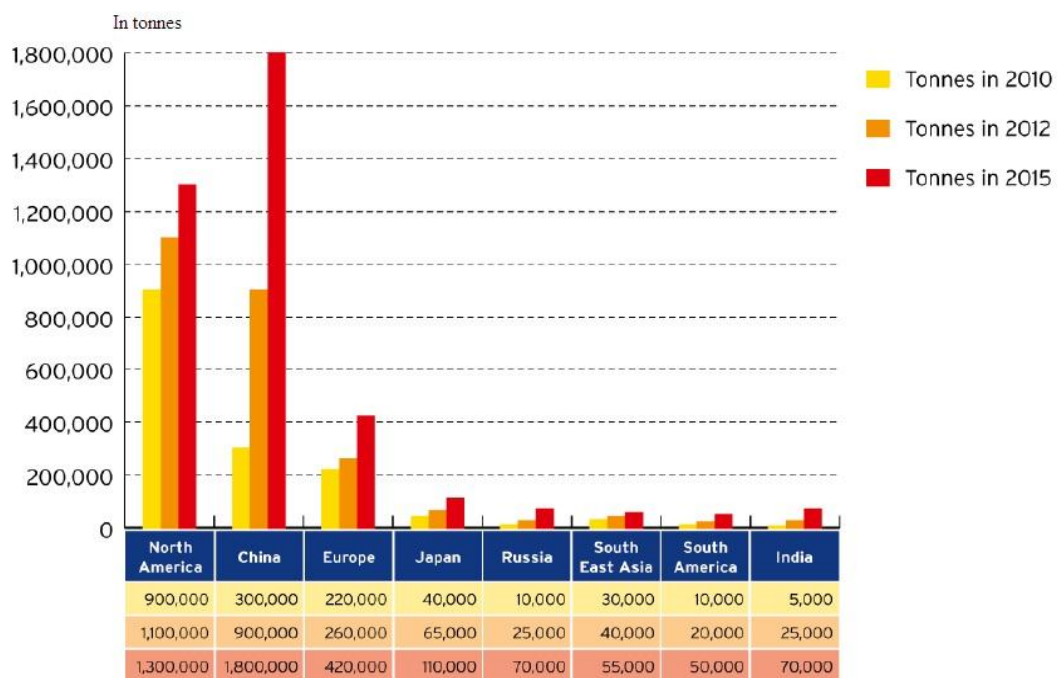


Figure I.1: Production mondiale des WPC’s en 2010,2012 et les prévisions pour 2015[7].

L’association d’une matrice polymère et d’un renfort ou charge végétale dans les composites bois-polymères confèrent à cette catégorie de matériaux des propriétés communes à ces deux constituants. Néanmoins, à condition qu’il y’ait une bonne adhésion entre la

matrice et la charge ou renfort, adhésion qui assure le transfert de contrainte de la matrice à la charge du composite [8-10].

Parce que les composites bois-polymères ont l'avantage d'avoir une bonne rigidité, une faible absorption en eau, une bonne stabilité dimensionnelle, une résistance aux moisissures, un bon rapport qualité-prix, un faible poids, et d'excellentes propriétés thermiques, ils ont une large variété d'applications. On les trouve dans les maisons préfabriquées, matériaux de construction, industrie automobile, planches de ponts, biens décoratifs, tables, revêtement de sols industriels, panneaux de portes, ... [2, 7,9, 11-14].

Les WPC's à matrice thermoplastique tel que le PE, le PP et le PVC offrent de multitude applications parce qu'ils ont les qualités des thermoplastiques et la rigidité des matériaux lignocellulosiques. Sur la figure I.2 est donné le classement des thermoplastiques les plus utilisés dans les composites bois-polymères, et le PVC est à la troisième position et l'un des polymères les plus utilisés par conséquent.

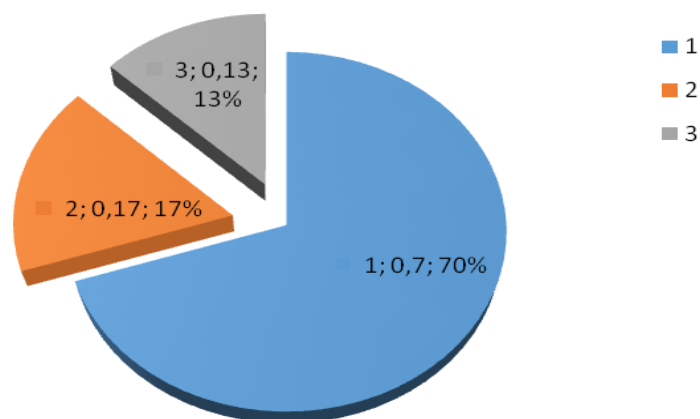


Figure I.2: Classement mondial des thermoplastiques les plus employés dans le domaine des WPC's avec 1-PE,2-PP,3-PVC [15].

I.1 Elaboration des composites bois- polymères thermoplastiques.

Différents procédés peuvent être utilisés pour la fabrication des WPC's en fonction des différentes formulations utilisées et formes envisagées des composites bois/polymères thermoplastiques (possibilité de fondre de ce type de polymère). Néanmoins, on peut classer

les procédés de fabrication des WPCS en deux grandes techniques, celles basées sur les techniques plasturgistes, et celles basées sur les techniques de l'industrie du bois [16].

I.1.1 Les méthodes et techniques plasturgistes

Très utilisées dans les WPCs à matrice thermoplastique, les techniques plasturgistes sont des procédés qui suivent deux étapes. Les matières premières constituées du polymère, des additifs et fibres végétales, sont mélangées premièrement dans une étape appelée compoundage ou mélangeage [12].

Durant le mélangeage, une phase liquide du polymère utilisé assure la dispersion du renfort ou charge végétale et additifs dans le polymère fondu [12,15]. Le compound ou mélange obtenu dans une deuxième étape peut être en fonction des objectifs visés soit pressé, façonné en produit final ou bien formé en granulés pour un nouveau traitement [12].

Par la présence d'une phase liquéfiée, différentes techniques plasturgistes peuvent par voie de conséquence être utilisées, telles que l'extrusion, moulage par injection, calandrage, moulage par compression, etc. Toutefois, d'après la littérature la technique la plus utilisée est l'extrusion bis-vis [12].

Dans le processus de fabrication du WPC, les propriétés de la fibre utilisée (la composition, paramètres morphologiques, propriétés mécaniques, thermiques et hygroscopiques), et les paramètres de fabrication comme la vitesse de rotation du mélangeur, la température, le temps, l'humidité, influencent les propriétés du composite final [15].

Ainsi, la connaissance et la caractérisation physico-chimique du renfort ou charge à utiliser pour la fabrication d'un composite bois-polymère sont d'une grande importance.

I.2 Les fibres végétales

Bien que l'utilisation des fibres végétales dans les matériaux plastiques soit récente, l'utilisation des fibres végétales dans différentes applications n'est pas d'aujourd'hui. Comme exemple, on peut citer l'utilisation des fibres végétales par nos ancêtres comme éléments de renforcement du torchis, et leurs utilisations dans la fabrication à la fin du 19^{ème} siècle des sièges d'avions et des réservoirs de carburant grâce à l'action de polymères liants [17,18].

L'utilisation industrielle des fibres a commencé au début du vingtième siècle avec la fabrication de feuilles, tubes et gaines pour des applications en électronique, les fibres ayant

servi comme élément de renforcement pour les résines à base de phénol ou mélamine formaldéhyde [13].

Quant à l'introduction des fibres végétales en tant que renforts ou charges des polymères thermoplastiques ou thermodurcissables, elle a commencé durant les années 70 du vingtième siècle pour les causes déjà mentionnées (chap. 1. §2).

Toutefois, il serait erroné de considérer que l'utilisation des fibres végétales dans les polymères est simple à mettre en œuvre, car elle est limitée à cause de certaines contraintes et inconvénients qu'on donne au tableau I.1 [19-23] :

Tableau I.1 : Résumé des avantages et inconvénients des fibres et charges végétales

Avantages	Inconvénients
➤ Faible densité ; ➤ Biodégradabilité ; ➤ Propriétés mécaniques élevées (résistance et rigidité) ; ➤ Ressource renouvelable ; ➤ Demande peu d'énergie ; ➤ Faible coût ; ➤ Pas d'irritation lors de la manipulation ; ➤ Séparation plus facile ; ➤ Disponibilité ; ➤ Non abrasive vis-à-vis du matériel de transformation.	➤ A cause de leur caractère hydrophile et polaire, elles sont incompatibles avec les polymères apolaires ; ➤ Leur température de dégradation ; ➤ (200°C) rend leur transformation difficile ; ➤ Absorption de l'eau ; ➤ Qualité variable selon la provenance, la date de récolte ; ➤ Mauvaise tenue au vieillissement (blanchiment, odeurs).

Les fibres végétales sont extraites des plantes et pour ce faire, il faut choisir la partie de la plante la plus adéquate à même de fournir des fibres avec des propriétés mécaniques spécifiques intéressantes [23,24]. Le tableau I.2 donne quelques exemples de la partie de la plante d'où sont extraites les fibres.

Tableau I.2 : Exemple de quelque fibre avec leur origine dans la plante [23].

Source de la fibre	Espèce	Partie de la plante
Abaca	Musa textiles	Feuille
Alfa	Stipa tenacissima	Herbe
Racine broom	Muhlenbergia macroura	Racine
Coco	Cocos nucifera	Fruit
Cotton	Gossypium sp	Semences
Chanvre	Cannabis sativa	Tige

La qualité d'une fibre (renfort ou charge) est fonction de l'emplacement de son extraction dans une partie d'une plante uniquement, et grandement de sa voie d'obtention. Cette dernière est gouvernée par des considérations technico-économique.

Suivant la méthode d'obtention des fibres ou charges, on peut distinguer trois méthodes à savoir la voie mécanique, chimique, et enzymatique [25-27].

I.2.1 Constitution chimique et structure des fibres végétales

Du point de vue chimique, une fibres (renforts ou charges) végétales sont constitués de cellulose, constituant qui détermine les propriétés mécaniques des matériaux lignocellulosiques, d'hémicelluloses, structuralement et chimiquement hétérogènes, et des lignines, qui jouent le rôle de liant de la paroi végétale [3, 16, 24].

Elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques [16].

Du point de vue de l'architecture structurale, chaque fibre est organisée en plusieurs complexes. Une couche primaire relativement fine, entourant la deuxième paroi [24]. Cette dernière est composée de trois couches, mais c'est celle du milieu qui détermine les propriétés mécaniques de la fibre, car constituée d'une série de microfibrille de cellulose hélicoïdale [24].

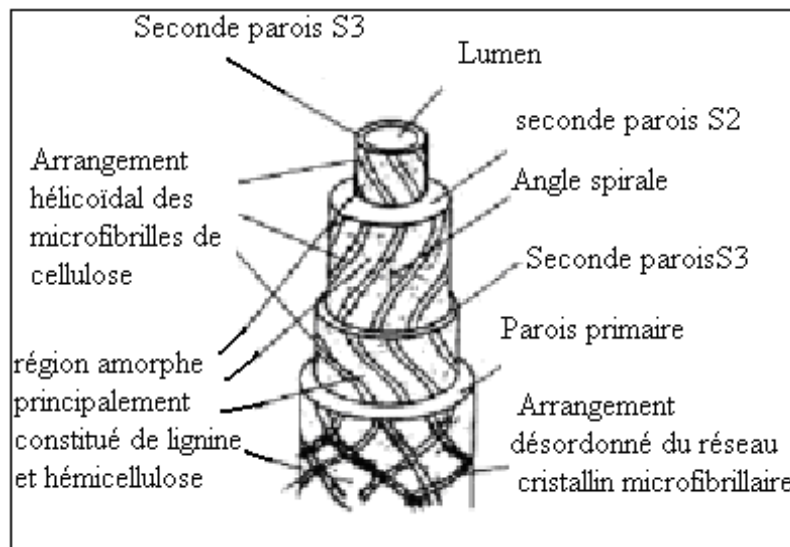


Figure I.3: Structure d'une fibre végétale

I.2.1.1 Les constituants importants des fibres

I.2.1.1.1 La cellulose

La cellulose est un polymère naturel non ramifié, dont le degré de polymérisation est grand (entre 2000 et 8000) et peut atteindre 15000 dans le coton [28-30]. Elle est constituée de résidus D-glucopyranose reliés en eux par des liaisons osidiques β -1,4 [3, 30-32]. Son degré de polymérisation dépend de trois facteurs : l'origine végétale et cytologique, ainsi que du mode d'isolement [3,28].

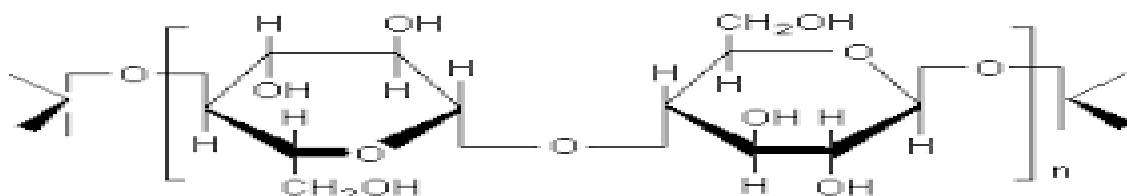


Figure I.4: Molécule de la cellulose

Les groupements hydroxyles de la cellulose, qui selon la position spatiale de l'unité glucose, sont responsables de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires, et de l'organisation des chaînes en domaines cristallins, ce qui rend les structures cellulosiques rigides et d'une bonne résistance chimique [3,16, 28].

La rigidité de la fibre dépend de l'angle entre les fibrilles de cellulose et de l'axe de la fibre. Les fibrilles qui sont constitués par l'association de microfibrilles, nés de l'association des molécules de celluloses [3, 16, 24,28].

I.2.1.1.2 L' hémicellulose

L'hémicellulose ou plus justement les hémicelluloses sont des polysaccharides qui ont des unités différentes de sucres constitutifs, un degré de ramification important, à cause de la nature amorphe des hémicelluloses, et elles possèdent un degré de polymérisation de 10 à 100 fois plus inférieur que la cellulose native [25, 29,30].

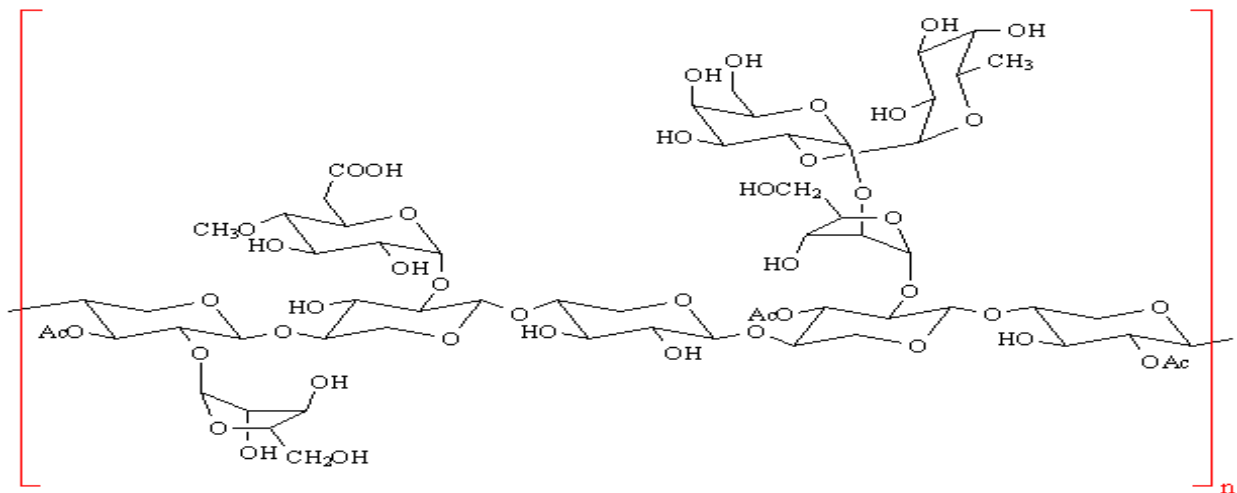


Figure I.5: Molécule d'hémicellulose

À la différence de la cellulose, l'hémicellulose est facilement accessible, parce qu'elle présente des ramifications et ne forme pas de réseau cristallin, sa fonctionnalisation par conséquent est possible [3].

I.2.1.1.3 La lignine

La lignine présente dans les parois cellulaires des plantes, particulièrement dans les tissus de bois, est un polymère naturel tridimensionnel amorphe, réactif et insoluble [29-32].

Elle est composée de trois alcools fondamentaux : p-coumarylique, coniférylique et sinapylique dont la teneur est fonction de la provenance de la lignine, c'est pour ça qu'on peut parler des lignines. Ces dernières d'après la littérature forment aussi des liaisons covalentes de type éther avec l'acide férulique, lié quant à lui par des liaisons covalentes de type ester aux hémicelluloses [3, 25, 29-31].

Les lignines hydrophobes, qui se trouvent insérées entre les hémicelluloses, chassent l'eau à l'intérieur du réseau pariétal, ce qui est à l'origine de la protection des parois cellulaires [28].

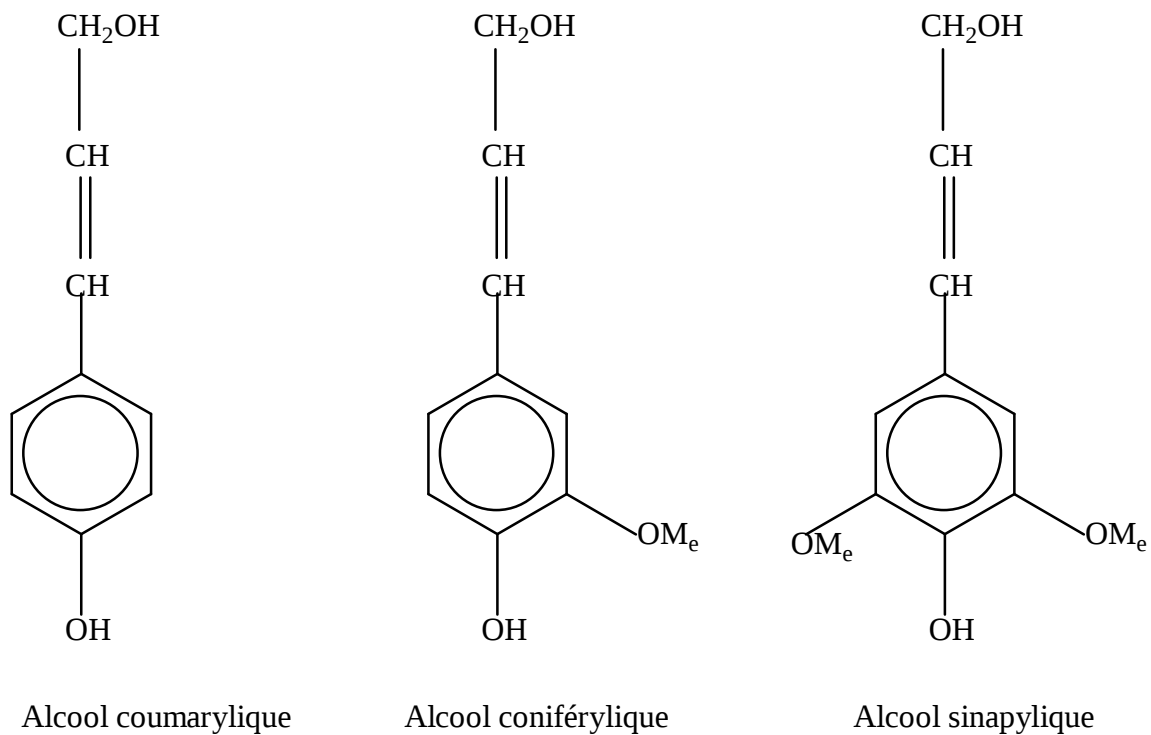


Figure I.6: Monomères constitutifs de la lignine [3]

La nature antagoniste entre les fibres végétales et les polymères, particulièrement la majorité des thermoplastiques, est à l'origine de la mauvaise adhésion et de certains défauts entre les fibres et les polymères, et la propriété des fibres végétales à absorber de l'eau, quant à elle est à l'origine de l'absorption d'eau du composite bois-plastique.

Notons que l'interface est le lieu du transfert des contraintes entre le matériau végétal et le polymère, ce qui rend l'adhésion d'une importance primordiale pour l'élaboration d'un matériau composite avec de bonnes propriétés mécaniques. C'est pour ces raisons, une modification de surface peut remédier à ces problèmes.

I.3 Adhésion des WPCs

L'adhésion entre les matrices thermoplastiques et les charges ou fibres végétales peut se faire par un ou plusieurs mécanismes : par diffusion, par adsorption et enfin par adhésion électronique [16,33].

Ainsi le renforcement de l'un de ces mécanismes précités améliore l'adhésion, et pour ce faire des traitements de surface, soit du polymère, soit de la fibre ou charge végétale est une voie à suivre pour l'amélioration des mécanismes d'adhésion.

On peut distinguer de types de traitement de surface: les méthodes de modifications chimiques et méthodes de modifications physiques [16].

I.3.1 Modification physique

Les méthodes de modifications physiques, tel que leurs noms l'indiquent, apportent des changements des propriétés surfaciques de la matrice polymère ou de la fibre, sans conduire des modifications chimiques [13].

Dans cette catégorie de méthodes, on peut citer: les traitements thermiques, l'utilisation des agents dispersifs, le traitement par décharge électrique, l'irradiation par ultra-violet, le plasma [16].

I.3.2 Modification chimique

À l'inverse des méthodes physiques, les méthodes de modifications chimiques modifient chimiquement la surface de la fibre, de la charge ou du polymère. Ces méthodes introduisent des agents et réactifs chimiques aux propriétés intermédiaires entre les matériaux lignocellulosiques polaires et les matrices polymères apolaires.

De par leurs natures, ces agents ou réactifs peuvent lier ces deux types de matériaux, en modifiant la modification la surface soit du polymère, soit de fibre ou charge, soit des deux [16].

Par la présence de groupes hydroxyles dans les fibres ou charges végétales, la modification chimique surfacique se fait sur ces groupements fonctionnels à cause de leurs réactivités [28].

On peut citer comme exemples d'agents ou réactifs utilisés pour les modifications chimiques des fibres ou charges végétales : les vinyles silanes, vinyles sulfones, acides et chlorures d'acides...etc [28].

Les matrices PVC, qui rappelons le est un polymère thermoplastique d'une certaine polarité liée à la présence du chlore dans sa structure chimique, demeure de nature apolaire vis-à-vis des fibres végétales, et présente aussi des liaisons intra et intermoléculaires qu'il faudrait affaiblir pour permettre aux charges ou renforts végétales de s'incorporer entre ses chaînes macromoléculaires du PVC.

Ainsi le changement de polarité des fibres par la modification chimique pourrait permettre la création d'interactions électrostatiques ou de réaction avec le ou les groupes greffés avec le PVC, ou l'inverse si c'est le PVC qui est modifié.

I.4 Présentation des matériaux utilisés

I.4.1 Présentation des fibres végétales utilisées.

À cause des propriétés spécifiques des fibres végétales, ces dernières peuvent être de bons renforts ou jouer le rôle de charges dans les matériaux polymères, et par conséquent remplacer les fibres minérales [26].

Toutefois, les fibres de noyaux de datte, de grignon d'olive, et du roseau sont très rarement utilisées comme matériaux de renforcement ou chargements des matrices polymères [26]. Ce paragraphe traite des différents végétaux que nous avons utilisés pour l'obtention des farines végétales.

Tableau I.3 : Propriétés mécaniques spécifiques des principales fibres naturelles et synthétiques utilisées comme renforts dans les matériaux composites [26].

Fibre	Densité (g/cm ³)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (GPa)
Cotton	1.5	7-8	191-398	3.6-8.4
Jute	1.3	1.5-1.8	300-600	20
Chanvre	1.5	2.7-3.2	230-690	18
Ramie	1.5	3.6-3.8	266-630	42-86
Sisal	1.5	2-2.5	340-423	6-14
Bois	1.5	-	666	26
Verre E	2.6	2.5	770-1345	27
Kevlar	1.4	3.3-3.7	2140-2250	45-48
Carbone	1.7	1.4-1.8	2350	140

I.4.1.1 Le grignon d'olive

L'olivier ou *Olea europaea*. L, est une plante qui appartient à la famille des *Oleaceae* [34-37]. C'est une espèce caractéristique des pays méditerranéen [34-39]. La culture de l'olivier remonte à l'antiquité [36, 37,40] où différents mythes sont associés à l'olivier et à son huile [39,41]. On peut citer dans la mythologie grecque, l'exemple d'Athéna qui offrit un olivier à la ville d'Athènes, et devient protectrice de cette ville au dépend de Poséidon [39,40]. Aussi, en guise de récompense, les premiers vainqueurs des jeux olympiques, se voyaient récompensés par des jarres de l'huile d'olive et des rameaux d'olivier [39,40].

Aujourd'hui, il y a plus d'un milliards d'oliviers dans le monde, dont 90 % sont cultivés dans le bassin méditerrané, et avec plus de cent variétés [40].

La production mondiale de l'huile tel que montrée dans le tableau I.4, est dominée par l'Espagne, l'Italie et la Grèce, qui sont les plus grands pays producteur de l'huile d'olive, l'Algérie arrive à la neuvième position, toutefois la qualité de son huile reste parmi les meilleurs, si ce n'est la meilleur [41,42].

Tableau I.4: Classement des pays producteurs de l'huile de d'olive de 2011/2013, et estimation de la production pour l'année 2013/2014.

Pays	Production (MT)		
	2011/2012	2012/2013	2013/2014 (est)
Espagne	1615,0	616,3	1536,6
Italie	399,2	415,5	450
Grèce	294,6	357,6	230,0
Turquie	191,0	195,0	180,0
Syrie	198,0	198,0	135,0
Tunisie	182	220,0	80
Maroc	120	100,0	120,0
Portugal	76,2	59,1	76,2
Algérie	39,5	66,0	62,0
Chili	21,5	28,0	32,0

Avec MT : milliers de tonnes.

La production importante de l'huile d'olive, génère des quantités importantes de sous-produits dont les grignons d'olive [43].

Le grignon d'olive est un déchet solide et représente 25 % des olives traitées [44]. Il est composé de la coque des noyaux réduits en morceaux, de la peau broyée de l'olive et de la pulpe; il contient encore une certaine quantité de matières grasses et une importante quantité d'eau, variable selon la variété des olives et surtout du procédé d'extraction utilisé [44].

Ce type de déchet est très peu valorisé, et représente une source de pollution pour l'environnement à cause de sa teneur importante en matière organique et minérale [45,46].

Différentes voies de valorisation du grignon d'olive (figure I.8), ont fait de lui une source de devises, et sa demande internationale est élevée [47]. La Tunisie par exemple, pour l'année 2008 a exporté 100 à 110 milliers de tonnes, avec des prix unitaires de 40 à 50 € pour la tonne de grignon noyauté [47].

On lui trouve différentes applications, notamment dans la fertilisation des sols, dans l'alimentation de bétail (camélidés, ovins et lapins), dans le domaine de l'énergie comme combustible, dans les matériaux de construction, et très récemment dans les composites bois-polymères [6,47-52]



Figure I.8 : grignon d'olive

De cette recherche bibliographique sur le grignon, on pourrait envisager son utilisation dans les composites bois-polymères, d'où l'importance de connaître la constitution chimique du grignon utilisé et certaines propriétés physiques importantes dans l'élaboration des composites PVC/Grignon d'olive (PVC/GO).

I.4.1.2 Les noyaux de datte

Le palmier dattier est le palmier le plus cultivé dans le monde [53- 57]. Sa culture date de quatre mille ans avant Jésus Christ dans la région du sud de l'Irak, et elle s'étend aujourd'hui de l'Asie de l'ouest, le Moyen -Orient, l'Afrique méditerranéenne jusqu'aux États Unis d'Amérique [53]

Son nom scientifique «*Phoenix dactylifera L*» [54-58] dérive du mot « Phoenix » qui signifie chez le phénicien dattier, et de « dactylos» qui signifie chez les grecs doigt [54,59]. *Phoenix dactylifera L* est une espèce dioïque, monocotylédone, appartenant à la famille des Palmacée [4, 60], et à la sous-famille des Coryphineae [55]. La famille des palmacées compte environ 235 genres et 4000 espèces [55].

Le palmier dattier, qui a un rôle socio-économique important dans les régions arides et semi-arides, fournit non seulement de l'ombre et des zones habitables pour les nomades, mais aussi un fruit nourrissant « la datté » [61,62]. C'est un aliment facilement transportable, et qui peut être stocké et conservé [62,63].

Différents produits peuvent être obtenues à partir de la datté : sirop de date, alcool, poudre de datté, confiture, pain de datté, etc. Elle est aussi utilisée comme aliment de bétail [61, 63, 64].

Selon la F.A.O, la production mondiale de dattes est estimée à 7.62 millions de tonnes en 2010 [35]. Le tableau I.5 montre la production de la datté des onze grands producteurs de la période allant de 2007 à 2010, et que l'Algérie en fait partie [53].

Tableau I.5 : Production de la datté des onze plus grands producteurs (de 2007 à 2010)

Production de la datté en tonne (t)				
Année/Pays	2007	2008	2009	2010
Égypte	1,313.700.00	1,326.130.00	1,270.480.00	1,352.950.00
Iran	1,307.880.00	1,023.130.00	1,023.130.00	1,023.130.00
Arabie Saoudite	982,546.00	986,409.00	991,660.00	1,078.300.00
E.A.U	757,600.00	757,6000.00	759,000.00	775,000.00
Algérie	526,921.00	600,696.00	600,696.00	710,000.00
Iraq	430,861.00	476,318.00	507,002.00	566,829.00
Soudan	336,000.00	339,300.00	422,000.00	431,000.00
Libye	150,000.00	150,000.00	160,101.00	161,000.00
Chine	130,000.00	135,000.00	140,000.00	147,600.00
Tunisie	124,000.00	145,000.00	162,000.00	145 ,000.00
Maroc	74,300.00	72,700.00	84,580.00	119,360.00

Du fait des quantités importantes de dattes produites, les quantités de noyaux de datté rejetés sont aussi très importantes. Il faut savoir que le noyau de datté représente 10% à 15 % du poids total du fruit de datté [64- 67].

Les noyaux, qui sont des sous-produits de l'industrie de transformation des fruits de dattes, représentent une source de pollution pour l'environnement [65, 66]. Pour pallier à ce problème de pollution, les noyaux peuvent être valorisés, d'autant qu'ils représentent une source naturelle renouvelable.

Les noyaux de dattes (figure I.9) sont généralement utilisés comme compléments alimentaires pour animaux domestiques (ruminants et volailles), engrais pour le sol [67, 68, 69], substituant au café [70], et récemment dans les matériaux composites bois-polymères [71]. On trouve aussi des applications de l'huile des noyaux est utilisée dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique [67, 72].



Figure I.9 Noyaux de date.

Cette petite étude sur le noyau de datte permet d'envisager son utilisation dans les composites bois-polymères [72], d'où l'importance de connaître la constitution chimique des noyaux utilisés et certaines propriétés physiques importantes dans l'élaboration des composites PVC/Noyaux de datte (PVC/ND).

I.4.1.3 Le roseau

Le roseau commun ou *Phragmites australis* (figure I.10) est une graminée vivace [73-76], qui se reproduit principalement par croissante végétative [73, 79]. Il pousse dans les zones humides près des marais, aux bords des rivières, étangs, et lacs [75-78]. On le trouve dans tous les continents sauf dans l'arctique [73, 78]. Sa tige peut atteindre jusqu'à six mètre de long, elle un diamètre de 4 à 10 mm [79, 80]. Ses feuilles sont très larges et longue (30 à 70cm) et surtout utilisés dans l'alimentation des ruminant et des équins, ainsi que les lapins [79].



Figure I.10 : Image du roseau commun

Le Roseau commun a la capacité de coloniser des terres humides, réduisant ainsi la diversité végétale [79, 81,82], et mène ainsi à la diminution d'autres espèces végétales importantes pour la nourriture d'espèces animales [83]. Toutefois, il peut être un stabilisateur de sol important et peut avoir une application dans le traitement des eaux usées avant leur rejet [75, 84-86].

Dans les usages industrielles, on lui trouve des utilisations diverses. Il rentre dans la production des toits, du papier, il est utilisé aussi comme matériaux isolants, ainsi que matière de base à des Bio-polymères, production de biogaz et du bio-fioul [78, 87, 88]

Sa présence très large dans les différents continents tels que la figure I.11 le montre [89], et ses différentes et potentielles applications, confèrent au roseau commun, une importance économique et technique.

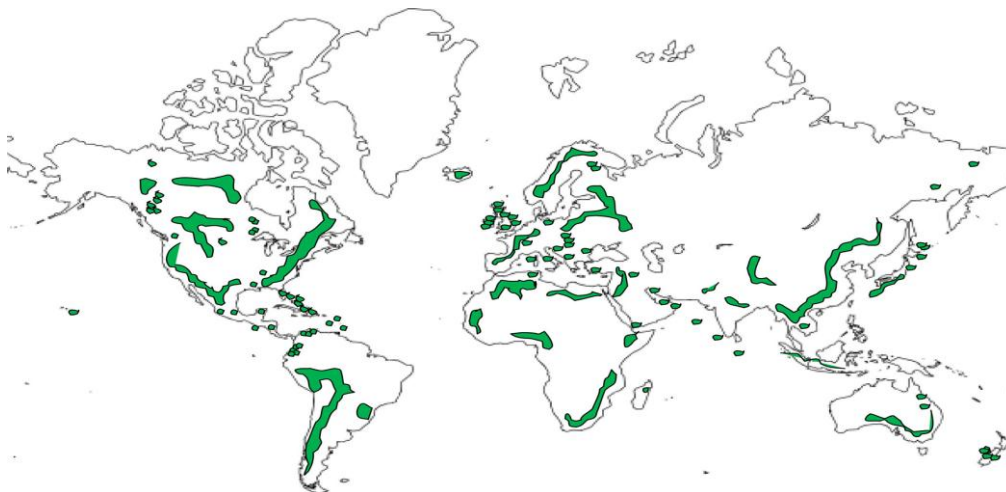


Figure I.11 : Carte du monde montrant la répartition des *Phragmites australis* (en vert) sur les continents.

1.4.2 Le Polychlorure de Vinyle (PVC)

Le Polychlorure de Vinyle ou PVC est un polymère issu de la polymérisation du chlorure de vinyle ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$.) selon le schéma de la figure I.12 [90] :

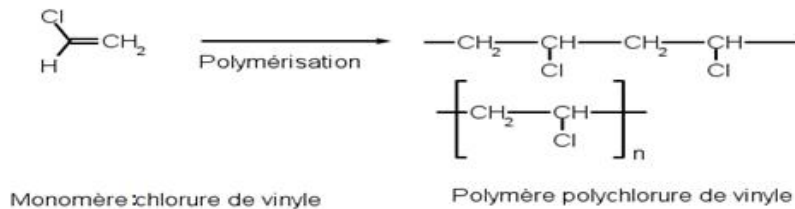


Figure I.12 : Schéma de polymérisation du chlorure de vinyle

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire est une réaction fortement exothermique et donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes. Elle se fait du point de vue industriel suivant trois procédés : polymérisation en masse, en suspension ou en émulsion [91].

Le PVC fait partie des plastiques les plus populaires. En effet selon la demande mondiale, il est le deuxième plastique le plus utilisé après le Polyéthylène (PE). Ses bonnes propriétés physique et chimique, font de lui un matériau très utilisé dans la construction, la sacherie, la câblerie, le transport etc. [90,92]

Toutefois, à cause des quantités utilisées du PVC, les déchets qu'ils engendrent font de lui une source de pollution. Il représente avec les plastiques un danger pour la faune et la flore ainsi que pour la santé humaine.

C'est pour cette raison que les composites bois-polymère offrent un moyen de valorisation efficace du PVC et des autres plastiques.

CHAPITRE II :

État de l'art

De nombreuses études ont été entreprises pour évaluer les méthodes d'élaborations, la qualité et les applications des WPCs. Aussi, la modification chimique des fibres ou charges végétales, peut être conduite pour diminuer le caractère polaire de ces dernières. Effectivement, rendre compatible les fibres ou charges d'origine végétale avec les matrices polymères en général et le PVC en particulier, est nécessaire pour l'obtention de matériaux avec de bonnes propriétés mécaniques.

Dans ce présent chapitre, on va donner une synthèse bibliographique de certains travaux menés dans le renforcement ou chargement du PVC par les fibres ou charges végétales, et des méthodes de caractérisation de la modification chimique de ces dernières, ainsi que des méthodes de caractérisation des composites élaborés dans les travaux de quelques chercheurs.

L.Klapiszewski et al [93] ont étudié l'effet d'une charge hybride lignine-silice (SiO_2) sur les propriétés du procédé d'élaboration des composites, les propriétés mécaniques, et thermiques, ainsi que la morphologie du composite PVC/lignine- SiO_2 .

Dans leur étude, trois types de charges ont été utilisées par les auteurs à savoir: de la silice amorphe de type Syloid 244, de la lignine Kraft et une charge hybride à base de lignine-silice.

Les charges préalablement séchées à 105 °C pendant 3 h ont été introduites dans le blend PVC à différentes teneurs (0, 2,5, 5, 7,5 et 10 % massique). Les différentes formulations obtenues sont données au tableau II.1.

Tableau II.1 : Différentes formulations du PVC/Charges.

Formulation	Type de charge	Teneur en charge (%massique)
PVC	-	0
PVC/S ₁	Silice	2,5
PVC/S ₂		5
PVC/S ₂		7,5
PVC/L ₁	Lignine	2,5
PVC/L ₂		5
PVC/L ₃		7,5
PVC/L ₄		10
PVC/H ₁	Lignine-Silice	2,5
PVC/H ₂		5
PVC/H ₃		7,5
PVC/H ₄		10

Tous les mélanges (PVC blend et PVC/charges) ont été fait dans un Brabender à 190 °C et une vitesse de rotation de 30 tour par minute. Le traitement de tous les matériaux a été effectué jusqu'à l'instant où l'état d'équilibre du couple a été atteint.

Après ce processus, le PVC et les différents composites obtenues sont broyés et ont subi un moulage par compression à une température de 180°C, et des éprouvettes appropriées ont été préparées pour les différents tests et analyses.

Dans l'étude des propriétés du procédé (le couple en fonction du temps, indice de fluidité à chaud (IFC)), l'analyse du couple en fonction du temps lors du mélangeage des charges et du blend, une étape du procédé d'élaboration des composites, a été entreprise pour les formulations chargées avec 7,5% en masse de silice, de lignine et de lignine-silice.

Les auteurs ont noté les valeurs du couple en fonction du temps du PVC et du PVC/L₃ sont similaires, et que pour cette dernière formulation la valeur du maximum de la valeur du torque est survenue entre 5 et 6 minutes et c'est la valeur la plus petite comparativement aux autres formulations ayant des charges différentes.

L'effet de la teneur en charge a été aussi étudié, et L.Klapiszewski et al ont remarqué que la teneur de la charge utilisée pour le PVC/L n'a pas d'influence sur la valeur maximale du couple, alors que pour le PVC/S et le PVC/H, les valeurs du maximum du couple attribuées à la gélification du PVC sont supérieures comparativement au PVC et PVC/L et qu'elles ont augmenté en fonction de la teneur en charge, particulièrement avec la silice.

L'analyse du temps correspondant au maximum de couple a montré selon les auteurs qu'une diminution est notable pour 2,5 % en masse en charge indépendamment de son type, comparativement au PVC non chargé. Aussi, une augmentation supplémentaire de la teneur pour chaque type de charge n'a pas entraîné pas une augmentation du couple, ce qui implique que toutes les charges étudiées réduisent considérablement le temps de gélification, ce qui est important d'un point de vue économique.

Néanmoins, la comparaison entre les différentes charges a montré selon L.Klapiszewski et al que la charge lignine-silice est plus efficace car le temps de gélification est réduit.

Selon les auteurs, ceci est dû à la disparition des grains de PVC primaires à cause de la friction engendrée par les charges. En effet, la gélification du PVC est étroitement liée à la disparition des grains primaires en éléments plus petits, et l'ajout de charges a entraîné une augmentation des contraintes de cisaillement, ce qui a conduit au broyage des grains, et par conséquent une gélification antérieure par rapport au PVC non chargé. Ce phénomène étant plus prononcé dans le cas de la silice et surtout de la lignine-silice.

Les valeurs de l'IFC de tous les composites sont inférieures à celle du PVC non chargé, et elles ont diminué en fonction de la teneur en charge dans les composites, ce qui selon les auteurs a un effet défavorable sur la viscosité à l'état fondu. Dans le cas des composites PVC/silice, les auteurs ont pu déterminer les valeurs de l'IFC pour les échantillons contenant jusqu'à 2,5% en masse en charge. Le composite PVC avec 5% en masse de silice s'est dégradé progressivement pendant le chauffage dans le cylindre pendant le temps nécessaire à la fusion.

L'analyse de la stabilité thermique conduite par l'analyse thermogravimétrique (ATG), a montré que, bien que la dégradation du PVC et du composite PVC/H a suivi des tendances similaires, il existe des différences sur la courbe TG en particulier dans la gamme 280-340°C. L'augmentation de la teneur en charge dans le composite PVC/H fait décaler la température de la perte en masse de 50 % vers des valeurs supérieures.

Les auteurs ont noté aussi que les températures de perte de masse de 1%, 5% et 50% sont plus élevées pour les composites contenant de la lignine et la charge hybride silica-lignine que pour le PVC non chargé, ce qui contribue à l'amélioration de la stabilité thermique, qui a augmenté légèrement avec l'augmentation de la teneur de ces charges dans la matrice.

La comparaison entre la charge de silice-lignine avec de la lignine pure, a montré que la dégradation initiale du PVC/H s'est produite à une température légèrement plus élevée que dans le cas de PVC / L (d'environ 2-3 ° C), toutefois les valeurs de la température de la perte en masse de 50 % sont approximativement similaires. Les auteurs ont conclu que la stabilité thermique du composite PVC/L et particulièrement du PVC/H, en comparaison avec le PVC non chargé, s'est améliorée.

Pour ce qui est de la silice, il est constaté que la silice fait déplacer la température de début de dégradation vers les basses températures et surtout en fonction de la teneur en charge, ce qui réduit la stabilité thermique du composite PVC/S.

Les résultats des tests de stabilité thermique du rouge Congo ont confirmé les résultats ATG. Les charges de la lignine et de la silice-lignine ont provoqué une augmentation de la stabilité thermique par rapport au PVC non chargé. Une concentration de seulement 2,5% en masse des deux types de charges a amélioré considérablement la stabilité thermique des composites comparativement au PVC, tandis qu'une augmentation supplémentaire du contenu de la charge a entraîné une augmentation du temps de dégradation initiale de plus de 2,5 fois selon les auteurs.

L'addition de la silice a provoqué une détérioration significative de la stabilité thermique du PVC, déjà observée lors du rajout au PVC compound une teneur en charge de 10% massique, et dans les mesures IFC dans le cas du processus de gélification avec 5% en masse en silice.

L.Klapiszewski et al ont attribué l'amélioration de la stabilité avec la charge de la lignine et de la silice-lignine dans le PVC à l'action de la lignine. Ils ont proposé que les groupes méthoxy dans les anneaux phénoliques dans la lignine soient la source méthylique de la formation de chlorométhane, et que cette réaction a consommé la majeure partie du HCl dégagé du PVC sous effet thermique.

L'analyse de la température de ramollissement Vicat en fonction de la teneur en charge dans les composites a montré que cette température a augmenté avec l'addition dans le PVC de 7,5 % en masse en charge de la de silice et de la lignine-silice, comparativement au PVC non chargé. En effet, elle a augmenté de 10 °C pour le PVC/H, et de 14 °C pour le PVC/S.

En conclusion de l'étude de la stabilité thermique, parce que la charge lignine-silice a amélioré la stabilité thermique et fait croître la température de ramollissement, les auteurs l'ont considéré comme prometteuse.

Concernant les tests mécaniques, les auteurs ont noté que les courbes contrainte-déformation du PVC non chargé et du PVC/H₁ et PVC/S₁ sont similaires. En effet, un seuil d'écoulement, une déformation plastique et une rupture de type ductile sont remarqués dans les trois cas.

Dans le cas d'une teneur en charge plus élevée, ils ont observé pour tous les composites, une transformation de la rupture ductile à fragile et la disparition du point d'écoulement.

Les résultats du module de Young, de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture on montré que, dans le cas du module de Young une légère augmentation avec l'incorporation des charges. Toutefois, la silice a donné des résultats meilleurs comparativement aux autres composites, et il est remarqué une dépendance avec la teneur en charge pour le PVC/S, chose qui n'est pas claire pour les composites PVC / L et PVC / H.

Pour les résultats de la résistance à la traction des composites comparativement au PVC non chargé, ils ont indiqué que, l'addition de faibles quantités en silice (jusqu'à 5 % massique) a entraîné une augmentation de la résistance, des résultats comparable pour le composite PVC/H, et une diminution due à l'ajout de la lignine pour les composites PVC/L. Enfin, les auteurs ont noté que la valeur de la résistance la plus faible est causée par l'ajout de 10 % massique de la charge lignine-silice.

Dans le cas de l'allongement à la rupture, il est signalé que l'ajout de charges a entraîné une réduction radicale de l'allongement à la rupture, quelle que soit leurs types et leurs teneurs. L'introduction de 2,5% en masse en charge a conduit à une diminution de l'allongement jusqu'à environ 7% comparativement au PVC, et une augmentation de la teneur en charge, supérieure à 2,5% en masse, n'a pas eu d'impact significatif sur la diminution de l'allongement à la rupture.

Les auteurs ont considéré que du point de vue des propriétés mécaniques des composites, l'effet le plus favorable est engendré par les charges de silice et de la lignine-silice. Toutefois, en considérant les propriétés thermiques et de transformation, la charge de la silice-lignine semble être la plus avantageuse.

L'analyse morphologique réalisée par le microscope électronique à balayage (MEB) a montré selon L.Klapiszewski et al pour les composites PVC/S₃ et PVC/L₃ que, la silice est bien dispersée dans la matrice polymère, et a présenté une tendance à l'agrégation réduite, alors que le contraire est observé pour la lignine.

Pour le composite PVC/H, il est indiqué que pour une teneur en charge jusqu'à 10% en masse, il ne provoque pas l'apparition d'agrégats de particules. En outre, la charge hybride est dispersée uniformément, ce qui a conduit les auteurs à conclure qu'une probable adhésion a pu se faire entre cette charge et le PVC.

A.Boukerrou et al [94] ont étudié l'effet du traitement chimique de la cellulose sur les propriétés mécaniques et la morphologie du composite à base de PVC et de la cellulose.

Pour l'élaboration des composites, les auteurs ont utilisé un PVC de K-wert de 71 plastifié avec 20 pour cent de résine (pvc) de Dioctylphthalate (DOP), et une cellulose microcristalline de diamètre inférieur à 100 µm.

Le compound (PVC et additifs) est obtenu dans un mélangeur à 2000 tr/min à une température inférieure à 80°C, ensuite il est introduit en quantité appropriée dans une calandre dont la température est à 140 °C.

Une fois le mélange est ramolli, la cellulose non modifiée (N) ou modifiée (H) est rajoutée dans le but d'obtention de différentes formulations selon le tableau suivant :

Tableau II.2 : Formulations du composite PVC/ cellulose N ou cellulose H.

Formulations	F ₀	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀
Taux de farines en % massique de cellulose non modifiée (N).	0	10	20	30
Taux de farines en % massique de la cellulose modifiée (H).	0	10	20	30

Les différentes formulations sont compressées sous 250 kN à 170 °C pendant 5 minutes pour l'obtention de plaques de 2 mm d'épaisseur.

Pour ce qui est de la modification chimique de la cellulose, les auteurs ont utilisé l'huile de soja époxydée (HSE) avec un ratio massique de 1 :0.33. La réaction est conduite à 55 °C pendant 30 min dans de l'acétone. Après ceci, la cellulose est filtrée, ensuite séchée pendant 24 h à 50 °C.

Pour apprécier la réussite de la modification chimique, A. Boukerrou et al ont utilisé l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Cette technique a révélé une diminution de la bande des hydroxyles de la cellulose aux alentours de 3448 cm⁻¹ suite au traitement avec l'HSE. Les auteurs ont attribué ce fait à l'éthérification induite par les groupes hydroxyles de la cellulose et les groupes oxiranes de l'HSE, fait conforté par la disparition de la fonction époxy aux alentours de 830 cm⁻¹ et l'apparition aux alentours de 1747 cm⁻¹ d'une bande associée au groupe C-O.

L'analyse morphologique conduite par la microscopie électronique à balayage pour les formulations à 10 % massique de cellulose a montré que, pour le composite à cellulose N, la présence de vide entre la matrice et la cellulose N, attribuée par les auteurs à la faible adhésion interfaciale entre la cellulose et la matrice. D'autre part, les composite à cellulose H a montré une meilleur dispersion attribuée à l'amélioration de l'adhésion entre la cellulose et la matrice.

L'étude des propriétés mécaniques a révélé que pour la dureté, que les formulations à cellulose H est plus flexible. Par exemple, la formulation F₃₀H a donné une dureté inférieure de 17 % comparativement à la F₃₀E. Ce fait, est attribué selon les auteurs à la plastification de la cellulose suite à la modification.

L'étude de la contrainte à la rupture a montré que cette propriété a diminué en fonction de la teneur en cellulose qu'elle soit modifiée ou non, toutefois une amélioration est enregistrée pour les formulations à cellulose H. Par exemple, pour les formulations F₁₀ il est constaté une amélioration de 14,3 % pour la F₁₀H comparativement à la F₁₀N.

Les auteurs ont noté que malgré la faiblesse des interactions entre la cellulose et la matrice en fonction de la teneur de la cellulose, il ne demeure pas moins qu'une amélioration de l'adhésion interfaciale entre la cellulose et la matrice, suite à la modification par l'HSE, est enregistrée. Cette amélioration a conduit à un meilleur transfert de contrainte entre les deux phases (matrice et cellulose H).

Pour ce qui est de l'allongement à la rupture, une diminution en fonction de la teneur en cellulose N ou H est observée, ce que les auteurs ont lié à la mauvaise dispersion de la cellulose dans la matrice PVC.

Dans le cas du module de Young, une augmentation en fonction de la teneur en cellulose N est enregistrée. Par exemple de 202 MPa pour le PVC non chargé à 675 MPa pour la formulation F₃₀N l'augmentation est significative.

Par contre pour la cellulose H, A Boukerrou et al ont remarqué une diminution en fonction de la teneur en cellulose. Par exemple pour la formulation F₃₀H, une réduction de 66% du module comparativement à la formulation F₀ est observée, et une réduction de 90 % comparativement à la formulation F₃₀N. Ceci est attribué à la flexibilité apportée par la modification.

L'analyse de la stabilité thermique conduite par ATG et sa dérivée en fonction du temps (DTG), a montré que la modification améliore la stabilité thermique. En effet, les auteurs ont montré que la température de début de dégradation T_d est supérieure pour les formulations à cellulose H comparativement à celles avec la cellulose N. Ceci est dû, selon les auteurs, à la présence de groupes hydrocarbonés de l'HSE, qui ont besoin de plus d'énergie pour leurs dégradations, et à l'amélioration de la compatibilité entre la matrice et la cellulose du fait de la modification.

L'analyse du pic du maximum de dégradation des courbes DTG des formulations F₂₀ a confirmé ce gain de stabilité induite par la modification chimique. En effet, le maximum pour la formulation F₂₀H est de 10.9%/min et s'est situé à une température de 284°C, alors que pour la F₂₀N le maximum est de 11,4 %/min et à une température de 278 °C. Selon les auteurs, les deux valeurs inférieures du maximum de dégradation et de la température correspondant pour la F₂₀N ont confirmé l'amélioration de la stabilité liée à la modification par l'HSE.

H. Kiani et al [95] ont étudié l'effet de la forme et du taux de chargement de deux types de fibres issues du peuplier, à savoir les fibres de patte à papier (FP) et de la farine de bois (FB) sur l'absorption d'eau et la stabilité thermique de composites PVC/PF et ou FB.

Pour l'élaboration des composites, les auteurs ont utilisé des fibres obtenues par le procédé de fabrication mécanique et chimique de patte à papier, avec une sciure fraîche de 354 µm.

En premier lieu un mélange physique préalable des matières premières a été fait selon les différentes teneurs des formulations notées au tableau II.3. Après ce mélangeage, chaque formulation a été introduite dans une extrudeuse bi-vis avec une vitesse de rotation de 60 tours par minute (tpm) et une température de fusion à la filière de 185 °C.

L'extrudât est passé dans un bain d'eau, granulé et séché pour subir une injection moulage à une température de 190 °C afin de produire des éprouvettes normalisées pour les analyses.

Tableau II.3 : Formulations des composites utilisés.

Codes	FP (%) massique	FB (%) massique	PVC (%) massique)
A ₁	10	-	90
A ₂	20	-	80
A ₃	30	-	70
A ₄	40	-	60
A ₅	45	-	45
A ₆	50	-	50
A ₇	55	-	55
B ₁	-	10	90
B ₂	-	20	80
B ₃	-	30	70
B ₄	-	40	60
B ₅	-	45	45
B ₆	-	50	50
B ₇	-	55	55
AB ₁	35	5	60
AB ₂	30	10	60
AB ₃	25	15	60
AB ₄	20	20	60
AB ₅	15	25	60
AB ₆	10	30	60
AB ₇	5	35	60

Du test d'absorption d'eau conduit par le suivi du gain en masse des échantillons en fonction de jours d'immersion dans de l'eau distillé (10 jours à 80 jours à 23°C), les auteurs

ont noté que l'absorption d'eau a augmenté en fonction du temps d'immersion et dépend de la forme des fibres. Les échantillons qui ont une teneur de 10 et 20 % massique de fibres ont donné les résultats les plus faibles, alors que l'échantillon A₇ a donné la valeur d'absorption d'eau la plus importante.

Selon H. Kiani et al, l'absorption d'eau est due aux liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles libres des fibres et l'eau, ainsi que le remplissage par l'eau des capillaires de constitution des fibres et des microvides qui existent entre la matrice PVC hydrophobe (absorption d'eau inférieur à 1% massique) et la charge lignocellulosique (FP et FB).

L'effet de l'absorption sur les composites hybrides (PVC/FP-FB) montre le classement croissant suivant : PVC pur < AB₇ < AB₆ < AB₅ < AB₄ < AB₃ < AB₂ < AB₁. Les auteurs ont noté que, plus la teneur en FB a augmenté plus l'absorption d'eau a augmenté aussi, fait lié au phénomène de capillarité engendré par le remplissage par l'eau des capillaires structurels dans la FB.

L'analyse de la stabilité thermique menée uniquement par ATG a montré selon les auteurs que l'utilisation des fibres lignocellulosiques a amélioré la stabilité thermique. En effet, la température relevée par les auteurs du début de dégradation du PVC est de 300 °C, alors que l'addition de fibre a fait augmenter cette température pour les composites entre 330 à 345°C.

Aussi les auteurs ont constaté que la formulation AB₇ est plus stable que la formulation B₁, ce qui implique que l'ajout de FB au PVC/FP a amélioré la stabilité thermique.

X. Yue et al [96] ont étudié l'effet de la lignine modifiée par le diéthylènetriamine (DETA) sur les propriétés mécaniques, l'absorption d'eau, la rhéologie et la morphologie des composites PVC/farine de bois. En outre, les effets de couplage de la lignine aminée (lignine modifiée par l'DETA) et du Triethoxy-3-aminopropylsilane (aminosilane) sur les composites PVC / bois ont également été comparés.

La lignine sodique utilisée comme lignine de base dans cette étude a été divisée en deux fractions avec différents poids moléculaires. La lignine aminée a été synthétisée à partir de la fraction de la lignine à faible poids moléculaire par la réaction de Mannich, et a été utilisée pour la modification interfaciale des composites de poly (chlorure de vinyle) / farine de bois.

Les composites PVC/farine de bois ont été préparés en mélangeant le PVC compound (PVC de grade DG-1000 et additifs) et la farine de bois dans une calandre selon différentes formulations (tableau II.4) à 175 °C pendant 5 min, et des films de 2mm et 4 mm d'épaisseurs sont obtenus. Ces derniers ont subi un moulage par compression à une température de 190 °C pendant 5 min, et sont refroidis pendant 15 min.

Tableau II.4 : Teneur des différentes formulations utilisées.

Ingrédients des formulations	PVC	Modificateur d'impact	Lubrifiant	Stabilisant thermique	Farine de bois
Masse en gramme (g)	100	8	2	4	30 à 50

Les différents composites préparés ont été nommés par la nomenclature suivante :

1. Composites PVC/farine de bois non modifiée : PVC-FBN,
2. Composite PVC/farine de bois traitée par la lignine aminée : PVC-FBL,
3. Composite PVC/farine traitée par l'aminosilane : PVC-FBK.

Pour savoir si la modification a réussi, les auteurs ont utilisé l'IRTF et l'analyse élémentaire (AE).

La première technique appliquée à la lignine modifiée par l'DETA a montré que la bande à 2940 cm^{-1} , qui représente l'étirement de C-H dans le groupe $-\text{CH}_2$, a augmenté pour la lignine modifiée, alors que la bande à 817 cm^{-1} de l'étirement de la liaison C-H du C_2 , C_5 et C_6 du noyau aromatique a diminué pour la lignine aminée comparativement à la lignine non modifiée. Les auteurs ont attribué ces faits au groupe $-\text{CH}_2$ greffé suite à la modification, chose confortée selon X.Yue et al par les bandes à 1216 cm^{-1} et 1084 cm^{-1} de l'étirement de la liaison C-N qui a augmenté dans le spectre de la lignine modifiée comparativement à la non modifiée.

L'AE, qui vient appuyer l'IRTF, a montré que la teneur en azote a augmenté à 8,18 % pour la lignine aminée, alors que pour la lignine non modifiée la teneur en azote été de 0,89 %.

De ces différentes observations, les auteurs ont proposé la réaction chimique de la figure II.1 pour l'obtention de la lignine aminée selon la réaction de Mannich.

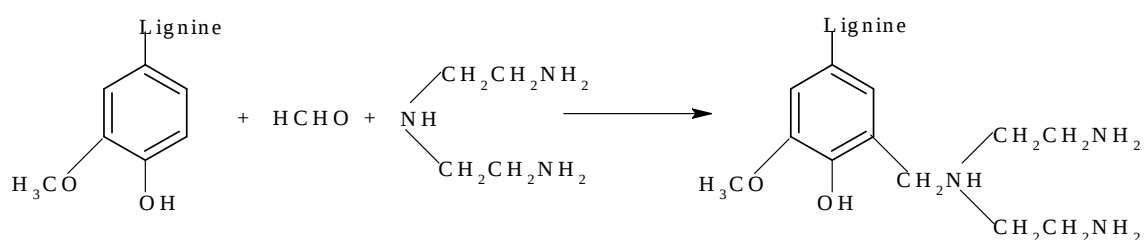


Figure II.1 : Chemin de synthèse de lignine aminée par la réaction de Mannich.

L'étude mécanique a montré que le traitement de la lignine avec l'DETA a permis une amélioration presque équivalente des performances mécaniques des composites, comme ceux induit par le traitement par l'aminosilane. Les résistances à la traction et aux chocs des composites préparés à partir de 30 pcr de la farine de bois traitée avec 2% en masse de la lignine aminée ont augmenté respectivement de 21,0% et 43,9%, par rapport à celles préparées à partir de la farine de bois non traitée.

Le test d'absorption d'eau a révélé pour les composites PVC-FBN₅₀, PVC-FBL₅₀ avec 2 % massique de la lignine aminée et PVC-FBK₅₀ avec 1 % massique de l'aminosilane (50 indice indiquant 50 gramme de farine de bois modifiée ou non), que le composite chargé avec une farine non modifiée a présenté une absorption d'eau supérieur aux deux autres formulations.

Les auteurs ont attribué ce fait à la capacité de la lignine modifiée (avec l'DETA et l'aminosilane) à interagir avec les groupes hydroxyles de la farine de bois, ce qui a empêché ces derniers de former des liaisons de hydrogènes avec l'eau, et a conduit ainsi à la réduction l'absorption d'eau et l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PVC et la farine de bois.

La comparaison entre les deux modifications a montré selon les auteurs une similitude dans les courbes d'absorption d'eau, ce qui a conduit les auteurs a considéré que le mécanisme de couplage est similaire.

L'étude rhéologique par AMD (analyse mécanique dynamique) sur le PVC et les composites choisis sur la base de leurs performances mécaniques, à savoir le PVC- FBL₃₀ avec 2 % massique de la lignine aminée et PVC-FBK₃₀ avec 1 % massique de l'aminosilane (30 indice indiquant 30 gramme de farine modifiée), a montré que l'incorporation fait augmenter le module de stockage (E') du composite. Ce résultat d'après les auteurs est une indication que la farine de bois agit comme un agent de renforcement pour la matrice de PVC, augmentant ainsi la rigidité de la matrice. Les composites préparées avec de la farine traitée ont montré une augmentation beaucoup plus élevée de E' que celle non traitée. La forte augmentation de E' est attribuée à une adhésion améliorée entre la farine de bois et la matrice PVC.

Pour ce qui est du facteur d'amortissement (tangente δ ou $\tan \delta$), qui reflète la mobilité des segments moléculaires, il a été noté que la valeur du maximum de $\tan \delta$ a été réduite lorsque la farine de bois a été ajoutée. Les auteurs ont constaté que la température de transition vitreuse (T_g) du PVC était de 112,5 °C, tandis que l'incorporation de la farine de bois l'a fait augmenter légèrement à 114,3 °C. Cela implique clairement que la mobilité moléculaire des segments de PVC pendant la transition vitreuse est légèrement freinée par la farine de bois.

Lorsque la lignine aminée ou l'aminosilane sont ajoutés, la T_g du composite a augmenté à 116,5 °C et à 117,5 °C, respectivement. Cela indique que l'effet de la farine de bois sur la matrice de PVC a été renforcé par l'ajout de la lignine aminée ou de l'aminosilane. Selon les auteurs, cela peut être attribué à l'interaction acide-base sur l'interface entre la farine de bois et la matrice PVC.

Les images MEB des sections transversales des mêmes formulations utilisées pour l'analyse AMD ont montré que la surface du PVC est lisse, alors que l'introduction de la farine non traitée a engendré des irrégularités et des vides, alors que les vides sont amoindris et la dispersion est assez uniforme avec la farine traitée par la lignine aminée. Pour ce qui est de l'échantillon avec la farine traitée avec l'aminosilane, les auteurs ont constaté que la dispersion est similaire à la farine traitée par la lignine aminée.

X. Yue et al ont conclu que suite aux résultats MEB, AMD, tests mécaniques et absorption d'eau, la compatibilité entre la charge et la matrice PVC est améliorée suite à l'incorporation de la lignine aminée et de l'aminosilane.

Crespo et al [97] ont étudié l'influence de la sciure de bois sur les propriétés mécaniques (le module d'élasticité, la dureté et la résistance à la traction), et sur la morphologie des formulations du composite PVC plastifié/sciure de bois.

Pour la préparation des différentes formulations du composite PVC/sciure de bois, les auteurs ont mis dans un mélangeur approprié le PVC, le stabilisant thermique à base de Ca–Zn, et le plastifiant (Di (isononyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate) à différentes teneurs variantes de 40 à 80 pcr.

Une fois le mélangeage s'est fait à température ambiante, pour chaque teneur en plastifiant et chaque diamètre granulométrique (150, 500, 1000 μm), la sciure est introduire dans le mélangeur à raison de 20 à 60 % massique.

Ensuite, chaque formulation préparée est portée dans un moule en aluminium mis dans un four à une température de 200 °C, et coupée ensuite en éprouvette avec une presse hydraulique.

D'après l'étude de Crespo et al, la taille granulométrique de 150 μm a donné de meilleurs résultats. En effet, en comparaison avec les autres tailles, à savoir 500 et 1000 μm , le module de Young, la contrainte et l'allongement à la rupture, ainsi que la dureté D, se sont montrés plus importants et meilleurs pour la sciure à 150 μm , toutefois avec un optimum à 20 % massique.

Selon les auteurs, ceci est dû à la plus grande facilité de dispersion et à l'homogénéité de la sciure à 150 μm dans la matrice polymère, faits liés à la petite dimension de la sciure comparativement aux deux autres dimensions.

Il est important aussi de noter que si le module a une tendance à l'augmentation avec la teneur en sciure quelque soit la teneur en plastifiant, la contrainte et l'allongement par contre ont diminué en fonction de la teneur en sciure quelque soit la dimension de cette dernière.

Enfin, d'après leur étude, les auteurs ont montré grâce au MEB, que les fasciés de ruptures des échantillons chargés à 20 % massique en sciure (avec es différentes teneurs en plastifiant) ont donné un aspect ligneux ou fibreux, et avec la présence de vide entre la matrice et la charge.

S.Tungjitponkull et al [98] ont mené une étude sur l'influence du procédé de transformation et l'angle d'orientation des fibres de verre sur les propriétés mécaniques des composites de PVC /fibre de bois (100-300 μm) / fibre de verre E.

Le teneur en fibre de bois est de 50 pcr, alors que différentes formes et charges de fibre de verre E sont utilisées pour l'étude à savoir : des mèches coupées de diamètre de 13 μm et longueur de 12 μm , des mèches aléatoirement coupées formées en mates de densité spécifique de 300 g/m^2 et des mates tissées de densité spécifique de 600 g/m^2 .

Pour l'étude du procédé de transformation (extrusion bi-vis, moulage par compression), les auteurs ont utilisé les mèches coupées (MC), alors que pour l'étude de l'orientation, ils ont utilisés les mates de mèches coupées aléatoirement (MCA) et les mates tissées (MT).

La comparaison des deux procédés utilisés a montré que les valeurs du module de traction et de flexion, qui ont augmenté en fonction de la teneur en fibre de verre, étaient supérieures dans le procédé de compression que dans le procédé d'extrusion.

Il semble selon les auteurs, que le procédé d'extrusion conduit à une détérioration des propriétés mécaniques à cause de la dégradation du PVC et de la fibre de verre induite par le cisaillement lors de l'extrusion. En effet, la mesure de la longueur des fibres a montré une réduction liée à l'extrusion plus importante que celle enregistrée par la compression.

Toutefois, les auteurs ont noté qu'en fonction de la teneur en fibre de verre, la résistance à l'impact augmente, alors que l'allongement reste pratiquement le même et que ces deux effets sont prononcés pour le procédé de compression.

Aussi, la densité des composites sans fibre de verre avec le procédé d'extrusion (0.98) est inférieure à celle du moulage par compression (1.17). Selon S.Tungjitponkull et al, ceci est dû à la pression par compactage, qui est plus importante en compression, ce qui a une influence sur les modules de traction et de flexion.

Pour expliquer ce qui précède, les auteurs ont mis l'accent sur l'augmentation des déchaussements de la fibre de verre, que l'imagerie MEB confirme, et au bon enchevêtrement et pénétration du PVC et fibres de bois autour des fibres de verre que le procédé compression procure. Aussi, ils ont noté l'effet du contrebalancement du renforcement de la fibre de verre et des défauts liés à la fin de fibre engendrés durant la transformation.

Pour connaître l'influence de l'orientation, des composites préparés suivant le procédé de compression avec des fibres de verres MCA et MT de teneur de 11,8 % massique arrangées suivant différentes direction ($0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$, aléatoirement) sont étudiées mécaniquement et morphologiquement.

L'analyse des résultats du module de traction, de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture ont montré que pour les fibres de verre orientées à 0° , le module de Young des composites PVC /fibres de verres/bois été supérieur de 30 % comparativement aux composites non chargés par la fibre de verre. Les auteurs ont considéré que c'est lié à la pénétration du PVC à l'état fondu à l'intérieur des bondes de fibres de verre dans les MCA et MCT.

Dans le cas de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture, elles ont donné des valeurs de 47% et 50 % respectivement supérieures comparativement au composite non chargé en fibre de verre.

Les propriétés de flexion on montré qu'elles sont insensibles à l'orientation des fibres, chose confirmée par les images MEB, qui ont montré une délamination entre la fibre de verre et la matrice PVC. Pour ce qui est de la résistance à l'impact, la fibre orienté à 0° (environ 400 %) a donné des résultats meilleurs comparativement aux autres orientations, du fait que la longueur des fibres a assuré bon transfert de contrainte.

H.Wang et al [99] ont mené une étude sur l'influence de la teneur en humidité et la taille des particules de bambou sur la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques (module de traction, résistance à la traction) du composite bambou/PVC.

Le bambou a été utilisé avec trois différents diamètres de particules (0,84, 0,42 et 0,25 mm) et teneur (50, 60 et 70 % massique), avec une humidité des fibres de bambou variant selon les trois valeurs suivante : 3, 5 et 8 %.

Les résultats ont montré que les propriétés de traction et de flexion ont été trouvées optimales pour un diamètre de 0,42 mm, et la stabilité dimensionnelle des composites peut être augmentée avec l'augmentation de la teneur du PVC.

La densité du composite chargé avec le bambou été inférieur au PVC. En effet, les auteurs ont observé que pour le composite chargé avec 50 % massique, sa densité est de 943 Kg/m³, alors que la densité de celle du composite à 70 % massique est de 714 Kg/m³. H.Wang

et al ont attribué ce fait à la haute porosité du bambou et sa faible densité comparativement au PVC.

Le test d'absorption d'eau a montré qu'en fonction de la teneur en fibre, la teneur en eau absorbée a augmenté. Les auteurs ont mis l'accent sur la présence de porosité, lumens et liaisons hydrogènes lié aux groupes hydroxyles présents dans les régions amorphes de la cellulose et hémicelluloses du bambou accessibles à l'eau, ainsi que les défauts survenus durant la transformation à l'interface fibre/matrice et micro-craquelures de la matrice.

Saini et al [100] ont étudié l'effet de différentes tailles de la farine de l'écorce du bois d'Eugenia jambolona (Ej) sur les propriétés mécanique, thermique et morphologique du composite PVC non plastifié/farine de Ej.

Pour ce faire le compound PVC sans plastifiant (PVC et additifs) et la farine de l'écorce d'Ej à différentes teneur (10, 20,30 et 40 pcr) et pour deux tailles différentes (100-150 μm et $<50 \mu\text{m}$) sont introduits dans un mélangeur pendant 10 minutes. Ensuite le mélange PVC/farine est mis dans une calandre chauffée avant la compression pour l'obtention de films.

Suite aux différents tests et caractérisations, il ressort d'après les auteurs, que l'absorption d'eau est comprise pour tous les composites dans l'intervalle 0,02–0,35%. Aussi l'absorption a augmenté en fonction de la teneur en farine, et que pour la farine ayant un diamètre granulométrique $<50 \mu\text{m}$, l'absorption été légèrement supérieure comparativement à la farine dont le diamètre est compris entre 100 et 150 μm .

L'augmentation de l'absorption d'eau avec la teneur en farine est liée selon Saini et al aux groupes hydroxyles et carboxyliques libres, et les valeurs de l'absorption (0,02-0,035 %) ont dénoté le fait que le PVC a enrobé la charge végétale.

L'étude des propriétés mécaniques a montré que le module de Young a augmenté en fonction de la teneur en farine, toutefois les formulations ayant un diamètre $<50 \mu\text{m}$ ont donné un module plus élevé. Selon les auteurs, ceci est dû à la rigidité des farines de faibles diamètres qui admettent des modules rigides.

La contrainte et l'allongement à la rupture quant à eux ont diminué avec l'augmentation de la teneur en farine. Les auteurs ont noté que les propriétés d'élongations ont diminué avec l'addition de constituants non miscibles dans la matrice polymère, et que la

diminution de l'allongement est liée à la réduction de la mobilité du PVC, et par conséquent la réduction de la déformation.

Pour ce qui est de la résistance à l'impact d'éprouvettes non entaillées, il est noté que la résistante à l'impact, pour la même teneur en farine, est double pour les formulations avec la farine de faible dimension granulométrique (50 μm) comparativement aux formulations à farine de diamètre granulométrique supérieur (100 et 150 μm).

Dans le cas de la dureté, la farine fait augmenter cette propriété en fonction de sa teneur, toutefois la farine de faible dimension granulométrique a donné des résultats meilleurs que la charge de dimension granulométrique entre 100-150 μm .

La stabilité thermique des composites a été étudiée en mode statique et par ATG et la dérivée de cette dernière (DTG).

En mode statique, les auteurs ont laissé des échantillons à 200 °C et ont suivi le dégagement du chlorure d'hydrogène (HCl) par le changement de la couleur du papier pH. Il s'est avéré que plus le composite est chargé en farine, plus rapide est le changement de couleur du papier pH, et que la farine à faible dimension granulométrique a engendré plus de stabilité que celle à dimension granulométrique comprise entre 100 et 150 μm .

Concernant l'ATG/DTG, les auteurs ont constaté l'augmentation de l'instabilité thermique en fonction de la teneur en farine. En effet, les températures de perte en masse de 10 % (T_{10}), 20% (T_{20}), 30% (T_{30}), 40% (T_{40}) et 50% (T_{50}) des composites ont montré que plus la teneur en farine est grande, plus la tendance à l'instabilité été accrue.

L'analyse mécanique dynamique (AMD) a permis de suivre l'évolution du module de stockage (MS) du PVC non chargé et des composites en fonction de la température. Il est constaté que le MS a augmenté jusqu'à une teneur de 30 pcr quelque soit la dimension granulométrique, ensuite le module a diminué quelque soit la température. Les auteurs ont noté, aussi, qu'à température ambiante et à une teneur de 10 pcr en farine à faible ou à grande dimension, le MS est respectivement de 5,84 GPa et 6,79 GPa, donc significativement supérieur au PVC non chargé (0,8 GPa). Ces résultats, selon Saini et al, ont montré que la farine est un agent de renforcement qui fait augmenter la rigidité de la matrice.

La température de transition vitreuse (T_g), assimilée à la température correspondant à $T_{\tan \delta}$ a diminué pour les formulations à 10 pcr. Cependant, elle a augmenté ensuite avec la

teneur en farine, qu'elle soit à granulométrie comprise 100 et 150 μm ou inférieure à 50 μm , toutefois avec un effet plus prononcé pour la dernière. Ceci est attribué d'après les auteurs à la présence de la farine rigide qui a réduit la mobilité du PVC et fait augmenter la T_g .

Enfin l'analyse morphologique du PVC sans charge et PVC chargé avec 10 et 30 pcr avec de la farine de granulométrie 50 μm , et une formulation avec 30 pcr de farine avec une granulométrie comprise entre 100 et 150 μm , a montré qu'à petite teneur la charge est mieux dispersée, alors qu'à des teneurs élevées, il y a formation d'agglomérat.

H.Djidjelli et al [101] ont étudié l'effet de la benzylation du grignon d'olive (GO) sur les propriétés thermiques et mécaniques du composite PVC/grignon d'olive.

Dans l'étude, la charge de grignon a été lavée à l'eau chaude, prétraitée avec de la soude (NaOH) à 18 % massique suivi d'un traitement au chlorure de benzyle ($\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$).

Aussi différentes formulations sous forme de plaques (2mm d'épaisseur) ont été préparées, à base d'un PVC de type 4000M plastifié avec du Dioctyl Phtalate (DOP), et d'une charge non modifiée et modifiée, à savoir :

1. F_0 : PVC seulement (le compound sans charge),
2. F_5 , F_{15} , et F_{25} : PVC/farine du GO non traitée (5 %, 15 % et 25 % massique),
3. F_{5b} , F_{15b} et F_{25b} : PVC/ farine du GO traité avec du chlorure benzyle (b : indication que la charge est modifiée au chlorure de benzyle).

Pour pouvoir apprécier la réussite de la modification chimique de la charge végétale par la benzylation, les auteurs ont utilisé l'IRTF. Cette technique a montré que la bande aux alentours de 3500cm^{-1} des hydroxyles a diminué, alors que la bande aux alentours de 1730cm^{-1} a augmenté, ce qui implique selon eux que la modification a bien eu lieu, suite à une réaction d'éthérification de la charge végétale.

Les résultats des tests mécaniques pour les formulations F_0 , F_{25} et F_{25b} ont montré que l'allongement et la contrainte à la rupture ont diminué pour les composites à charges modifiées, ainsi que pour les composites à charges non modifiées comparativement au PVC non chargé.

Toutefois, les valeurs de ces deux propriétés ont fait observer les auteurs, que la modification a apporté une amélioration pour les formulations à charges modifiées comparativement à celles non modifiées.

En effet, si l'on prend par exemple l'allongement à la rupture, il est presque de 141% pour le F₂₅ et de 166% pour le F_{25B}. Les auteurs ont attribué ceci à la plastification engendrée par la modification du grignon d'olive et à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice.

En ce qui concerne le module d'élasticité ou module de Young (E), les auteurs ont noté que le module de la formulation F₂₅ a augmenté de 40 % comparativement à la formulation F₀, alors pour la formulation F_{25b}, il n' y a eu aucun changement. H.Djiddjelli et al ont considéré que ceci est lié au fait que la charge est devenue plastique à cause de la modification, alors que la charge non modifiée a apporté de la rigidité à la matrice PVC plastifiée.

Pour le test de dureté, les auteurs ont observé que la dureté a augmenté en fonction de la teneur en charge, et que la charge modifiée a engendré des résultats inférieurs que la charge non modifiée à cause de la plastification déjà signalée.

Concernant l'absorption d'eau, il est montré qu'elle a augmenté de la formulation non chargée en fonction de la teneur en charge, toutefois la modification a réduit la quantité d'eau absorbée. En effet, l'absorption d'eau été de moins 50 % pour la formulation F_{25b} comparativement à la F₂₅.

L'analyse de la stabilité thermique faite par l'ATG/DTG a montré que l'incorporation de la charge du grignon d'olive (modifiée ou non modifiée) a amélioré la température de début de dégradation (T_d), comparativement la formulation F₀. En effet un gain de 47 °C est observé pour la formulation F_{5b}, et un gain de 14 °c pour la F_{25b}. Aussi, il est remarqué par les auteurs que la modification a amélioré cette température comparativement à la charge non modifiée.

Concernant la température de perte de 50 % en mase (T₅₀), il est noté qu'une légère amélioration s'est opérée par l'incorporation de la charge, et la modification n'a pas apporté de changement comparativement à la charge non modifiée. Les auteurs ont considéré cette amélioration de la stabilité à l'extraction de l'hémicellulose, qui est de faible stabilité thermique.

Enfin, l'essai de changement de couleur par la dégradation thermique a montré que la formulation F_{5b} été la meilleure, et que la couleur de ce dernière est presque la même avec F₀.

Y. Zheng et al [102] ont évalué par la méthode orthogonale, l'effet de la teneur en fibre de bagasse modifiées avec de l'acide benzoïque et de la température de broyage de la fibre traitée (140, 150, 160 °C) sur les propriétés mécaniques du PVC (rigide)/ fibre de bagasse.

Pour apprécier les changements structurels de la fibre utilisée engendrés par l'utilisation de l'acide benzoïque et l'effet de la température sur la réaction de ce réactif, les auteurs ont utilisé l'IRTF.

Pour l'étude des composites, les auteurs ont utilisé les tests mécaniques à savoir : la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, le module de Young et la résistance au choc), ainsi que le MEB pour l'analyse de la morphologie.

L'analyse IRTF a montré l'apparition de la bande d'étirement du groupement carbonyle de l'ester à 1735 cm^{-1} et la diminution au même temps de la bande de l'acide benzoïque à 1714 cm^{-1} en fonction de la température jusqu'à disparition complète à 160 °C. Y. Zheng et al ont attribué cette observation à la réussite de l'estérification et à l'effet cinétique de la température sur cette dernière.

L'analyse des résultats du test de traction a montré que la teneur en acide benzoïque, et surtout en fibre ont une influence sur la résistance à la traction. Le fait que la résistance à la traction a augmenté avec la teneur en fibre et en acide, a prouvé selon Y. Zheng et al que les groupes hydroxyles de la fibre ont réagi avec l'acide, ce qui a conduit à une meilleure dispersion de la fibre de bagasse dans le PVC et à une adhésion interfaciale entre la fibre et le polymère.

Dans le cas de l'allongement à la rupture, les auteurs ont constaté que cette propriété a diminué avec la teneur en fibre du fait que la fibre a rendu le composite fragile. Ils ont remarqué aussi que le traitement à l'acide benzoïque n'a pas apporté de changement notable et que la température n'a influencé pratiquement aucun changement à ce paramètre.

Pour ce qui est du module, il est noté qu'il est influencé par la teneur en fibre, et que le traitement a apporté une amélioration jusqu'à une teneur de 5 % massique en acide puis il a diminué, tandis que la température a causé sa diminution.

La teneur en fibre a affecté la résistance au choc Charpy pour des éprouvettes non-entaillées. En effet, cette résistance a diminué avec la teneur en fibre, diminution attribuée à la réduction de la mobilité par l'introduction de la bagasse, qui est rigide, à la matrice PVC.

Pour les deux autres facteurs d'influences étudiés, la teneur en acide et la température, il semble selon les auteurs que le premier n'a pas affecté la résistance au choc, et que le second a la même influence que pour la résistance à la traction.

L'analyse de l'imagerie MEB a montré que les composite à fibre non traitée ont conduit à des déchaussements, et malgré ceci les surfaces sont restées lisses et propres, de plus il y a eu présence de vide. Ces deux observations sont selon Y. Zheng et al synonymes de la mauvaise adhésion interracial.

Pour la fibre traitée, les déchaussements sont accompagnés de surface rugueuse, ce qui a indiqué la difficile séparation de la matrice et de la fibre de bagasse. Ce fait, ajouté à la disparition des vides observés a fait conclure les auteurs à la bonne adhésion entre la fibre et la matrice.

N. Sombatsompop et al [103] ont conduit une étude sur l'effet de la sciure de bois non traitée sur les propriétés thermiques, rhéologiques, et mécaniques ainsi que sur le gonflement, la morphologie microscopique des composites PVC/sciure de bois.

Pour arriver à caractériser les composites élaborés dans une extrudeuse bi-vis, les auteurs ont utilisé l'AMD, les tests mécaniques de traction et de flexion, ainsi que le MEB.

L'analyse de la stabilité thermique et les changements structuraux par IRTF ont montré que les séquences polyènes dépanadées de la présence de la sciure de bois. En effet, ces séquences ont augmenté avec l'augmentation de la teneur en sciure, fait attribué selon les auteurs à la dégradation survenue lors de la transformation et à l'effet des importantes liaisons hydrogènes entre le PVC et la sciure qui ont conduit au dégagement du HCl, ce qui conduit à une formation plus importante de séquences polyènes comparativement à celle liée à la dégradation du PVC non chargé.

Dans l'extrudeuse utilisée, les auteurs ont mené une étude des propriétés rhéologiques pour trois vitesses (20, 60 et 100 tr/mn). Ils ont remarqué que la chute de la valeur du torque moyen et la pression à la filière étaient stables jusqu'à 31.1 % massique, et à partir de cette valeur, les fluctuations du torque moyen et la chute de pression sont devenues importantes.

Les auteurs ont aussi observé qu'avec une augmentation de la vitesse d'extrusion vers les valeurs supérieures, une augmentation du torque et de la chute de pression ont survenu, ce qui est attribué à la difficulté de dispersion des fibres dans la matrice PVC.

L'effet de la sciure de bois sur le pic de $\tan \delta$ a été étudié. Selon les auteurs, il y a eu reformation des liaisons hydrogènes entre la sciure de bois et le PVC, et ce qui a conduit l'augmentation du pic de $\tan \delta$ et de la température de transition vitreuse, deux caractéristiques importantes des matériaux que l'AMD permet d'observer.

L'étude du changement de la valeur du rapport de gonflement de l'extrudât en fonction de la teneur en sciure et de la vitesse d'extrusion a montré, que quelque soit la vitesse, une diminution importante de ce rapport est observé en fonction de la teneur en sciure (de 0 à 28.6% massique), chose due selon N. Sombatsompop et al à de la diminution de l'élasticité des composites. Par contre, la vitesse de rotation été à l'origine d'une augmentation du taux de gonflement, surtout pour des concentrations en sciures inférieures à 33.3% massique.

L'étude des propriétés mécaniques a montré que, jusqu'à une teneur de la charge de 16.7 % massique, le module de traction a diminué et à partir de cette valeur, la teneur en sciure n'a aucun effet sur le module. Pour ce qui est des propriétés aux ruptures en traction, à savoir la résistance et l'allongement à la rupture, elles ont connu une diminution entre les teneurs de 0 et 28.6 % puis ont augmenté à 33.3 % pour ensuite diminuer.

La diminution du module de traction et de la résistance à la traction est attribuée à la probable mauvaise dispersion et la rétention d'humidité, néanmoins, les auteurs ont considéré aussi que pour la résistance à la traction, les défauts d'interface ou rupture de liens entre la fibre non traitée et la matrice ont joué un rôle dans la diminution de cette propriété.

Pour la diminution de l'allongement à la rupture, N. Sombatsompop et al l'ont expliqué par le caractère hydrophile de la fibre qui a conduit à une absorption d'eau, et à l'effet lubrifiant entre les molécules de PVC et la surface des fibres.

Les propriétés mécaniques en flexion et la résistance au choc ont montré que exception faite d'une augmentation du module à 33.3 % massique en sciure, la tendance est à la diminution

Enfin, pour conforter les résultats précédents, les auteurs ont utilisé l'imagerie au MEB, qui a montré des agglomérats de la sciure dans la matrice PVC, qui sont considérés comme des défauts et des signes d'interactions entre les différents morceaux de sciure.

Chapitre III :

Matériels et méthodes

III.1 Matériaux et réactifs utilisés

Les matrices utilisées sont issus des déchets de PVC semi rigide (PVC SR) et plastifié (PVC P). La matrice originelle est un PVC de suspension de grade 4000 M avec un K-wert de 65-67, une densité de 0,5 - 0,54 gr/cm³ et une viscosité de 0,89 - 1,95.

Le PVC a été plastifié par l'ajout de 34 pcr (partie pour cent de résine) de DOP (dioctylphthalate), et stabilisé thermiquement par 2.5 pcr par le stabilisant Ca/Zn. Aussi, pour faciliter le calandrage, l'acide stéarique à 0.4 pcr a été ajouté. Le PVC rigide a la même composition que le plastifié, sauf que la quantité de DOP est de 17 pcr. Tous ces produits sont fournis par la société CALPLAST de Sétif.

Les différents solvants et réactifs utilisés pour l'analyse chimique et la modification des différentes farines (ou charges végétales) sont le méthanol (99,7%), le dimethoxydimethylsilane (95 %) , le xylène (98,5 %), le toluène (99,8), et l'éther de pétrole (température d'ébullition de 40-60 °C) fournis par SIGMA-ALDRICH (99,5 %) , et le chlorure de benzoyle (99%), l'acide acétique (99 %), l'éthanol absolu (99,5) l'acétone (99,8%) ainsi que la soude (98 %) fournis respectivement par Scharlab S.L et Biochem Chemopharma.

Les différentes matières lignocellulosiques utilisées sont obtenues à partir du grignon d'olive de la région des Ath Douala, du roseau de la région de Yakouren, deux régions de haute Kabylie situées au Nord Algérien, et à partir des noyaux de datte de la région d'Ouargla du Sud-est Algérien.

III.2 Matériels utilisés

III.2.1 Broyeur pour l'obtention des charges

L'obtention de la farine se fait par voie mécanique. Les noyaux de dattes, et grignon d'olive ont été broyés à l'aide d'un broyeur de type RZ662 (figure III.1), réglé à une vitesse de rotation de 2800 tr/min (figure III.1), alors qu'un broyeur à épice a été utilisé pour le roseau.



Figure III.1 : Broyeur de type RZ662

III.2.2 Analyse IRTF

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF de marque SHIMATZU FTIR 8400S piloté par ordinateur, a été utilisé.

III.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin d'évaluer la stabilité thermique des charges végétales (avant et après modifications) ainsi que des composites, on a eu recours à l'analyse ATG en utilisant un appareil de type STD Q 600 pour les charges et un appareil de type SETARAM TGA 92 pour les composites. Les deux appareils pilotés par ordinateur, avec un programme de température allant de 10 à 600 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous atmosphère inerte.

III.2.4 Calandre pour l'élaboration des composites PVC/farines (GO, NO, Roseau)

La calandre utilisée pour l'élaboration des composites, présentée sur la figure III.2 est de type **POLYMIX 80T**.



Figure III.2 : machine POLYMIX 80T de calandrage.

III.2.5 Caractérisation mécanique des composites

La caractérisation mécanique a été menée sur machine ZWICK de type BTC-FR 2.5TN.D09. L'essai de traction est réalisé selon la norme NFC 32-200 à une température de 20°C et une vitesse 50mm/mn sur quatre éprouvettes de type H (figure III.3) pour chaque formulation.

L'analyse mécanique a permis de connaître le module de Young, l'allongement et la contrainte à la rupture des différentes formulations de composites.

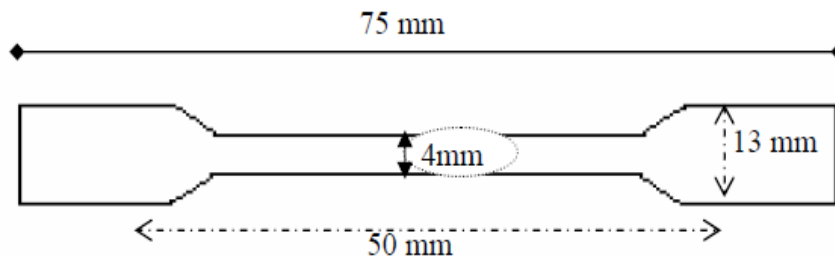


Figure III.3 : Epreuve de type H.

III.2.6 Analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique (AMD) est réalisée sur un appareil de type TA Instruments Q800 DMA à une fréquence de 1 Hz et une vitesse de chauffe de 5 °C/min et de -100 à 100 °C. Toutefois pour le graphique (figure H.1 en annexe) l'étude s'est portée sur la zone -30 à 100 °C.

III.2.7 Analyse morphologique des échantillons

L'observation des faciès de rupture des charges utilisées s'est faite avec un microscope électronique à balayage (MEB) de marque Philips ESEM XL 30, sous une tension d'accélération de 20 kV, (kilovolts), sauf pour un échantillon de grignon, qui a été analysé sous un microscope quanta 200 opérant en mode environnemental avec 15 kV.

L'analyse de la surfaces des composites a été conduite à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) de marque Philips ESEM XL 30, sous une tension d'accélération de 20 kV.

III.3 Procédures expérimentales et analyses.

Cette partie présente les protocoles d'obtention et de modifications des farines ou charges végétales, ainsi que l'analyse physico-chimiques de ces dernières.

Aussi, il traite du procédé d'obtention des matériaux composites à base de PVC SR et PVC P et de farines ou charges végétales (GO, ND et Ro).

III.3.1 Procédé d'obtention des farines végétales

L'obtention des farines a été conduite par voie mécanique. Pour le cas du grignon d'olive, un lavage intensif à l'eau chaude est réalisé au préalable ainsi qu'une réduction de la taille du grignon avant son introduction dans un broyeur.

Le broyeur utilisé pour les noyaux de dattes et grignon d'olive est comme déjà signalé est de type RZ662, réglé à une vitesse de rotation de 2800 tr/min (figure III.1), alors qu'un broyeur à épice été utilisé pour le roseau.

Ensuite, les farines sont tamisées à travers un tamis de dimensions inférieures à 100 μm . Le schéma sur la figure IV.1 donne les différentes étapes d'obtention des farines.

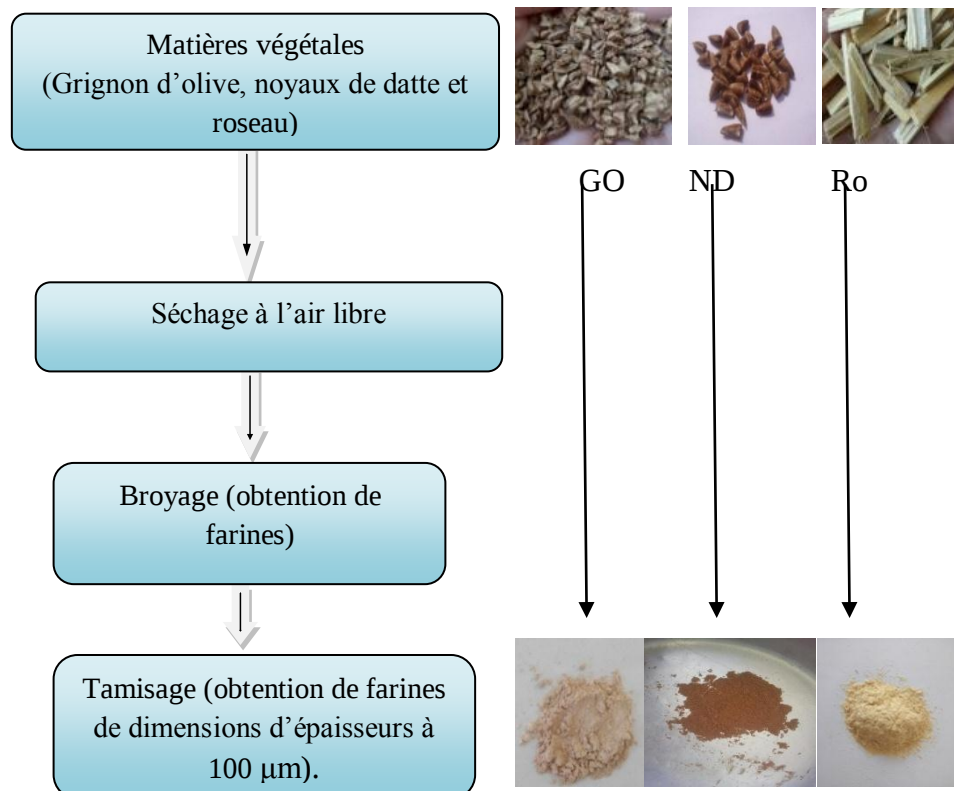


Figure IV.1 : Organigrammes des étapes d'obtention des farines végétales

III.3.2 Analyse physico-chimique des farines

L'analyse physico-chimique des farines permet de connaître quelques propriétés telles que le taux d'absorption en eau, mais surtout la teneur en cellulose, hémicelluloses et lignine.

Ces trois derniers constituants, en fonction de leurs teneurs respectives, sont parmi les facteurs qui déterminent la qualité de renforcement ou de chargement des plastiques.

III.3.2.1 Caractérisation physique

III.3.2.1.1 Détermination du taux d'absorption

Le taux d'absorption d'eau, qui correspond à la quantité maximale d'eau que peut retenir une farine, est déterminée sur les échantillons non modifiés et modifiés par immersion dans l'eau distillée à température de 25 ° C pendant 24 heures [105,104]. La teneur en eau absorbée est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$Teneur\ en\ eau\ absorbée\ (\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100$$

M2 masse finale de l'échantillon, m₁ masse initiale de l'échantillon.

III.3.2.2 Caractérisation chimique des farines végétales.

On a entrepris la quantification des extractibles, de la lignine, de l'hémicellulose, la cellulose et les cendres selon les normes TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) et la littérature scientifique [31, 105, 107-112]

Afin de connaître les différentes teneurs de ses composés, on a préparés de façon identique tous les échantillons à analyser, au nombre de trois pour chaque type de farine.

III.3.2.2.1 Détermination du taux des extractibles

Pour déterminer le taux des extractibles, les farines ont subi une extraction à l'Ether de pétrole, à l'Ethanol/Toluène puis à l'eau.

III.3.2.2.2 Extraction à l'éther de pétrole

Une première extraction, dont l'objectif est un dégraissage, permet d'extraire les résines des différentes farines. Avec 400 mL d'éther de pétrole pour un gramme de farine, l'extraction s'est faite au Soxhlet (figure IV.2) avec reflux du solvant pendant six heures.

La différence de pesée entre la cartouche d'extraction remplie par la farine préalablement étuvée avant l'extraction et la cartouche remplie de farine après extraction et évaporation du solvant jusqu'à obtention d'un poids constant, nous donne le taux d'extractible à l'éther de pétrole.

III.3.2.2.3 Extraction à l'éthanol/toluène

Le même protocole que l'extraction à l'éther de pétrole est suivi, toutefois avec 2 volumes de toluène pour un d'éthanol. Dans notre étude on utilisé 120 ml d'éthanol pour 240 ml de toluène. La durée de l'extraction quant à elle, est de 4 heures.

III.3.2.2.3 Extraction à l'eau

400 mL d'eau distillée sont utilisées, et l'extraction suit le même protocole que les extractions précédentes. Les farines subissent une extraction pendant 12 heures, et elle permet d'obtenir une farine exempte de carbohydrates, protéines/alcaloïdes et les molécules inorganiques.

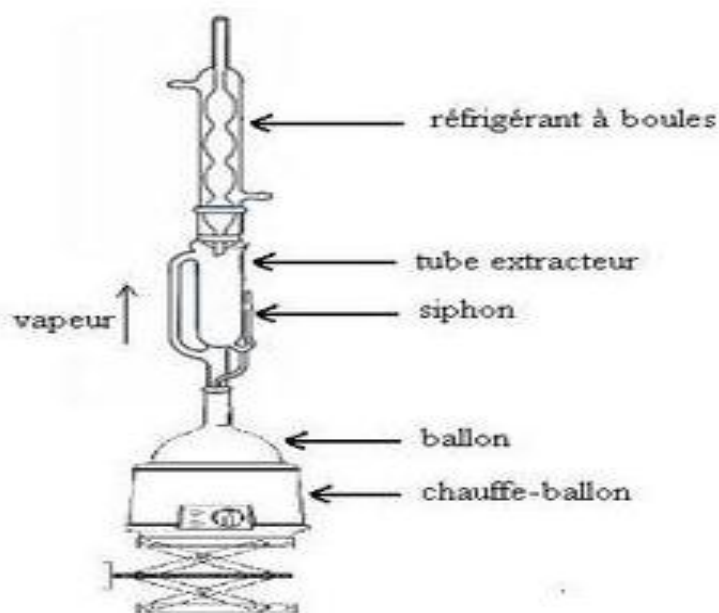


Figure IV.2 : Schéma simplifié de l'extraction au Soxhlet.

III.3.2.2.4 Taux de lignine

Pour le dosage de la lignine non soluble, on a utilisé la norme TAPPI 222, avec une prise d'essai de cinq gramme de la farine sans extractibles (m_0). Cette dernière est introduite dans un erlenmeyer, et de l'acide sulfurique concentré à 72 % massique a été ajouté lentement, tout en agitant, jusqu'à ce que toute la farine soit immergée. La température du mélange est maintenue à 20 °C et l'agitation pendant 2 heures. Après cela, l'acide sulfurique a été ramené à 3 % massique en rajoutant de l'eau distillée chaude.

Ensuite, le contenu de l'erlenmeyer est chauffé grâce à l'addition de 500 ml d'eau distillée bouillante. Le chauffage et une agitation manuelle sont maintenus pendant 4h, tout en rajoutant des petits volumes d'eau chaude. Ce temps écoulé, on a laissé reposer et refroidir en utilisant un bain Mari. On a ensuite filtré sous vide. Le filtrat obtenu est lavé avec de l'eau chaude, jusqu'à obtention d'un Ph neutre. Le filtrat obtenu est séché à l'étuve à 105°C jusqu'à masse constante m_1 .

Le taux de la lignine est exprimé par la relation suivante :

$$\% \text{ de lignine} = \frac{m_1}{m_0} * 100$$

III.3.2.2.5 Taux d'holocellulose

Une prise d'essai d'un gramme de la farine sans extractibles et préalablement séché (m_0), est introduite dans un bêcher que l'on peut fermer bien fermé. 32 millilitres d'eau distillée ont été rajouté, puis on mélange le tout. On introduit 0,4 gramme de Chlorite de Sodium et 0.2 ml d'acide acétique. Maintenir le mélange à une température de 75 °C, mélangé et rajouté chaque heure 0,4 gramme de chlorite de sodium et 0.2 ml d'acide acétique jusqu'à ce que le mélange devient blanchâtre. A partir de ce moment, on procède à une filtration sous vide. Le filtrat obtenu est séché à l'étuve à 105°C jusqu'à masse constante m_1 .

Le taux de l'holocellulose est exprimé par la relation suivante :

$$\% \text{ d'holocellulose} = \frac{m_1}{m_0} * 100$$

III.3.2.2.6 Taux de cellulose

Une prise d'essai d'un gramme d'holocellulose (m_0) est introduite dans un bécher de 250 ml. 17,5 % massique d'une solution de NaOH préalablement porté à 20 ° C a été introduite, et on a mélangé doucement. Ajouté, après cinq minutes, 5 ml de la soude tout en agitant soigneusement. Après ceci, on a fermé le bécher avec du parafilm afin d'éviter toute évaporation et on a laissé reposer pendant une trentaine de minutes.

Au bout de ce temps, 33 ml d'eau distillée sont rajoutés au bécher et une bonne agitation s'en est suivie. Après une heure de repos, on filtre sous vide en utilisant un creuset approprié. Ce dernier est préalablement pesé après passage à l'étuve.

Le résidu est lavé successivement avec de la soude à 8,3 % massique, de l'eau distillée et de l'acide acétique à 10 % massique. Ce dernier rajout, c'est pour neutraliser l'excès en soude.

Rincer une dernière fois avec de l'eau distillée et porter le creuset à l'étude à 150 °C jusqu'à stabilisation de la masse du creuset et du filtrat (m_1 est la masse déduite du filtrat sec).

Le taux de la cellulose est exprimé par la relation suivante :

$$\% \text{ de cellulose} = \frac{m_1}{m_2} * 100$$

III.3.2.2.7 Taux d'hémicellulose

Le taux d'hémicellulose est évalué directement par calcul :

Taux d'hémicellulose = 100 - (%cendre + Extractibles + % Lignine + % Cellulose)

III.3.2.2.8 Taux de cendres

Un gramme de farine est introduite dans un creuset en platine, et le tout est porté sous un chauffage graduelle jusqu'à 550 °C dans un four à moufle. Une fois la température de 550 °C est atteinte, on a laissé notre farine à bruler pendant 3 heures.

Au bout de trois heures, on a retiré notre échantillon complètement en cendre, on l'a laissé refroidir dans un dessiccateur et enfin on a pesé.

Le taux de cendre est donné par l'équation suivante :

$$\% \text{ cendre} = \frac{\text{masse de cendre}}{\text{masse initiale de la farine}} * 100$$

Avec la masse de cendre est égale à la masse finale du creuset rempli de farine moins la masse initiale du creuset avec la cendre.

III.3.2 Traitement chimique des farines

Les différentes farines ont subi trois traitements : traitement par estérification par le chlorure de benzoyle, un traitement par dimethoxydimethylsilane (DMDMS) et enfin un prétraitement sodique suivi d'un traitement au dimethoxydimethylsilane (SDMDMS).

III.3.2.1 Prétraitement alcalin

Les farines exemptes d'extractibles sont complètement immergés dans une solution alcaline à 5 % massique en soude et agitées pendant 40 minutes, ensuite filtrées, lavées à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre et enfin séchées pendant 24 heures à 105 ° C.

III.3.2.2 Traitements au dimethoxydimethylsilane

On introduit une quantité de silane correspondant à 1% p/p (relativement à la masse de la fibre à modifier) dans un mélange méthanol/eau (90/10 p/p) à une température de 25 ° C, et on laisse agiter pendant 20 minutes. Le pH de la solution est ajusté à 3,5 grâce à l'acide acétique. Ensuite, on immerge dans les farines exemptes d'extractibles dans des béchers appropriés et on laisse agiter à température ambiante pendant une heure. Enfin, on filtre et on sèche à 105°C pendant 24 heures.

Le même procédé inspiré par la littérature [105,113] est utilisé pour les farines exemptes d'extractibles et prétraités avec 5 % massique de soude.

III.3.2.3 Traitement par le chlorure de benzoyle

Après un prétraitement des farines dans une solution de soude à 5 % massique [114,115], on a introduit 10 g de farine prétraitées dans un ballon tricol contenant une solution de 0,1 N de chlorure de benzoyle, le solvant utilisé étant le xylène. L'ensemble est porté à reflux à une température de 140°C pendant une heure et trente minutes. On a filtré la farine traitée sous vide puis on l'a lavé avec solution eau/éthanol (50/50) et enfin on a séché pendant 24 h à 105°C.

Dans le reste de la thèse, à chaque fois que mention est faite du chlorure de benzoyle, cela implique aussi le prétraitement avec la soude.

III.3.2.4 Caractérisation des farines traitées

Pour les changements de structure après traitement, on a utilisé l'IRTF, tel que mentionné dans le chapitre III. Les pastilles à analyser des différents échantillons de farines traitées et non traitées sont obtenues à l'aide d'un mélange KBr/fibre avec 1.20 % de farine de G.O (modifiée ou non), 1,15% de farine de ND (modifiée ou non) et de 1,20 % de farine de roseau (modifiée ou non).

Pour l'analyse de la stabilité thermique et de l'effet de la modification sur cette dernière propriété, l'ATG a été utilisée tel qu'il a été mentionné au paragraphe III.2.3.

Enfin, le test d'absorption d'eau a aussi servi pour diagnostiquer de la diminution ou non du caractère hydrophile des farines et d'avoir une idée sur l'efficacité du traitement.

III.3.3 Elaboration des composites PVC/farines (GO, NO, Roseau)

Pour l'élaboration des composites, on a choisit un procédé de la plasturgie, en l'occurrence le calandrage.

Pour ce faire, on chauffe à 152 °C les deux cylindres d'une calandre tournante (figure III.2) à 30 tr/min pour le cylindre arrière et 31 tr/min pour le cylindre avant. On introduit ensuite les déchets de PVC (PVC SR, et PVC P), et une fois le film est formé, on introduit progressivement la quantité de farine nécessaire pendant un temps de séjour de huit minutes. Cette opération nous a permis d'obtenir des films d'un millimètre d'épaisseur.

Pour étudier l'effet de la nature de la modification et du taux des différentes farines sur les propriétés mécaniques des déchets des PVC (semi-rigide ou plastifié), différentes formulations on été élaborées.

Toutes les formulations sont constituées de 200 g de PVC, toutefois le taux de farines change de la façon suivante :

Tableau IV.1 : Teneur des différentes formulations en farines.

Formulations	F ₀	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
Taux de farines en Pcr (%)	0	10	20	30	40	50

*Pcr : partie par cent de résine.

III.3.3 .1 Caractérisation des composites

Les composites élaborés ont été caractérisés mécaniquement par le test de traction-déformation (voir chapitre III) et le test d'absorption d'eau.

Un des composites a été sélectionné pour une analyse ATG , AMD , et MEB.

III.3.3 .1.1 Absorption d'eau des composites

C'est la quantité d'eau que peut absorber un échantillon de 50mm×50mm×1mm préalablement étuvé pour qu'il puisse perdre son eau libre, après immersions complète dans l'eau distillé pendant 24 h à température ambiante. Le taux d'absorption est calculé par la relation suivante :

$$Taux\ d'absorption\ d'eau(\%) = \frac{Mf - M0}{M0} \times 100$$

M_0 : la masse d'échantillon avant immersion et M_f : la masse d'échantillon après immersion

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, on va présenter les différents résultats de l'analyse physico-chimique du GO, ND et Ro, des analyses IRTF et ATG des farines obtenues mécaniquement avant et après les différents traitements (CB, DMDMS, SDMDMS) et de l'analyse par les essais mécaniques et par le test d'absorption d'eau des composites à base de PVC semi-rigide (PVC SR) et PVC plastifié (PVC P).

IV.1 : Grignon d'olive et composite PVC/ GO

IV.1.2 Analyse chimique et physique du grignon d'olive

La figure IV.1 donne une image prise par le MEB sur une section du grignon utilisé dans notre étude.

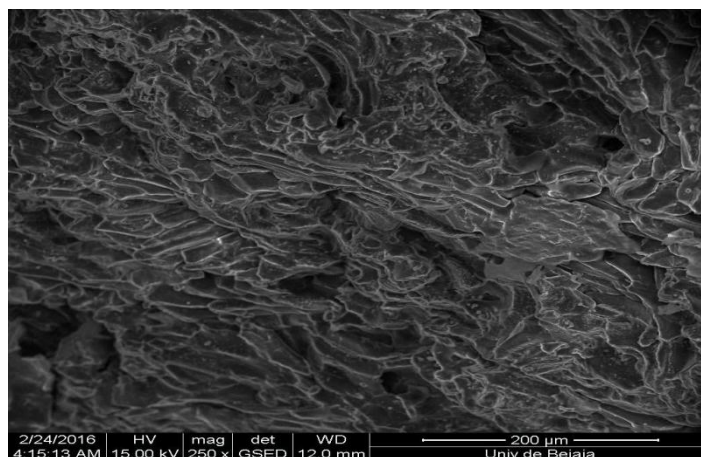


Figure IV.1 : coupe transversale du grignon d'olive.

De la figure IV.1 on remarque que le grignon d'olive, a une constitution fibreuse et poreuse. Ces deux propriétés peuvent être développées par broyage.

En effet, l'action mécanique enlève les couches superficielles fragiles et moins fibreuses et peut développer par cisaillement la porosité. Ce qui non seulement favorise les phénomènes d'enchevêtrements moléculaires de la matrice PVC sur la farine du grignon d'olive (GO), permet une adhésion entre la matrice et la farine, et augmente la rigidité par développement du taux de fibre.

Les résultats de la teneur en différents constituants chimiques du grignon d'olive sont rassemblés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Analyse chimique du GO.

Propriétés	T cell %	T lig %	T hem %	T cendre %	T ext
Grignon d'olive	40,5	24	21,1	2,02	12,38

T cell : Taux de cellulose

T cendre : Taux de cendre

T lig : Taux de lignine

Them : Taux d'hémicellulose

T ext : Taux d'extractible

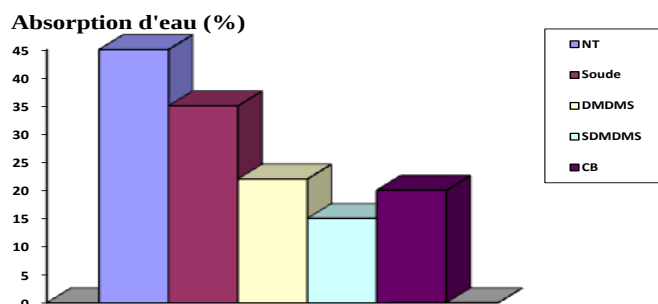
Les résultats regroupés dans le tableau IV.1 montrent que les taux de lignine et hémicellulose sont comparables à ceux avancés dans la littérature [116,117], toutefois notre échantillon présente un taux de cellulose inférieur.

Le taux de cellulose permet d'envisager son utilisation principalement comme charge, mais aussi comme le taux de lignine est relativement important, et du fait que ce constituant peut avoir des interactions avec le PVC, ceci peut conduire à l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à base de charges végétales et de PVC.

L'étude de l'absorption d'eau, paramètre important du point de vue qualitatif que quantitatif, permet d'avoir une idée sur la réussite de la modification et son efficacité.

Aussi, il donne une idée sur la pertinence du traitement utilisé, la biodégradation et la possibilité d'utiliser les matériaux dans des milieux humides.

La figure IV.2, nous donne les taux d'absorptions en eau du grignon d'olive avant après traitement.



Farine non traitée et traitée

Figure IV.2 : Comparaison du taux d'absorption d'eau entre la farine du grignon non traitée (NT) et de la farine traitée.

Les histogrammes présentés par la figure IV.2 montrent que le traitement engendre une diminution du taux d'absorption en eau, qui de 45 % pour la farine de grignon d'olive non traitée (NT) passe à 35 % pour la farine ayant subi un prétraitement sodique (soude).

Alors que pour les autres traitements, on remarque une absorption de 20 % pour le chlorure de benzoyle (CB), 22 % pour le traitement au DMDMS et 15 % pour le traitement au SDMDMS (prétraitement sodique suivi du traitement au DMDMS).

Dans le cas du traitement sodique, la dissolution de certains constituants, tel que l'hémicellulose, hydrophile et soluble dans les solutions alcalines, [118,119], entraîne la diminution du caractère hydrophile des fibres ou des charges végétales d'une manière générale. Ce qui dans le cas de la farine du grignon amène aussi à la réduction de l'absorption d'eau.

Pour ce qui est du traitement au DMDMS et au SDMDMS, on attribue la diminution de l'absorption au fait que les silanes sont de nature hydrophobe et leur greffage fait diminuer la tendance à l'absorption d'eau [119].

Enfin le traitement au CB, fait diminuer aussi l'absorption d'eau, chose qui peut être due au remplacement des groupes hydroxyles de la farine par le groupement benzoyle, qui apporte de l'hydrophobie [120- 122].

Ces différentes observations suggèrent qu'une modification chimique a eu lieu.

IV.1.3 Analyse IRTF du grignon d'olive non modifié et modifié

Les différents spectres de l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTf), qui montrent l'effet des différents traitements chimiques sur la farine végétale, sont donnés aux figures IV.3, IV.5, IV.6 et IV.8.

IV.1.3.1 Analyse IRTF du grignon d'olive non modifié et modifié par la soude

La figure IV.3 montre la différence entre le GO non modifié et l'effet de la modification par la soude.

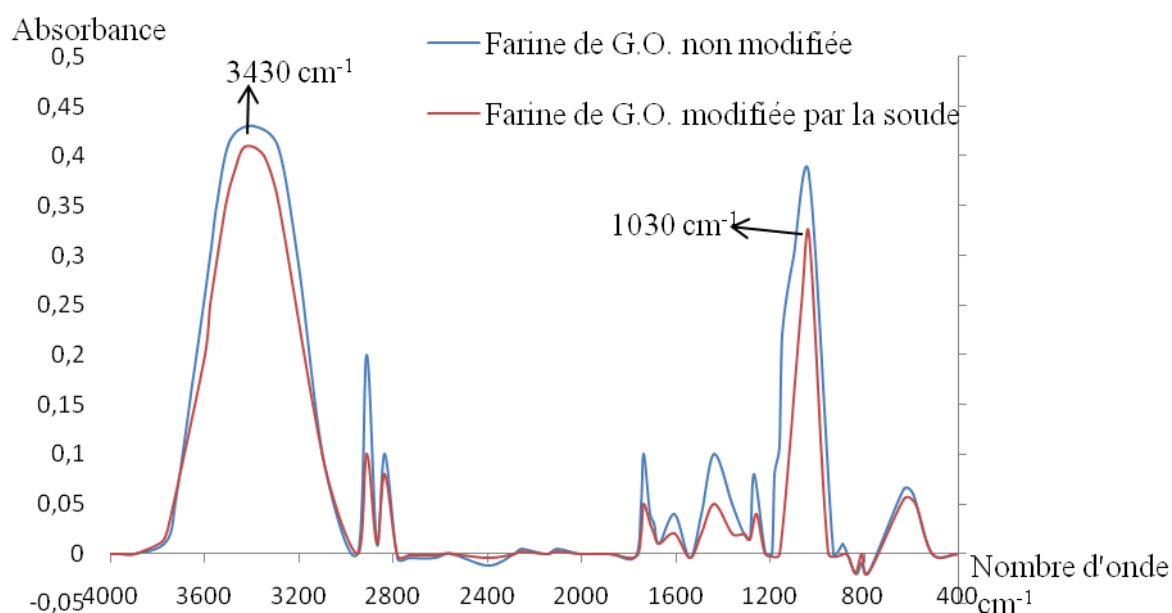


Figure IV. 3 : IRTF de la farine du grignon d'olive non modifiée et modifiée avec la soude.

De la figure IV.3, on remarque pour la farine non modifiée du GO la présence aux alentours de 3392 cm⁻¹ d'une bande liée à l'étirement des groupes hydroxyles (-O-H) de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine [123-126].

Les pics à 2910 cm⁻¹, 2835 cm⁻¹ sont liés aux groupes -C-H, -C-H₂ ou -C-H₃ de la lignine [125, 126, 128, 129], et les pics présent aux alentours de 1735 cm⁻¹, 1602 cm⁻¹ sont attribués aux groupes carbonyles C=O de l'hémicellulose [124-126].

Aussi le pic à 1265 cm⁻¹, est attribué à l'hémicellulose, et celui aux alentours de 1030 cm⁻¹ à l'étirement des groupes -CH de la lignine [124-126]. Cette dernière contient aussi des groupements aromatiques qui vibrent aux alentours de 1435 cm⁻¹ [124-126].

On peut aussi mettre en évidence le pic à 630 cm^{-1} des groupes -COOH des acides gras [127].

L'effet du traitement alcalin sur la structure se traduit par la diminution des bandes des hydroxyles et aussi des pics dans la région des carbonyles, ainsi que par une diminution des autres pics du fait de l'opération de lavage causée par la soude et cela en parfait accord avec la littérature [128,129].

En effet, les bandes des hydroxyles (3430 cm^{-1}) et des carbonyles de la farine traitée sont de moindre intensité que celle de la farine non traitée.

Cette diminution est caractéristique de la dissolution principalement de l'hémicellulose dans les solutions alcalines [128-131]. On remarque aussi que d'autres constituants tels que la lignine ainsi que la cellulose connaissent une légère dissolution [130,131]. Toutefois, dans le cas de la lignine, on peut envisager qu'elle est entraînée en solution par le fait que l'hémicellulose est partiellement dissoute, rappelant que des liaisons existent entre la lignine et l'hémicellulose.

Le schéma de la figure IV.4 montre le mécanisme de réaction de la soude sur la farine du GO.



Figure IV. 4 : Schéma réactionnel avec la soude.

IV.1.3.2 Analyse IRTF du grignon d'olive non modifié et modifié par le DMDMS et SDMDMS

Les figures IV.5 et IV.6 montrent les différences entre la farine non modifiée et celle modifiée avec le dimethoxydimethylsilane (DMDMS), ainsi que celle prétraitée avec la soude et modifiée avec le dimethoxydimethylsilane (SDMDMS).

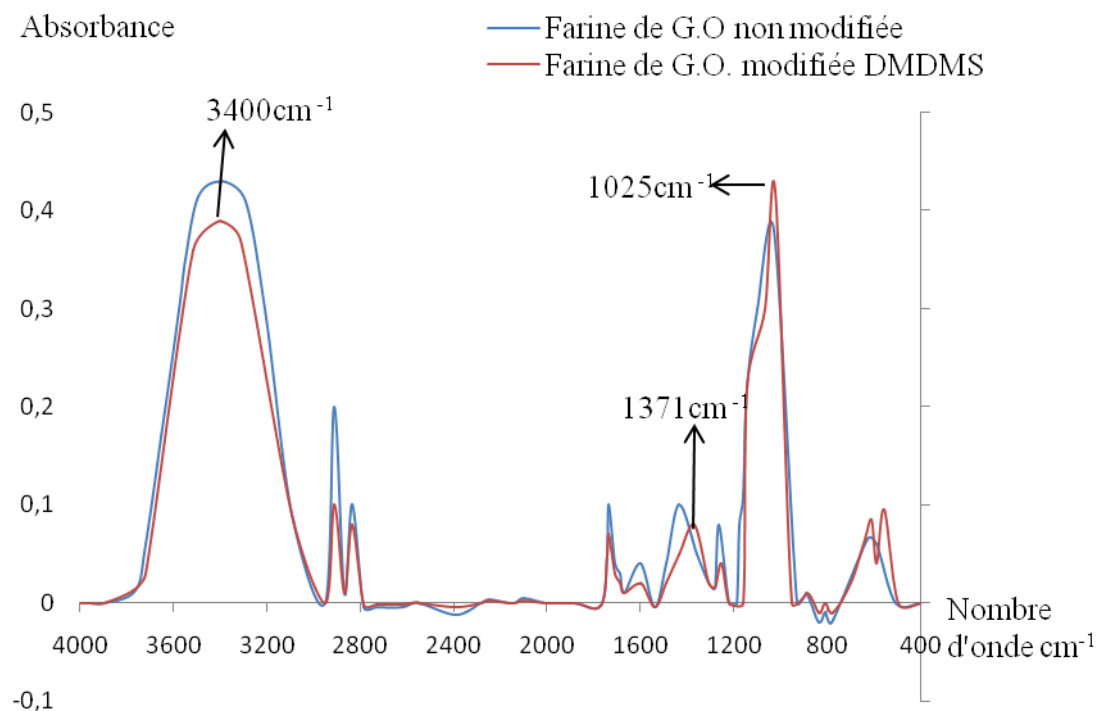


Figure IV. 5 : IRTF de la farine du grignon d'olive non modifiée et modifiée avec DMDMS.

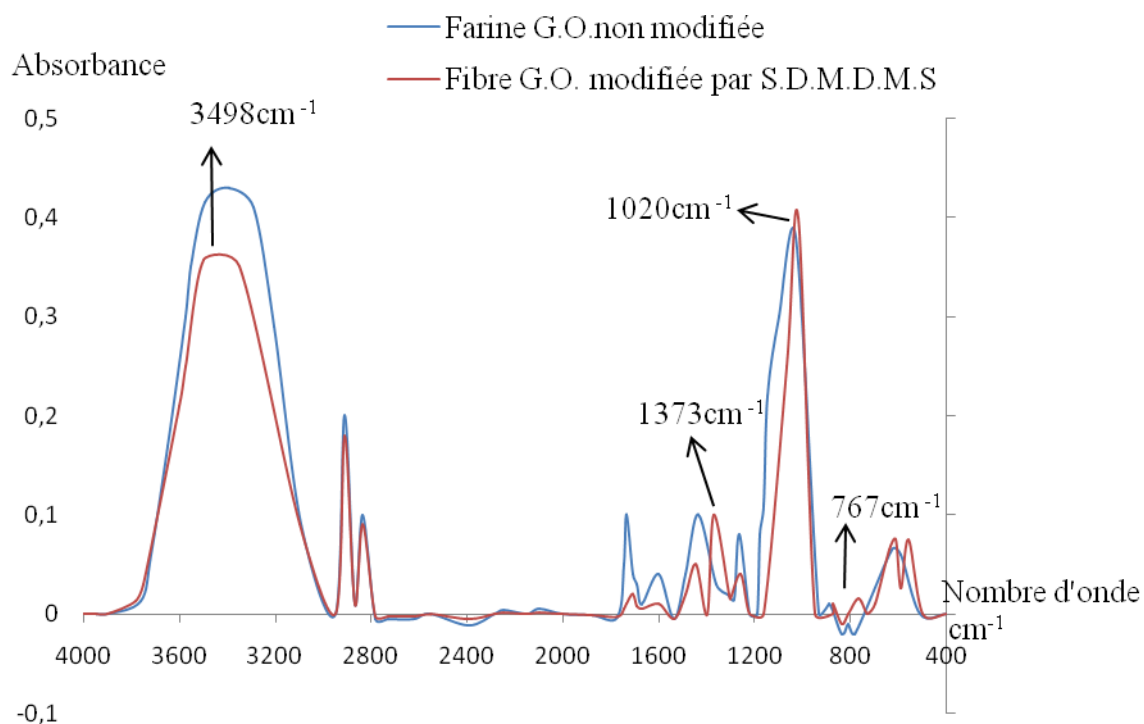


Figure IV. 6 : IRTF de la farine du grignon d'olive non modifiée et modifiée avec le SDMDMS.

On remarque de la figue IV.5, que la bande située aux alentours de 3392 cm^{-1} pour la farine du GO diminue à cause du traitement au D.M.D.M.S, avec un léger déplacement aux alentours de 3400 cm^{-1} . Donc une diminution de la bande des hydroxyles pour la farine modifiée comparativement à celle non modifiée.

On remarque aussi, l'apparition d'une bande aux alentours de 1371 cm^{-1} pour le GO respectivement modifié par le DMDMS, attribuée au groupe -Si-O-C- [129,132], ainsi qu'un pic vers 1025 cm^{-1} pour le GO modifié, qu'on peut attribuer au groupe Si-O-Si [129,133] relatif à la formation de polysiloxanes [129]. Les faits énumérés laissent supposés que la modification par le DMDMS a bien eu lieu.

Le prétraitement avec la soude suivi par le traitement proprement dit au DMDMS (SDMDMS), tel que montrer à la figure IV.6, engendre une diminution plus prononcée des bandes des hydroxyles, et une augmentation d'intensité d'absorption de la bande du groupe -Si-O-C- à 1373 cm^{-1} .

Aussi la bande située à 1025 cm^{-1} relative à la formation polysiloxanes est de moindre intensité que celle de la farine traitée par le DMDMS, ce qui montre que les sites réactionnelles sont plus libérés pour la réaction entre le DMDMS et la farine grâce à la soude et que l'adsorption est meilleur avec un prétraitement à la soude, résultat que d'autres auteurs ont mis en évidence [129,134].

Aussi, on remarque une petite bande aux alentours de 767 cm^{-1} qui peut être attribuée aux liaisons Si-C ou Si-O [135].

Ces différentes observations confortent l'idée de la probable modification de la surface de notre farine telle que le schéma de la figure IV.7 le montre :

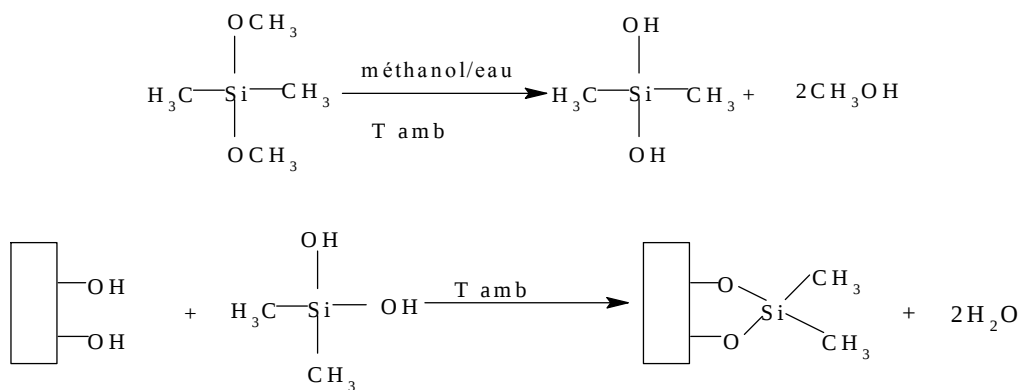


Figure IV. 7 : Schéma réactionnel avec le DMDMS.

IV.1.3.3 Analyse IRTF du grignon d'olive non modifié et modifié par le CB

La figure IV.8 représente les spectres IRTF de la farine non modifiée et modifiée par le chlorure de benzoyle (C.B.)

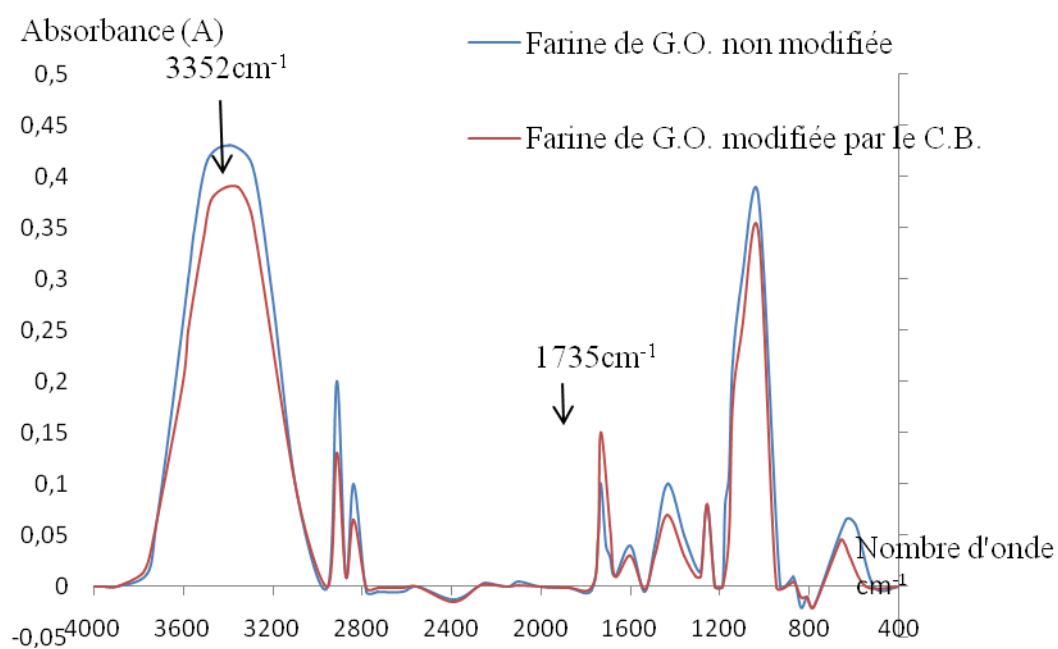


Figure IV. 8 : IRTF de la farine du grignon d'olive modifiée et modifiée avec le C.B.

On observe une diminution de la bande d'absorption des groupements hydroxyles aux environs de 3352 cm^{-1} , une augmentation de la bande des carbonyles centrée à 1735 cm^{-1} , qui est une signature de l'ester formé [102].

Aussi, d'après la littérature, la bande d'absorption du groupe carbonyle du chlorure de benzoyle est aux alentours de 1714 cm^{-1} , et que celle des noyaux aromatiques monosubstitués apparaît aux alentours de 713 cm^{-1} [136]. Dès lors, on peut conclure que la réaction entre le GO et le chlorure de benzoyle a bien eu lieu, et particulièrement entre l'hémicellulose et la lignine avec le chlorure de benzoyle qu'on peut schématiser par la figure IV.9.

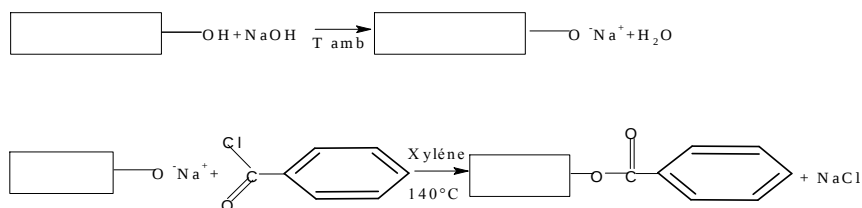


Figure IV. 9 : Schéma de la réaction d'estérification entre la farine et le chlorure de benzoyle.

On peut parler ainsi de modification du grignon par le chlorure de benzoyle.

IV.1.4 Analyse ATG du grignon d'olive (non modifiée et modifiée)

L'élaboration et la mise en œuvre des matériaux composites bois-polymères thermoplastiques, nécessitent la fusion de ce type de polymères sous l'effet de cisaillement lié aux machines et à l'apport de la chaleur, conduisant des fois à la dégradation des fibres ou charges et menant ainsi entre autres à la détérioration de leurs propriétés mécaniques et à celle du composite final. Par conséquent, l'étude de la stabilité thermique des charges ou des fibres végétales est d'une importance capitale pour l'élaboration des composites bois - polymères.

C'est dans cet esprit qu'on a choisi l'analyse thermogravimétrique afin d'évaluer la stabilité thermique des différentes farines végétales non modifiées et modifiées.

Les figures IV.10, et IV.11 représentent les courbes de la perte de masse en fonction de la température (TG) de la farine du grignon d'olive non modifiée et modifiée.

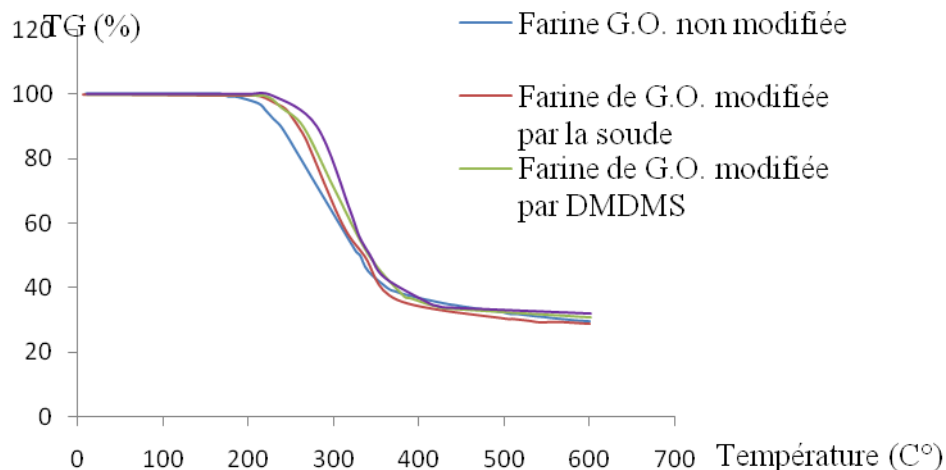


Figure IV.10 : ATG de la farine du grignon d'olive non modifiée et de la farine modifiée au D.M.D.M.S. et au S.D.M.D.M.S.

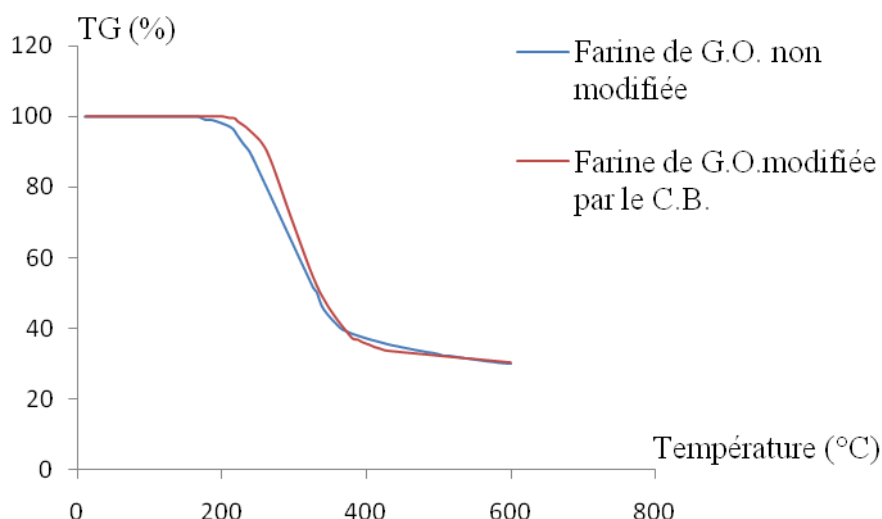


Figure IV.11 : ATG de la farine du grignon d'olive non modifiée et modifiée au C.B.

La première perte de masse située au alentour de 100°C, est attribuée à la perte d'eau [137- 142], qui n'apparaît pas dans nos thermogrammes à cause du séchage préalable de nos différentes charges.

Les différents stades de la dégradation, qui peuvent être repérés par les différentes inflexions que prend la courbe du grignon non modifiée, montrent que début de décomposition de la lignine et de l'hémicellulose [143,144], avec une prépondérance de la dégradation de l'hémicellulose, est entre 211,7°C et 340°C [145,146]. S'ensuit la rupture de lien glucosidique de la cellulose [147,148] et par conséquent la dégradation de la cellulose entre environ 340°C et 380°C [145,146].

Néanmoins, la lignine, qui commence à se dégrader en premier, est plus stable thermiquement relativement aux autres constituants cités, car selon certains auteurs elle peut continuer sa décomposition jusqu'à 800 °C [143,149].

Le relevé des températures de début de dégradation (T_d), de la température correspondant à la perte en masse de 10 % (T_{10}) et 50 % (T_{50}) de la farine non modifiée et de la farine modifiée (tableau IV.2), montre que le grignon non modifié est moins stable que la farine modifiée .

En effet , la modification par la soude améliore la stabilité thermique, parce que l'hélicellulose est relativement dissoute et que cette dernière est d'une moindre stabilité thermique comparativement à la lignine et la cellulose [143,144,149], ce qui conduit à une amélioration de la stabilité thermique par son élimination partielle.

Le traitement au silane améliore d'avantage la stabilité thermique, ceci peut être attribué au fait que le groupe silane greffé à la farine la rend plus rigide et réduit la mobilité moléculaire [124].

Dans le cas du prétraitement à la soude suivie du DMDMS, l'élimination d'une quantité d'hémicellulose, qui rappelons moins stable thermiquement que la cellulose et la lignine, fait augmenter la stabilité thermique.

Aussi, en conformité avec les résultats IRTF, le greffage supposé du silane sur la surface de notre farine est favorisé par le fait que l'adsorption des réactifs est améliorée [129]. Ce qui engendre une farine modifiée de moindre mobilité que la farine non modifiée, par conséquent le processus de dépolymérisation induit est relativement ralenti.

Enfin, la stabilité thermique du grignon d'olive modifié avec le chlorure de benzoyle par estérification, augmente comparativement au GO non modifiée et cela en conformité avec les résultats trouvés par certains auteurs [130]. Les auteurs en question ont montré que la température de début de dégradation augmente pour le bois d'hêtre estérifié avec l'anhydride phtalique et maléique, relativement au bois non traité.

Pour expliquer cette amélioration par le CB, on peut dire que l'estérification porte essentiellement, comme le souligne plusieurs auteurs, sur l'hémicellulose [130, 149, 150,151]. Le groupement qui remplace les hydroxyles de la farine végétale étant plus volumineux, le désordre par conséquent augmente en réduisant aussi les interactions de type hydrogène intermoléculaire [150].

Ainsi, la chance de rencontre des radicaux formés par la dégradation ou la dépolymérisation de l'hémicellulose et même de quelques éléments phénoliques de la lignine avec les chaînes bio- macromoléculaires se trouve réduite. De cette façon y a une stabilisation améliorée de la farine modifiée par le CB.

Tableau IV.2 : relevé des température T_d , T_{10} et T_{50} de la farine du grignon d'olive.

Echantillons	T_d (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)
Farine de GO non modifiée	211,7	237,5	330,7
Farine de GO modifiée par la soude	220	260	336,1
Farine de GO modifiée par le D.M.D.M.S	229	265,1	342
Farine de GO modifiée par S.D.M.D.M.S	231	280,6	343
Farine de GO modifiée par le C.B.	218	263	337

IV.1.5 Composite PVC SR/charges du grignon d'olive

L'élaboration des composites, en se basant sur l'utilisation d'une technique plasturgiste, en l'occurrence le calandrage, conduit à des films qui doivent être caractérisés mécaniquement et par le test d'absorption d'eau.

Le choix de ce procédé d'élaboration ainsi que les conditions thermomécaniques est motivé par la matrice utilisée (le déchet PVC semi rigide), l'étude bibliographique et l'expérience acquise.

La difficulté réside par le fait que des conditions non propices à l'élaboration peuvent entraîner la dégradation de la matrice ou de la farine.

Les propriétés mécaniques, une fois le matériau élaboré, offrent un aperçu sur l'adhésion entre la charge ou le renfort et la matrice. Ceci permet aussi de savoir si on peut utiliser la farine en qualité de charge ou de renfort. Enfin, elles informent sur l'efficacité des traitements chimiques choisis.

Le test d'absorption d'eau est certes très simple à réaliser, mais l'analyse des résultats obtenus a une conséquence sur le diagnostique de l'efficacité du traitement utilisé, et sur l'utilisation des matériaux dans des milieux plus au moins humide.

Enfin, sur la base des tests mécaniques et du test d'absorption d'eau, on peut avoir une idée sur les différentes applications des matériaux ainsi que sur leurs durabilités.

IV.1.5.1 Analyse mécaniques du composite PVC SR/ farine du grignon d'olive

Les différentes propriétés mécaniques choisies sont le module de Young appelé aussi le module d'élasticité ou de traction, la contrainte et l'allongement à la rupture.

Le Module de Young (E), constante qui relie la contrainte de traction et le début de la déformation d'un matériau élastique, permet d'évaluer la rigidité des matériaux élaborés.

Pour ce qui est de l'allongement et la contrainte à la rupture, qui définissent la limite des matériaux aux différentes contraintes jusqu'à la rupture, on pourrait apprécier les résistances aux sollicitations mécaniques des différents matériaux.

On comprend donc, que de la comparaison des matériaux chargés ou renforcés de charges ou de renforts végétaux modifiés à ceux remplis par des charges ou des renforts non modifiés, on pourrait apprécier l'efficacité des différents traitements. Alors que la comparaison des composites à la matrice vierge permet d'apprécier la qualité de renforcement.

Les propriétés mécaniques d'un composite à matrice thermoplastique comme le PVC dépendent de plusieurs facteurs, telles que la dispersion des fibres, la concentration de contrainte à la fin de charges ou de fibres, la quantité d'air emmagasinée dans le composite durant le mélangeage et l'absorption d'eau [153, 154].

Toutefois, il faut signaler que l'interface fibre-matrice joue un rôle critique, qui si elle améliorée, les éléments qui constituent le composite peuvent contribuer à l'amélioration des propriétés du matériau [155]. La résistance des composites à fibres courtes dépend de l'adhésion inter-faciale, tandis que le module dépend de l'orientation des fibres. Enfin, un autre facteur influence les propriétés de rupture (résistance et allongement) est le facteur de forme [154,155].

Dans ce qui suit, on va s'intéresser au composite à base de matrice PVC semi rigide (PVCSR) et de farine de grignon d'olive (GO). Différentes formulations de ce composite ont été mise en œuvre (F₁₀, F₂₀, F₃₀, F₄₀, F₅₀) tel que mentionné dans le chapitre IV.

IV.1.5.1.1 Module de Young

La figure V.12 montre l'évolution du module de Young en fonction du taux de la farine du grignon d'olive.

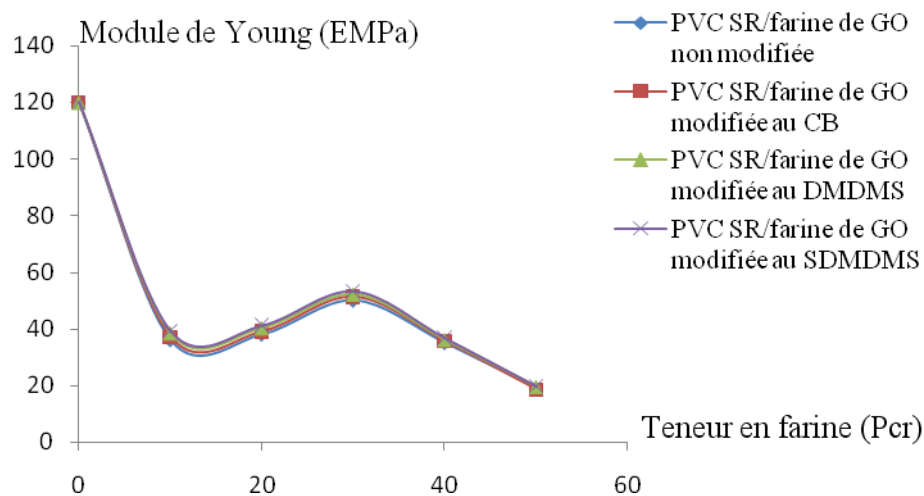


Figure IV.12 : Evolution du module de Young du composite PVC/farine du GO modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine.

Les courbes sur la figure V.12 montrent, que les différents modules des différentes formulations du composite à farine non modifiée, sont inférieurs au module du PVC SR (120 MPa). Cependant, elles montrent aussi, que de la formulation F₁₀ (36 MPa) à la formulation F₃₀ (50 MPa), le module augmente, et à partir de cette formulation il diminue jusqu'à la formulation F₅₀ (19 MPa), observation que d'autres auteurs ont signalé [102, 153, 156, 157].

Pour expliquer cette évolution, on pourrait l'attribuer au fait que le PVC SR a une certaine rigidité, qui ne peut être compensée par l'ajout de la farine. Les différentes molécules du PVC SR, admettent des interactions intermoléculaires plus fortes que celles établies entre le PVC SR et le GO non modifié.

Aussi lors de l'élaboration, des défauts de fin de charge ou de fibre, une mauvaise dispersion et l'incompatibilité influencent sur les propriétés mécaniques, généralement, et sur le module de Young particulièrement.

En plus, des différents paramètres précités, l'orientation de la farine a des conséquences surtout à de fortes teneurs.

Donc la première diminution par rapport au PVC SR, pourrait être attribuée au manque de farine, la seconde diminution (à partir de la formulation F₃₀), elle serait due à sa dispersion difficile, son orientation et à sa nature antagoniste avec le PVC SR, qui est moins polaire que les charges ou les fibres végétales d'une manière générale et le GO en particulier [104, 157,158], et enfin à la probable existence de défauts de fin de charge (ou de fibre)

Dans le cas du GO modifié, il est clair que la modification apporte une légère amélioration du module par rapport aux composites à farine non modifiée. Néanmoins, la farine modifiée avec le SDMDMS donne de meilleurs résultats.

Effectivement, on enregistre des augmentations du module de Young par rapport au composite à farine non modifiée, tel que rapporté dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Comparaison du module de Young en % entre les formulations à farine de GO modifiée par rapport celles à farine non modifiée.

PVC SR/charge du GO modifiée ou non	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
PVC SR/farine de GO modifiée au CB	3,16	2,16	2,5	1,71	-2,63
PVC SR/farine de GO modifiée au DMDMS	7	6,2	4,44	3 ,11	3
PVC SR/farine de GO modifiée au SDMDMS	9,25	8,55	6 ,6	5,08	4

On remarque des résultats du tableau IV.3, ainsi que de la figure IV.12, que la modification n'a pas beaucoup d'effet à partir de la formulation F₃₀. En d'autres termes, l'écart des modules des composites à farine modifiée comparativement aux composites de même teneur en farine non modifiée est relativement faible.

Le chlorure de benzoyle améliore le module de Young, toutefois, de moindre mesure que le DMDMS et le SDMDMS. A partir d'un taux en farine de 30 pcr, l'écart entre les formulations à farine modifiée est relativement faible par rapport à celles à farine non modifiée. Il est même négatif pour la formulation F₅₀.

Il est évident que la compatibilité fibre/matrice est améliorée avec le CB [101,116], mais aussi la modification au chlorure produit une certaine plastification, ce qui suppose donc que la rigidité du composite est inférieure à celle des autres modifications [101,159].

Le DMDMS, est à l'origine d'une amélioration du module de Young des différentes formulations. Il est noté dans le tableau IV.3 que les écarts entre les formulations à farine modifiée sont plus importants que les écarts induits par le CB.

Ceci pourrait être dû à l'amélioration de la compatibilité entre la farine et la matrice, que certains auteurs attribuent aux interactions entre la lignine, les groupes alkyles du silane greffé sur les farines et le PVC [157,160].

Aussi, la porosité peut être un paramètre de l'amélioration de la rigidité. Ce paramètre, qui ne doit pas être négligé dans le GO, engendre des enchevêtrements moléculaires qui font diminuer la mobilité et augmente la rigidité.

Toutefois, à partir de la formulation F₃₀, la modification n'apporte pas beaucoup d'amélioration, chose qu'on peut attribuer à la relative mauvaise dispersion de la farine du grignon d'olive, les défauts de fin de charge (ou de fibre) et enfin à une probable mauvaise orientation à ses teneurs élevées en farine.

La modification de la farine modifiée par le SDMDMS, améliore plus que toutes les autres modifications le module de Young (voir tableau IV.3), toutefois les mêmes observations peuvent être mises en valeur.

On note, en effet, qu'à partir de la formulation F₃₀, la modification apporte une très légère amélioration.

Le prétraitement fait augmenter la porosité ainsi que le taux de lignine, ce qui favorise les interactions entre le grignon d'olive et la matrice PVC SR. Ajouté à la présence des groupes alkyles du silane greffé le GO, qui interagissent avec le PVC SR et par conséquent améliorent l'interface farine/PVC SR.

IV.1.5.1.2 Contrainte et allongement à la rupture

Les courbes sur les figures IV.13 donnent l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur en farine.

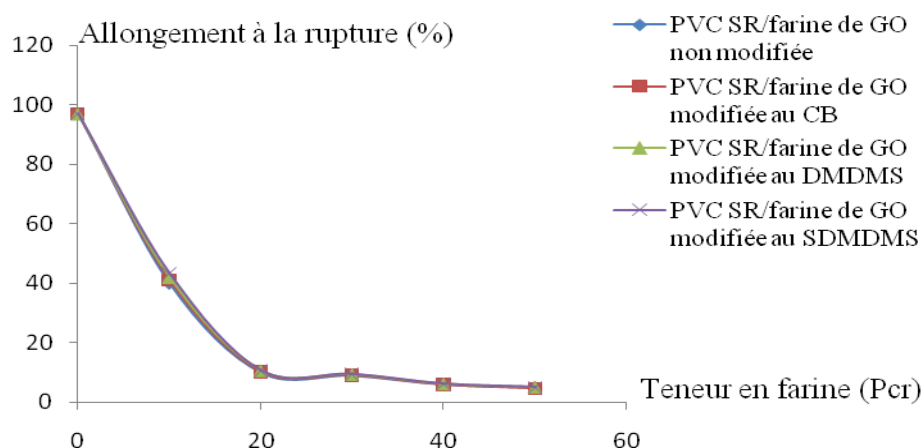


Figure IV.13 : Evolution de l'allongement à la rupture des différentes formulations à matrice PVC SR et à farine de GO modifiée et non modifiée en fonction de la teneur en charge.

On remarque que l'allongement et la contrainte diminuent en fonction de la teneur en farine non modifiée ou farine modifiée.

Effectivement, le PVC SR admet un allongement à la rupture de 97 %, alors que toutes les autres formulations ont des allongements inférieurs.

Aussi de la formulation F_0 (PVC SR sans farine) au composite F_{20} , la diminution est drastique, alors qu'à partir de F_{20} jusqu'à la formulation F_{50} , quoique l'écart au PVC SR est grand, il est léger par rapport au composite chargé avec 20 pcr de farine.

Pour la contrainte à la rupture, le PVC SR admet une contrainte à la rupture de 26 MPa, alors que toutes les autres formulations ont des contraintes inférieures. Mais du composite F_{10} à F_{20} , la diminution est moins prononcée que celle entre F_{20} à F_{50} .

On attribue cette diminution des deux propriétés à la mauvaise adhésion inter-faciale entre la matrice et la charge [157, 158, 161, 162]. Aussi, pour les formulations à forte teneur en charge, en plus de cette incompatibilité qui conduit à la mauvaise adhésion, il y a le phénomène de dispersion, qui il est vrai pose problème à très forte teneur en charge.

A remarquer que le terme charge utilisé, prend tout son sens au regard des résultats des testes mécaniques pour les composites à charge non modifiée et même modifiée. Dans le reste de cette thèse, on tient à faire la remarque, qu'à chaque fois que l'allongement et la contrainte vont diminuer en fonction de la teneur en farine, cette dernière sera nommée charge.

Pour les composites à charge modifiée, on remarque une diminution de l'allongement à la rupture de tous les composites, suivant la même allure que les composites à charges non modifiée .

Effectivement, comme pour les composites à charge non modifiée, de la formulation F₀ (PVC SR sans farine) au composite F₂₀ , la diminution est drastique, alors qu'à partir de F₂₀ jusqu'à la formulation F₅₀ , quoique l'écart au PVC SR est grand , il est léger par rapport au composite chargé avec 20 pcr de charge .

Pour mieux apprécier l'effet de la modification, le tableau IV.4 , donne une comparaison de l'allongement à la rupture entre les composites à charge modifiée et composites à charge non modifiée.

Tableau IV.4 : Comparaison de allongement à la rupture en % des formulations à charge de GO modifiée par rapport celles à charge non modifiée.

PVC SR/GO après modifications	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
CB	3	3,8	3	1,5	-3
DMDMS	5	6,5	4,22	3,25	1,5
SDMDMS	8,22	7,1	5 ,66	4,16	3,2

Il est clair que les différentes modifications, dans les conditions d'élaboration des matériaux, ont des allongements supérieurs aux composites à charge non modifiée. Toutefois, des composites F₂₀ à F₅₀ l'amélioration est très faible, voire inexistante. Ce dernier cas concerne le composite chargé avec 50 pcr de charge modifiée par le CB.

Pour la contrainte à la rupture, les courbes sur les figures IV.14 donnent l'évolution de cette propriété des différentes formulations en fonction de la teneur en farine.

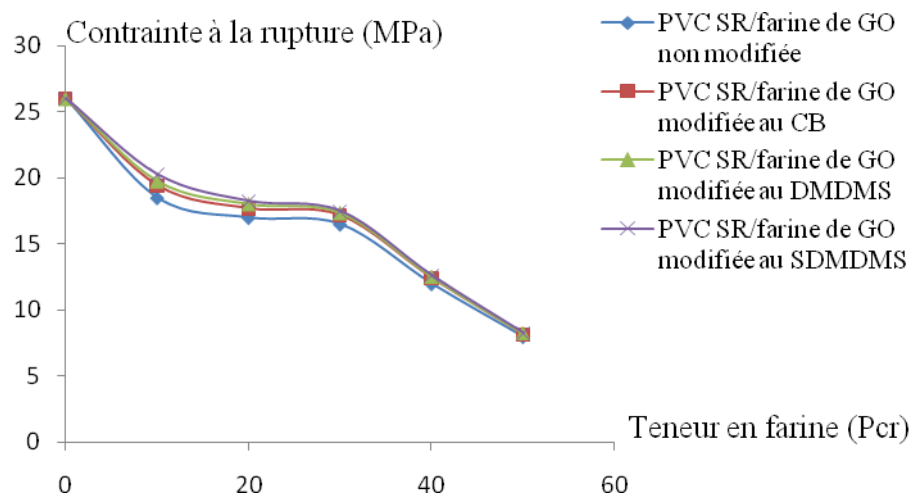


Figure IV.14 :Evolution de la contrainte à la rupture des différentes fromulations à matrice PVC SR et à farine du GO modifiée et non modifiée en fonction de la teneur en charge.

De la figure précédente, on remarque le décalage entre les composites à charge modifiée et non modifiée est clair. Toutefois, à partir de F₃₀ les différentes modifications apportent presque le même écart relativement aux formulations à charge non modifiée.

Du tableau IV.5, où sont rapportées les différentes valeurs comparatives entre les contraintes des différentes formulations à charge modifiée et celles des formulations à charge non modifiée, on peut voir l'effet de la modification plus clairement.

Tableau IV.5 : Comparaison de la contrainte à la rupture en % des formulations à charge de GO modifiée par rapport celles à charge non modifiée.

PVC SR/GO après modifications	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
CB	4,97	4,06	4	3,5	2,12
DMDMS	6,75	6	5,09	4,25	2,87
SDMDMS	9,51	7,35	6	5,16	3,5

On remarque que pour la modification au CB, que bien que la modification apporte une très légère amélioration, il ne demeure pas moins qu'à partir de la formulation F₃₀, jusqu'à F₅₀, la modification est faible, voir insignifiante dans le cas du composite F₅₀.

Pour le DMDMS, il est aussi clair qu'à partir de F₃₀ jusqu'à F₅₀, la modification n'apporte pas une grande amélioration. Néanmoins, le DMDMS, donne des résultats meilleurs que le CB, chose que le tableau IV.5 montre clairement.

Le SDMDMS se distingue des autres modifications, bien que l'allure de l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de charge reste la même (voir figure V.14 et tableau V.5). On remarque que ses valeurs se rapprochent de celles engendrés par le DMDMS, mais plus supérieurement décalées comparativement à celles induites par le CB.

Pour comprendre l'amélioration de l'allongement et de la contrainte à la rupture du composite à charge modifiée pour ses différentes formulations, il faut envisager deux effets qui peuvent se conjuguer :

1-Le premier étant celui de la lignine, qui peut jouer un rôle d'agent de couplage entre le PVC SR et les charges végétales d'une manière générale, donc du grignon particulièrement [99,163]. Les extractibles étant enlevés de notre charge, le taux de lignine s'est vu augmenté dans le grignon d'olive.

2-Le second étant celui des différents effets propres aux groupements supposés greffés sur la surface de la charge végétale.

Le groupement benzoyle, est à l'origine de probables interactions entre la charge et la matrice PVC SR, et à l'augmentation du caractère hydrophobe de la charge par suite de la modification. Ce qui favorise l'adhésion inter-facile et facilite relativement le transfert de contrainte entre la matrice et la charge et améliore les propriétés mécaniques [99].

Mais à très forte teneur en charge, la dispersion et les défauts qui peuvent être engendrés, conduisent aux faibles valeurs enregistrées dans le tableau V.5. La concurrence entre les interactions charge-matrice et charge-charge dépendent du taux de charge.

Ajouté à cela, la plastification possible de l'interface peut conduire à une contrainte relativement faible aux autres traitements, alors que pour l'allongement on peut supposer que sa valeur faible par rapport aux autres modifications est synonyme de leurs efficacités.

Pour la modification au DMDMS, comme déjà mentionné, des interactions peuvent avoir lieu entre les groupes alkyles du silane probablement greffé à la charge végétale et le PVC SR. Ceci conduit, avec la possible interaction entre la lignine et le PVC SR, à une amélioration de l'interface et de la compatibilité. Ce qui par voie de conséquence améliore les propriétés (allongement et contrainte à la rupture) comparativement à la charge non modifiée.

Toutefois, pour les mêmes raisons avancées pour la modification au CB, à trop forte charge, la dispersion de la charge influence négativement sur les propriétés et limite ainsi le rôle de la modification.

Dans le cas du prétraitement avec la soude et de la modification ultérieure avec le DMDMS, appelé dans cette thèse modification au SDMDMS, on pourrait en outre des interactions entre la lignine et des groupes alkyles du silane supposé greffé avec le PVC SR, rajouté la porosité.

En effet, la porosité peut être à l'origine d'enchevêtrements moléculaires de la matrice sur la charge, ce qui fait augmenter la contrainte à la rupture, comparativement aux autres modifications (CB et DMDMS).

A trop forte charge et spécialement 40 pcr et 50 pcr, le SDMDMS n'apporte pas une amélioration notable par rapport aux autres modifications, chose qu'on attribue à la dispersion et aux interactions charge-charge.

Ainsi, les composites à charge modifiée par le SDMDMS et DMDMS sont plus résistants que le composite à charge modifiée par le CB.

IV.1.5.2 Test d'absorption d'eau des formulations du composite PVC SR/charge du grignon d'olive

Les courbes sur la figure IV.15, montrent les résultats du test d'absorption d'eau sur les composites à matrice PVC SR et à charge non modifiée et modifiée.

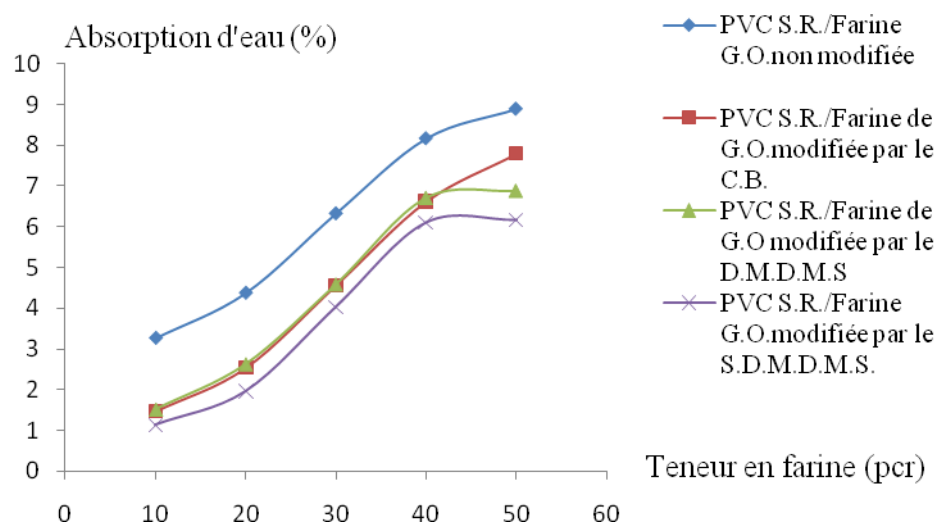


Figure IV.15 : Evolution de l'absorption d'eau des formulations du composite PVC SR/charge de GO modifié ou non en fonction de la teneur en charge.

On remarque une augmentation du taux d'absorption d'eau en fonction de la teneur de la charge végétale qu'elle soit modifiée ou non.

Il est évident que dans le cas de la charge non modifiée, ce résultat est lié au caractère hydrophile de la charge qui renferme dans sa structure chimique, comme les toutes charges lignocellulosiques, des groupements polaires capables d'interactions physiques avec l'eau.

Aussi la structure poreuse du grignon, peut être à l'origine de phénomènes de capillarité. Enfin, l'augmentation de la quantité de charge dans le PVC SR, ne peut conduire qu'à une augmentation de l'absorption d'eau.

On remarque aussi, que l'absorption d'eau diminue pour la charge modifiée comparativement à la charge non modifiée. Ceci conforte l'idée de la réussite de la

modification, car on ne peut attribuer cette diminution qu'à la réduction du caractère hydrophile de la charge modifiée suite aux différents traitements subits.

En effet, le remplacement de certains groupes hydroxyles de la charge du GO non modifiée par des groupements hydrophobes, est à l'origine d'interactions de moindre importance avec l'eau, ce qui réduit le caractère hydrophile de la charge végétale et par conséquent du composite.

La modification au CB est comparable au DMDMS, toutefois la formulation F₅₀ à une absorption d'eau (7,8%) supérieure à celle modifiée par le DMDMS (6,9%) à même taux de charge. Néanmoins, toutes les autres valeurs du CB sont légèrement inférieures, surtout la formulation F₄₀ (6,62%).

En plus de la réduction du caractère hydrophile de la charge par la modification au CB et DMDMS, on peut aussi avancer qu'une réduction des vides entre la charge et la matrice a eu lieu, et par conséquent une réduction des phénomènes de capillarité. Ce dernier paramètre constitue une des causes de la diminution de l'absorption d'eau pour les deux modifications précitées.

La modification au SDMDMS conduit à une réduction du caractère hydrophile de la charge modifiée plus prononcée que les autres modifications. On peut attribuer ce fait observable à la figure IV.15, à la modification de la charge.

En effet, le prétraitement sodique facilite la modification ultérieure du GO, ce qui a comme conséquence un greffage amélioré du silane sur la charge végétale, résultat qu'on a pu apprécier grâce à l'IRTF, et une amélioration de la compatibilité entre charge et la matrice.

Aussi la porosité, que le prétraitement sodique fait augmenter, conduit à des enchevêtrements moléculaires. Ces derniers, avec la diminution de l'hygrophilie de la charge induite avec la modification au SDMDMS, réduisent les vides et conduisent à un meilleur contact entre la matrice et sa charge. En conséquence direct, la réduction de l'absorption d'eau des composites.

Enfin, des résultats de l'absorption d'eau, on peut classer l'effet des différentes modifications sur les composites par ordre croissant suivant :

DMDMS, CB < SDMDMS.

IV.1.6 Composite PVC P/charge du grignon d'olive

Dans cette partie, on a utilisé un composite à base de déchet de PVC plastifié (PVC P) et de la farine du grignon d'olive (GO).

Comme mentionné déjà, le plastifiant utilisé est le Dioctyl phthalate, appelé communément le DOP. Son rôle est de s'insérer entre les molécules du PVC, et d'établir des interactions physiques de moindre importance que les interactions intramoléculaires et de permettre aux molécules du PVC d'avoir plus de mobilité. Cette plastification ou souplesse engendrée a des conséquences sur les propriétés physiques, mécaniques et chimiques du PVC.

L'élaboration des différentes formulations du composite PVC P/farine du grignon est aussi basée sur le calandrage. Les films obtenus sont aussi caractérisés mécaniquement et par le test d'absorption d'eau.

Les propriétés mécaniques, donnent une idée sur l'adhésion entre la charge ou le renfort avec la matrice. Ceci permet aussi de savoir l'utilisation de la farine en tant que charge ou renfort. Enfin, elles informent sur l'efficacité des traitements chimiques choisis ainsi que sur le rôle du plastifiant.

L'analyse des résultats du test d'absorption d'eau, permet aussi d'avoir une idée sur l'efficacité des modifications, d'apprécier l'effet de l'incorporation du plastifiant, et d'envisager l'utilisation des matériaux dans des milieux plus ou moins humide.

De même que pour le composite PVC SR/farine du GO, on peut avoir une idée sur les différentes applications des matériaux ainsi que sur leurs durabilités.

IV.1.6.1 Analyse mécanique du composite PVC P/ charge du grignon d'olive

Le Module de Young (E), permet d'évaluer la rigidité des matériaux élaborés, mais dans le cas du PVC P, il permet du fait de l'incorporation du plastifiant d'avoir une mesure de l'élasticité (plus élastique est simplement moins rigide). Mais, le fait d'utiliser un renfort ou une charge végétale, dans une matrice plastifiée pourrait faire augmenter le module élastique.

Si la rigidité serait augmentée dans une matrice plastifiée, chose que la littérature prévoit, on pourrait ainsi profiter de la double qualité du composite PVC P/farine du GO. En d'autre terme de la souplesse de la matrice et de la rigidité de la charge ou du renfort végétale en vue de nouvelles applications.

Comme déjà mentionnée, les propriétés mécaniques des composites à matrices thermoplastiques, comme le PVC, dépendent de la dispersion des fibres, la concentration de contraintes à la fin de charges ou de fibres, la quantité d'air emmagasinée dans le composite durant le mélangeage, l'absorption d'eau, et le facteur de forme [153-155].

L'introduction d'un plastifiant dans le système matrice /charge ou fibre végétale pourrait améliorer la dispersion de la matière végétale, ce qui pourrait améliorer les propriétés mécaniques (allongement et contrainte à la rupture). Toutefois, il faut signaler que l'interface fibre-matrice joue un rôle critique dans le système matrice/charge ou renfort et son influence est direct sur les propriétés finales du matériau [155]

Aussi, la comparaison des matériaux chargés ou renforcés de farine modifiée à ceux remplis par de la farine non modifiée, permet d'apprécier l'efficacité des traitements. Alors que la comparaison des composites élaborés à de la matrice vierge permet d'apprécier la qualité de renforcement ou de chargement.

Effectivement, si les propriétés mécaniques des composites sont supérieurs à la matrice PVC P, on parlera de la farine comme renfort, sinon elle sera qualifiée de charge.

Dans ce qui suit, on va s'intéresser aux différentes formulations du composite à base de matrice PVC P et de farine du grignon d'olive.

IV.1.6.1.1 Module de Young

La figure IV.16 montre l'évolution du module de Young en fonction du taux de farine du grignon d'olive.

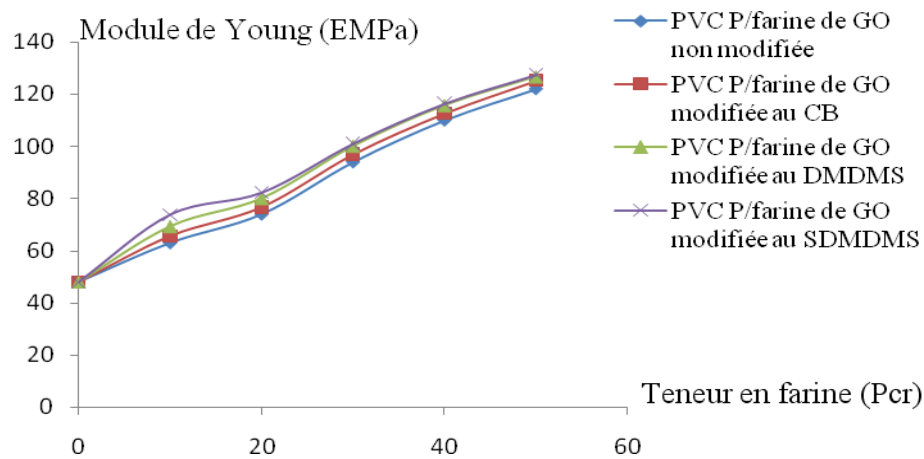


Figure IV.16 : Evolution du module de Young du composite PVC P/farine de GO modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine.

On remarque que tous les modules des différentes formulations sont supérieurs au module du PVC P (48 MPa), résultat conforme à la littérature [164], et que les différentes évolutions des courbes sur la figure IV.16 sont quasi-linéaires.

Pour mieux apprécier l'écart au PVC P, le tableau IV.6 donne une comparaison des modules par apport au module de la matrice.

Tableau IV.6 : Comparaison du module de traction en % des formulations à farine modifiée de GO farine et non modifiée par rapport au PVC P.

PVC P/charge du GO modifiée ou non	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
PVC P/farine de GO non modifiée	31,25	54,16	95,83	129,16	154,16
PVC P/farine de GO modifiée au CB	36,75	59,93	102,18	134,89	161,04
PVC P/farine de GO modifiée au DMDMS	44,37	66,79	108,64	141,12	164,04
PVC P/farine de GO modifiée au SDMDMS	53,87	71,45	110,68	142,66	165,72

La matrice PVC étant plastifiée, le GO non modifiée apporte de la rigidité, chose due à la nature de la charge végétale, qui est dure.

Aussi, le contact entre le PVC P et la charge non modifiée peut être amélioré par la relative contribution des interactions donneur-accepteur de proton entre le PVC et la lignine, c'est-à-dire entre le H en α du PVC et les groupes polaires de la lignine [105], ainsi que les enchevêtrements moléculaires induits par la porosité.

Ce qui avec la probable bonne orientation de la farine dans les conditions thermomécaniques de mise en œuvres des composites (à faible teneur en farine dans les composites), constituent des facteurs qui contribuent à l'amélioration du module de Young.

On pourrait ainsi introduire un tableau IV.7, qui permet de suivre l'amélioration du module de Young des composites à farine modifiée, par apport aux formulations à farine non modifiée.

Tableau IV.7 : Comparaison du module en % entre des formulations à farine de GO modifiée par rapport à celles à farine non modifiée.

PVC P/charge du GO modifiée ou non	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
PVC P/farine de GO modifiée au CB	4,19	3,74	3,24	2,5	2,7
PVC P/farine de GO modifiée au DMDMS	10	8,18	6,54	5,21	3,88
PVC P/farine de GO modifiée au SDMDMS	17,23	11,21	7,58	5,89	4,55

Les formulations F₁₀, F₂₀ principalement et F₃₀ de moindre mesure offrent des écarts relativement important aux formulations de mêmes taux en farine non modifiée.

On voit clairement que pour la farine modifiée par le CB, que les formulations F₁₀ et F₂₀, qui admettent des modules respectifs de 65,64 MPa et 76,77 MPa , ont les plus grands écarts par apport aux formulations F₁₀ et F₂₀ à charge non modifiée.

Le module de la formulation F₃₀ est relativement supérieur de 102,18 % relativement au PVC P, mais son écart par apport à la formulation de même teneur en charge non modifiée n'est que de 3,24 %, valeur se rapprochant de l'écart enregistré pour le composite F₂₀. A partir de F₃₀, les écarts sont très faibles entre composites à charge modifiée et non modifiée.

Pour le DMDMS, on note du tableau que les écarts entre les formulations à farine modifiée et celles à farine non modifiée sont relativement grands, principalement pour F₁₀, F₂₀ et F₃₀.

Pour la F₄₀, elle admet un écart inférieur de moitié par rapport à la F₁₀ à charge modifiée avec le DMDMS. Toutefois, on peut le considérer qu'elle est meilleur en terme de résultat comparativement à la formulation chargée à 40 Pcr de farine modifiée au CB.

A forte teneur en farine (F₄₀, F₅₀), la modification au DMDMS améliore que très légèrement le module, mais si on compare les résultats induits par cette modification avec les formulations de même teneur en farine modifiée par le CB, on note que le DMDMS améliore le module.

Des différentes observations, on peut dire que les modules inférieurs induits par le CB comparativement aux autres traitements sont probablement le fait d'une certaine plastification engendrée de cette modification [101,159].

La modification par le DMDMS, est à l'origine d'une amélioration de la compatibilité farine/matrice qu'on attribue aux interactions entre la lignine et les groupes alkyles du silane probalement greffé sur la farine avec le PVC.

Le SDMDMS, comme pour la modification au DMDMS, contribue à l'amélioration de la compatibilité entre la farine modifiée et le PVC. Ajouté au fait que la farine a subit un prétraitement à la soude, la porosité a augmenté ainsi que le taux de lignine, ce qui favorise les enchevêtrements moléculaires et les interactions entre le grignon d'olive et la matrice PVC.

Malgré que toutes les modifications réduisent l'antagonisme de la polarité entre le polymère et la farine du grignon d'olive, ce qui favorise les interactions farine/matrice, l'orientation ainsi que la dispersion [104, 157,158], à très forte teneur en farine, les modules des formulations à charge modifiée et non modifiée admettent des écarts faibles, voir négligeables.

Effectivement, le PVC étant plastifié (30 Pcr de DOP), la mobilité des chaînes du PVC est facilitée. La mobilité des charges est facilitée aussi dans le PVC plastifié, ce qui facilite leurs dispersions, et conduit à une augmentation du module de Young ou de traction en fonction de la charge végétale.

Mais, lorsque le composite est trop chargé, des interactions charge-charge, malgré la modification, sont dominantes. Ce qui peut engendrer des agglomérations et des défauts, qui ont une conséquence sur le module de Young et les autres propriétés étudiées comme on va le voir.

IV.1.6.1.2 Contrainte et allongement à la rupture

Les courbes sur la figure IV.17 représentent l'allongement à la rupture des composites en fonction de la teneur en charge.

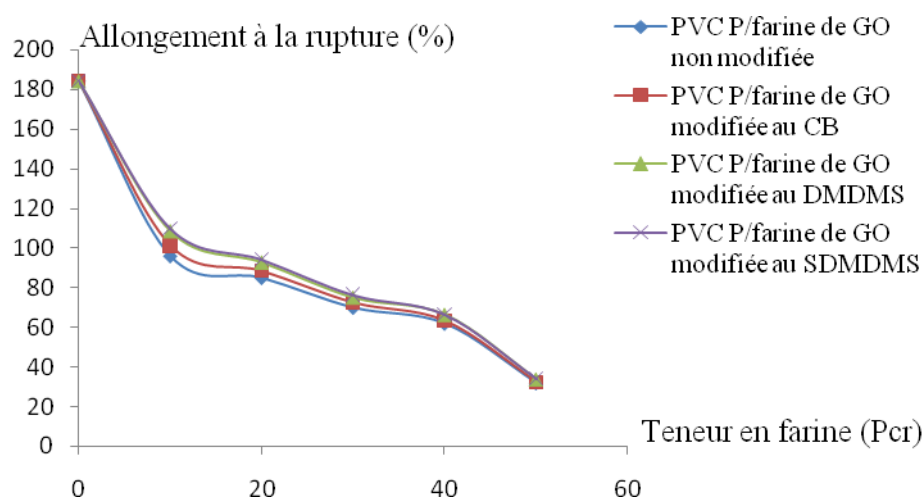


Figure IV.17: Evolution de l'allongement à la rupture des différentes formulations à matrice PVC P et à farine du GO modifiée et non modifiée en fonction de la teneur en charge.

Si le module du composite est amélioré avec la charge modifiée ou non, l'allongement et la contrainte à la rupture diminuent en fonction du taux de charge.

Le PVC P a un allongement de 184 %, alors que les formulations F₁₀ et F₂₀ à charge non modifiée admettent des allongements de 95,95% et 85 % respectivement, qui sont des valeurs proches. Mais au-delà d'un taux en farine de 20 pcr, la diminution de l'allongement est drastique.

Pour les formulations à charge modifiée, on remarque que l'allure est la même. Toutefois, par rapport aux formulations à charge non modifiée, une augmentation de l'allongement est observée, ce qui est bien rapporté sur le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Comparaison de l'allongement à la rupture en % des formulations à charge de GO modifiée par rapport à celles à charge non modifiée.

PVCP/GO après modifications	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
CB	5,49	4	3,5	2	1,5
DMDMS	13	9	7	6,87	5,31
SDMDMS	13,8	10,65	8,89	6,98	6,25

Le tableau IV.8, qui rend compte d'une manière plus précise de l'effet des modifications sur l'allongement à la rupture, montre que pour le CB, qu'à partir de la formulation F₃₀, la modification est presque sans effet sur l'allongement.

En effet, les différents écarts enregistrés (3,5 %, 2 % et 1,5%) pour F₃₀, F₄₀ et F₅₀ sont faibles devant les écarts induits par le DMDMD et le SDMDMS. Pour ces dernières, les valeurs les plus faibles sont celles des formulations F₅₀ où l'on note pour le DMDMS une valeur de 5,31 % et pour le SDMDMS 6, 25 %.

Pour ce qui est de la contrainte à la rupture, les courbes sur la figure IV.18 représentent la contrainte à la rupture du composite en fonction de la teneur en charge.

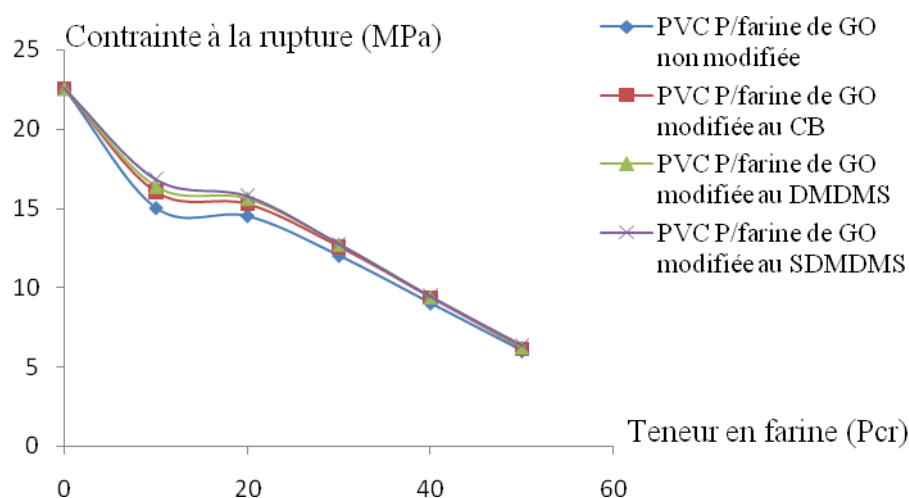


Figure IV.18 : Evolution de la contrainte à la rupture des différentes formulations à matrice PVC P et à farine du GO modifiée et non modifiée en fonction de la teneur en charge.

De la figure IV.18, la contrainte à la rupture diminue en fonction du taux de charge modifiée ou non. Toutefois, il est clair que les modifications agissent positivement sur les différentes formulations, chose qu'on peut mieux apprécier sur le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Comparaison de la contrainte à la rupture en % des formulations à charge modifiée de GO par rapport à celles à charge non modifiée.

PVCP/GO après modifications	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
CB	6,73	5,24	4,75	4	2,26
DMDMS	9	7,51	5,91	4,33	3,83
SDMDMS	12	5,06	6,16	4,88	6

Pour le composite à charge non modifiée, on remarque sur la figure IV.18, que la diminution est accentuée au-delà de la formulation F₂₀. L'écart entre la F₁₀ et la F₂₀, qui admettent des contraintes respectivement de 15MPa et 14,5 MPa, est assez faible.

Du tableau IV.9, on note que les composites à charge modifiée par le CB offrent des résultats meilleurs que ceux à charge non modifiée, toutefois, il ne demeure pas moins que les écarts commencent à se rétrécir à partir de F₄₀.

La même remarque est constatée pour le DMDMS et le SDMDMS, toutefois la formulation F₅₀ du SDMDMS à un écart se rapprochant de celui entre la formulation chargée avec 30 pcr de charge modifiée avec le SDMDMS et celle avec la même teneur en charge non modifiée.

Si, pour expliquer la diminution des deux propriétés pour les formulations à charge non modifiée, on peut avancer l'argument de la mauvaise adhésion [157, 158, 161, 162], toutefois à taux de charge élevé (F₄₀, F₅₀), la mauvaise dispersion conduit aussi à la détérioration de l'allongement et de la contrainte à la rupture.

Les interactions entre la charge non modifiée et la matrice PVC, grâce principalement et la lignine, qui peut jouer le rôle d'agent de couplage naturelle dans le système PVC / charge de GO [99,163], sont faibles comparées à l'effet négatif induit par le caractère hydrophile de la charge de GO, qui semble être à l'origine de défauts, d'une mauvaise adhésion et dispersion.

Comparativement à la charge non modifiée, la modification qui fait diminuer le caractère hydrophile de la charge végétale, améliore la compatibilité et l'interface matrice /charge. Ceci favorise le transfert de contrainte, et améliore relativement les deux propriétés mécaniques étudiées.

Néanmoins, même dans le cas des formulations à charge modifiée, l'allongement et la contrainte diminuent en fonction de la teneur de la charge, c'est pour cette raison que l'amélioration est assez relative.

Pour expliquer ses augmentations relatives des deux priorités pour le CB, on peut avancer que le groupe benzoyle, comme déjà signalé, réduit le caractère hydrophile de la charge et par conséquent un rapprochement entre la charge et la matrice PVC P peut être envisageable. Toutefois, la plastification, que certains auteurs attribuent au traitement au CB,

peut être à l'origine des faibles propriétés mécaniques par apport aux autres modifications [101,159].

Les résultats de la modification au SDMDMS (prétraitement à la soude suivi du traitement au DMDMS) montrent que la soude, engendre probablement plus de porosité, ce qui renforce les phénomènes d'enchevêtrements moléculaires de la matrice sur la charge végétale.

Aussi, les résultats supposent que le greffage du silane sur la charge étant meilleur, puisque le phénomène d'adsorption étant renforcé par la porosité créée, ainsi que parce que la cellulose peut aussi réagir avec le silane choisi, du moment que le traitement alcalin la transforme en une forme plus accessible aux réactifs.

Donc la compatibilité et l'interface charge/PVC P s'améliorent et des interactions s'établissent entre les groupes alkyles du silane greffé ainsi que la lignine avec la matrice [157,160].

Enfin, le taux de greffage pour le DMDMS étant inférieur au SDMDMS ainsi que la porosité, il est tout à fait normal à posteriori que les résultats sont inférieurs.

IV.1.6.2 Test d'absorption d'eau des composites PVC P/charge du grignon d'olive

Les courbes sur la figure IV.19 montrent les résultats du test d'absorption d'eau des composites à matrice PVC P et à charge non modifiée et modifiée.

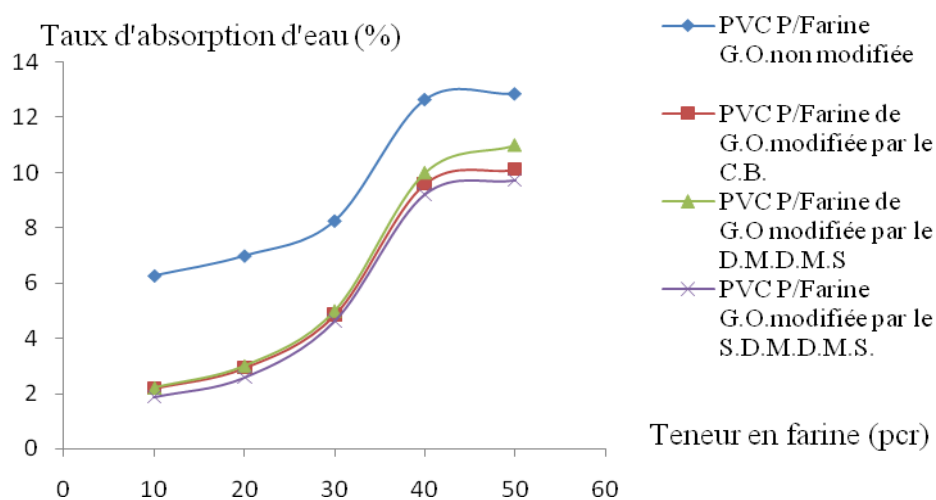


Figure IV.19 : Evolution de l'absorption d'eau des formulations du composite PVC P/charge de GO modifié ou non en fonction de la teneur en charge.

On remarque toujours une augmentation du taux d'absorption d'eau en fonction de la teneur en charge végétale qu'elle soit modifiée ou non. Néanmoins, les valeurs enregistrées montrent que les modifications réduisent l'absorption d'eau des formulations du composite PVC P/c charge de GO modifiée comparativement à celles du composite PVC P/charge de GO non modifiée.

On note aussi que les différentes absorptions sont supérieures à celles des différentes formulations à matrice PVC rigide.

En effet, des différentes absorptions enregistrées, on remarque sur la figure V.20, que les formulations de PVC P/charge de GO non modifiée (GO NM) ont des taux d'absorption d'eau supérieurs à celles du PVC SR/ charge de GO non modifiée.

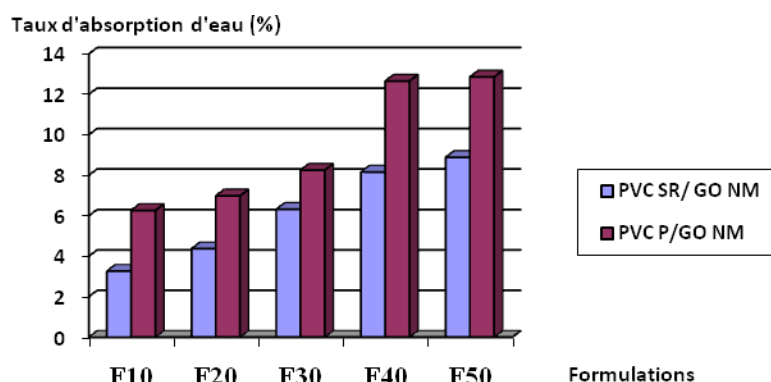


Figure IV.20 Comparaison entre les différentes formulations des composites PVC SR/charge de GO non modifiée et celles du composite PVC P/charge de GO non modifiée.

On attribue cette différence à la présence du plastifiant. Ce dernier, certes procure de la mobilité à la charge dans la matrice, mais en s'insérant entre les chaînes du polymère crée un certain vide.

Le GO hydrophile, comme toutes les charges lignocellulosiques, grâce aux groupements polaires dans sa constitution établit des liaisons physiques avec l'eau. Il a en outre une constitution poreuse qui peut être à l'origine de phénomènes de capillarité.

Donc, dans les composites à charge non modifiée, les vides du PVC P et la nature du GO favorisent l'absorption d'eau et les phénomènes de capillarité relativement au PVC SR.

Pour la charge modifiée, la diminution de l'absorption d'eau par apport à la charge non modifiée, peut être attribuer au remplacement des hydroxyles de la charge de GO par des groupements hydrophobes. Le caractère hydrophile de la charge étant réduit, celui des composites aussi par voie de conséquence.

On remarque de la figure IV.19, que la modification au CB est meilleure que celle au DMDMS dans les composites à matrice plastifiée, phénomène due à l'hydrophobie apportée par le greffage du chlorure de benzoyle sur la charge végétale et à la réduction des vides et des phénomènes de capillarité.

La modification au SDMDMS réduit mieux le caractère hydrophile de la charge modifiée, et comme déjà avancé, nous pouvons relier ce fait au choix du prétraitement sodique, qui facilite la modification ultérieure du GO. Ceci a pour conséquence un greffage amélioré du silane sur la charge végétale, résultat mis en évidence par l'IRTF, et une amélioration de la compatibilité charge /matrice.

Les écarts confirment ses différentes observations entre les formulations avec une charge modifiée au SDMSMS avec les formulations à charge modifiée par le CB et le DMDMS.

Rien que les formulations les plus chargées c'est-à-dire F₄₀ et F₅₀ on note une absorption de 6,1% et 6,16 % respectivement pour le SDMDMS, alors que pour le CB on a des absorptions respectives de 8,165 % et 8,89 %.

A forte charge, les interactions charge/charge peuvent conduire à la formation d'agglomérats, qui favorisent le phénomène d'absorption. En plus, des défauts probables tels que les vides sont favorisés, ce qui peut conduire à des phénomènes de capillarité.

Enfin, des résultats obtenus, l'idée de la réussite de la modification et du greffage est confortée, et on peut proposer le classement suivant de l'absorption d'eau selon le type de modification :

$$\text{DMDMS} < \text{CB} < \text{SDMDMS}.$$

IV.1.7 Conclusion

A l'issue de ce chapitre on peut conclure que :

1. L'analyse physico-chimique du grignon d'olive utilisé, montre qu'il a un taux d'holocellulose et de lignine qui permet de l'utiliser en tant que charge.
2. L'imagerie MEB montre que le grignon d'olive a une constitution fibreuse et poreuse.
3. Le taux d'absorption d'eau de la charge du grignon d'olive non modifiée est de 45%, alors que la modification de la charge de GO a fait diminuer à une valeur de 15 % pour le SMDMS, 20 % pour le CB et 22 % pour le DMDMS. On attribue ces diminutions à l'hydrophobie apportée par les nouveaux groupements supposés greffés sur la charge.
4. L'IRTF de la charge non modifiée montre la présence de groupements caractéristiques des charges de nature lignocellulosiques. Le traitement au CB modifie la structure en faisant augmenter la bande aux alentours de 1735 cm^{-1} des carbonyles et en diminuant la bande aux alentours de 3352 cm^{-1} des hydroxyles, ce qui conforte l'idée de la réussite de benzylation.

Dans le cas des traitements au DMDMS et SDMDMS, on remarque la diminution de la bande des hydroxyles, plus prononcée dans le cas du SDMDMS, et une apparition d'une bande aux alentours de 1371 cm^{-1} pour la charge modifiée au DMDMS et 1373 cm^{-1} pour la charge modifiée au SDMDMS caractéristiques du groupe C-Si-C. Aussi pour la charge modifiée par ce dernier, on remarque l'apparition d'une bande aux alentours de 767 cm^{-1} attribuée au groupe Si-C ou Si-O.

Ces différentes observations entre autres font supposer que le greffage a bien eu lieu.

5. La stabilité thermique de la charge modifiée est nettement meilleure que la charge non modifiée, toutefois la modification au SDMDMS offre des résultats meilleurs.

En effet, on enregistre des températures T_d , T_{10} et T_{50} avec des valeurs respectives de $211,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $237\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le GO non modifiée, alors que pour la charge modifiée au SDMDMS on note des températures de 231°C , 280°C et $343\text{ }^{\circ}\text{C}$. Fait attribué au manque de mouvement comparativement à la charge non modifiée, ce qui contribue au freinage de la dégradation.

6. L'étude des propriétés mécaniques a montré que, dans le cas du PVC SR, les modules de Young de tous les composites restent inférieurs au module de la matrice PVC SR. Toutefois, on remarque qu'à partir des formulations F₃₀, que les modifications n'apportent pas beaucoup d'amélioration relativement aux formulations à charge non modifiée, chose due probablement à la mauvaise dispersion à des taux de charge élevée.

Aussi le CB engendre des résultats inférieurs au DMDMS et SDMDMS. On attribue ceci à une certaine plastification de l'interface charge/PVC.

Pour le DMDMD et SDMDMS, les groupes alkyles du silane supposés greffés sur la charge, interagissent avec le PVC SR et par conséquent améliorent l'interface farine/PVC SR. Enfin dans le cas du SDMDMS, la porosité induite par le prétraitement sodique peut être un paramètre de l'amélioration de la compatibilité, ce paramètre peut engendrer des enchevêtrements moléculaires qui font diminuer la mobilité et augmente la rigidité.

7. L'allongement et la contrainte diminuent en fonction de la teneur en charge non modifiée ou modifiée.

La diminution de l'allongement et de la contrainte comparativement à la matrice, démontre la mauvaise adhésion inter-faciale. Néanmoins, les différentes formulations du composite à charge modifiée offrent des résultats meilleurs que celles à charge non modifiée, principalement pour celles à charge modifiée par le SDMDMS.

Effectivement, en plus du rôle de la lignine comme agent de couplage, des interactions peuvent avoir lieu entre les groupes alkyles du silane probablement greffés à la charge végétale et le PVC, et comme le prétraitement avec la soude dans la modification au SDMDMS peut engendrer de la porosité sur la surface de la charge, des enchevêtrements peuvent avoir lieu et conduire à un rapprochement de la charge et du PVC SR.

8. On remarque une augmentation du taux d'absorption d'eau en fonction de la teneur en charge végétale qu'elle soit modifiée ou non. Cependant, les formulations à charge modifiée ont des absorptions inférieures par rapport à celles à charge non modifiée.

La F_{50} , par exemple, donnent des absorptions inférieurs de 12,12% , 22% et 30 % pour le CB, DMDMS et SDMDMS respectivement, en comparaison à la formulation chargée avec 50 Pcr de charge non modifiée.

Dans le cas de la charge non modifiée , ce résultat est lié au caractère hydrophile de la charge, qui renferme dans sa constitution des groupes polaires capables d'interactions physiques avec l'eau, ainsi qu'une constitution poreuse qui peut être à l'origine de phénomènes de capillarité.

Dans le cas de la charge modifiée, il est évident que la réduction de l'absorption est due à la diminution du caractère hydrophile à cause de la modification chimique engendrée par les différents traitements.

La modification au SDMDMS se distingue des autres par la réduction du caractère hydrophile de la charge modifiée, que nous pouvons relier au fait que le prétraitement sodique est un choix judicieux pour faciliter la modification ultérieure du GO. Ce qui a comme conséquence un greffage amélioré du silane sur la charge végétale, et une amélioration de la compatibilité charge /matrice.

Le classement selon le test d'absorption d'eau montre qu'on peut classer l'effet de la modification par ordre croissant suivant :

$$\text{DMDMS, CB} < \text{SDMDMS}.$$

9. Pour ce qui est du PVC P/charge du GO, le module augmente en fonction de la teneur en charge relativement au PVC P.

Les écarts enregistrés pour les formulations F_{30} , F_{40} et F_{50} à charge modifiée par le CB sont respectivement 3,5 %, 2 % et 1,5%. Ils sont faibles devant les écarts induits par le DMDMD et le SDMDMS.

Aussi, la modification semble ne pas avoir effet à partir d'un taux de charge de 30 Pcr pour le CB et Pcr pour le DMDMD et SDMDMS.

On attribue ceci, dans le cas des composite à charge non modifiée, à la rigidité apportée de la charge, avec un contact relatif assuré entre PVC P et la charge par des interactions donneur-accepteur de proton entre le PVC et la lignine de la charge.

Ajouté à cela, la porosité de la farine peut aussi conduire à des enchevêtrements moléculaires, ce qui favorise la rigidité du composite.

La présence du plastifiant, facilite la dispersion de la charge dans la matrice, ce qui conduit à une augmentation du module de Young ou de traction en fonction de la charge végétale

Toutefois, à forte charge, la mauvaise dispersion empêche la modification d'apporter une amélioration.

10. L'allongement et la contrainte à la rupture diminuent en fonction de la teneur en charge, toutefois les formulations à charges modifiées enregistrent des résultats supérieurs que pour celles à charge non modifiée.

Les différents écarts enregistrés de l'allongement induits par le CB (3,5 %, 2 % et 1,5%) pour les formulations F₃₀, F₄₀ et F₅₀ sont faibles devant ceux induits par le DMDMD et le SDMDMS.

Les contraintes à la rupture des composites à charge modifiée sont meilleurs et leurs écarts aux non modifiées montrent que le CB donne les plus faibles améliorations.

Pour les formulations F₄₀, qui admettent un ralentissement de l'évolution de la contrainte à partir de 40 Pcr, on a des écarts pour le CB, DMDMS, et SDMDMS de 4%, 4,33 et 4,88 % respectivement.

Comparativement à la charge non modifiée, la modification, qui fait diminuer le caractère hydrophile de la charge végétale, améliore la compatibilité et l'interface matrice /charge. Ce qui favorise le transfert de contrainte, et améliore relativement les deux propriétés.

Les résultats de la modification au SDMDMS montrent que la soude, qu'on suppose engendre plus de porosité, renforce les phénomènes d'enchevêtrements moléculaires de la matrice sur la charge végétale. Aussi, le greffage du silane est amélioré sur la charge, puisque le phénomène d'adsorption étant renforcé par la porosité créée et du fait que la cellulose peut aussi réagir avec le silane choisit.

11. Le taux d'absorption d'eau du composite PVC P/charge de GO toujours une augmente en fonction de la teneur en charge végétale qu'elle soit modifiée ou non, et les valeurs

enregistrées du PVC P/charge non modifiée sont supérieurs aux différentes formulations du composite PVC rigide/charge non modifiée.

Dans le cas de la charge non modifiée, ce résultat est lié au caractère hydrophile de la charge. Aussi, comme le PVC est plastifié, des vides existent entre les molécules du PVC qui sont plus mobiles que le PVC SR, ce qui favorise les phénomènes de capillarité et par conséquent l'absorption d'eau.

Dans le cas de la charge modifiée, on remarque une diminution de l'absorption d'eau relativement à la charge non modifiée. Fait que nous pouvons attribuer à la réduction du caractère hydrophile à cause des modifications chimiques engendrée par les différents traitements.

Les résultats de l'absorption d'eau montrent qu'on peut classer l'effet de la modification sur les composites par l'ordre suivant :

$$\text{DMDMS} < \text{CB} < \text{SDMDMS}.$$

La modification au SDMDMS réduit nettement le caractère hydrophile de la charge modifiée, et comme déjà avancé, on peut relier ce fait au choix du prétraitement sodique, qui facilite la modification ultérieure du GO. Ceci a pour conséquence un greffage amélioré du silane sur la charge végétale.

IV.2 : Noyaux de datte et composites PVC/ ND

IV.2.1Analyse chimique et physique des noyaux de datte

La figure V.21 donne une image de la section d'un noyau de datte, utilisé dans notre étude, prise par le microscope électronique à balayage.

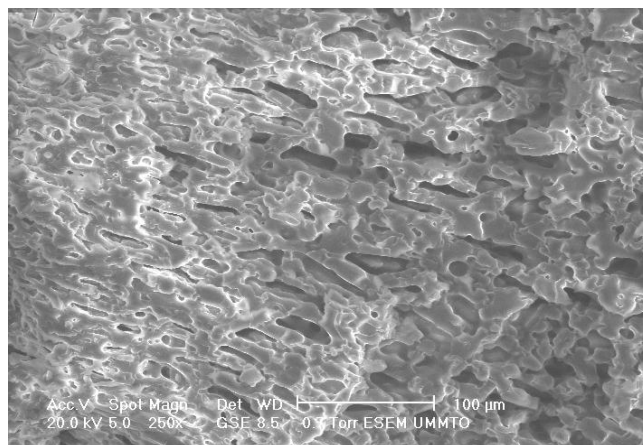


Figure IV.21 : coupe transversale d'un noyau de datte.

On remarque que les noyaux de datte ont une constitution fibreuse et poreuse, qui peut être développé par broyage. Ce qui pourrait contribuer à l'apparition du phénomène d'enchevêtrement moléculaire, et contribuer à améliorer l'adhésion entre le polymère utilisé (le PVC) et la farine de noyaux de datte.

Les principaux constituants de l'analyse chimique des noyaux de datte sont donnés au tableau IV.10.

Tableau IV.10 : Analyse chimique des N.D.

Propriétés	T cell %	T lig %	T hem %	T cendre %	Text %
Noyaux de datte	41,6	16	20	1,93	20,47

T cell : Taux de cellulose

T cendre : Taux de cendre

T lig : Taux de lignine

Them : Taux d'hémicellulose

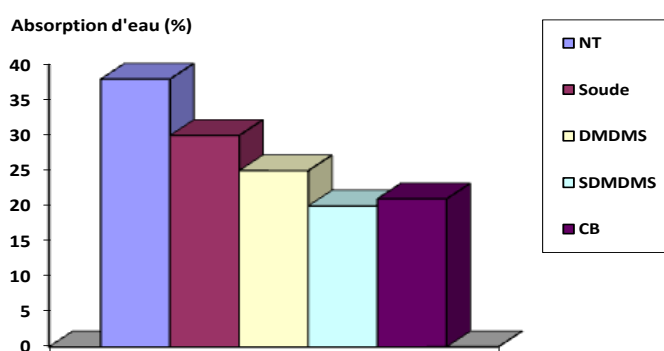
Text : Taux d'extractible

On remarque de l'analyse chimique des noyaux de datte, que les taux de la lignine et de l'hémicellulose sont comparables à ceux trouvés par d'autres auteurs [68, 165], alors que notre échantillon offre un taux de cellulose inférieur [65,66].

Ceci est une caractéristique des charges ou fibres végétales qui montrent une variété dans leurs compositions.

Un autre paramètre important de l'analyse d'une charge ou d'une fibre est de connaître son taux d'absorption d'eau. Non seulement, comme déjà signalé, il donne une idée sur la pertinence du traitement utilisé, la biodégradation, mais aussi la possibilité d'utiliser les matériaux dans des milieux humides.

La figure IV.22, donne le taux d'absorption de l'eau de la farine de noyaux de datte avant traitement et après traitement.



Farine non traitée et traitée

Figure IV.22 : Comparaison de l'absorption d'eau entre la farine du ND non traitée et celle traitée.

On remarque des histogrammes de la figure IV.22, que le traitement engendre une diminution du taux d'absorption d'eau, qui de 38 % pour la farine de noyaux de datte non modifiée passe à 30 % pour la farine ayant subi un prétraitement sodique. Alors que pour les autres traitements, on remarque une absorption de 21 % pour le chlorure de benzoyle (CB), 25 % pour le traitement au DMDMS et 20 % pour le traitement au SDMDMS (prétraitement sodique suivi du traitement au DMDMS).

Ces différentes observations suggèrent qu'une modification chimique et physique a lieu.

On attribut ceci au fait, que dans le cas du traitement alcalin, certains constituants tel que l'hémicellulose, qui est hydrophile, sont solubles [118,119]. Leurs diminutions entraînent par conséquent la diminution du caractère hydrophile de la farine.

Dans le cas des traitements aux DMDMS et SDMDMS, la diminution de l'absorption est probablement due au fait que les silanes sont de nature hydrophobe, et leur greffage fait diminuer la tendance à l'absorption d'eau [119].

Enfin, pour le traitement au CB, certains auteurs ont noté que le remplacement des groupes hydroxyles de la farine par des groupements hydrophobes tels que le groupe benzoyle, conduit à la réduction du caractère hydrophile de la farine et par conséquent du taux d'absorption d'eau [120-122].

IV.2.2 Analyse IRTF de la farine de noyaux de datte non modifiée et modifiée

L'analyse IRTF est une importante analyse, qui permet de voir le changement de structure induite par la modification chimique des charges ou des fibres végétales.

La figure IV.23 montre la différence entre la farine de ND non modifié et celle modifiée par la soude.

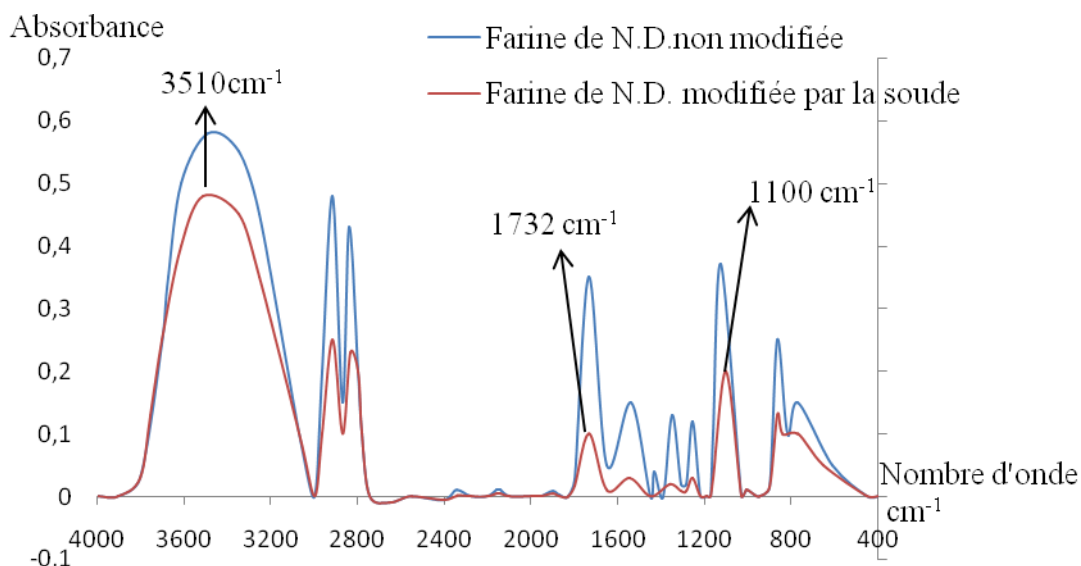


Figure IV.23 : IRTF de la farine de noyaux de datte non modifiée et modifiée avec la soude.

On remarque de la figure IV.23 pour la farine non modifiée de ND, la présence d'une bande aux alentours de 3490 cm^{-1} liée à l'étirement des groupes hydroxyles (-O-H) de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine [123-126]. Les pics à 2915 cm^{-1} , 2837 cm^{-1} sont liés aux groupes C-H, C-H₂ ou C-H₃ de la lignine [115, 123, 125,126].

On attribue les pics à 1733 cm^{-1} et à 1540 cm^{-1} à la déformation des groupes carbonyles C=O de l'hémicellulose [124-126].

On note aussi un pic à 1257 cm^{-1} , qu'on attribut à l'hémicellulose, et celui aux alentours de 1125 cm^{-1} peut être attribué à l'étirement des groupes -CH de la lignine [123, 125,126]. Cette dernière contient aussi des groupements aromatiques qui vibrent aux alentours de 1431 cm^{-1} [124-126]. On peut aussi mettre en évidence le pic à 863 cm^{-1} des groupes -COOH des acides gras [127].

L'effet du traitement alcalin sur la structure se traduit par la diminution de la bande des hydroxyles et aussi des pics dans la région des carbonyles, ainsi que par une diminution des autres pics du fait de l'opération de lavage causée par la soude et cela en parfait accord avec la littérature [118, 128,129].

En effet la bande de la farine non traitée aux alentours de 3490 cm^{-1} a diminué avec un léger déplacement puisqu'elle est située vers 3510 cm^{-1} , ainsi que les pics des carbonyles à 1733 cm^{-1} et 1550 cm^{-1} .

Cette diminution est caractéristique de la dissolution principalement de l'hémicellulose dans les solutions alcalines [128-131]. Aussi d'autres constituants tels que la lignine ainsi que la cellulose connaissent une légère dissolution [129,131]. Toutefois, dans le cas de la lignine, on peut envisager qu'elle est entraînée en solution par le fait que l'hémicellulose est partiellement dissoute, rappelant que des liaisons existent entre la lignine et l'hémicellulose.

Le schéma de la figure (IV.4) montre le mécanisme de réaction de la soude sur une charge ou une fibre végétale qui peut s'adapter à notre farine.

Les figures IV.24 et IV.25 montrent la différence entre la farine non modifiée avec la farine modifiée avec le dimethoxydimethylsilane (DMDMS) et celle prétraitée avec la soude et modifiée avec dimethoxydimethylsilane (SDMDMS).

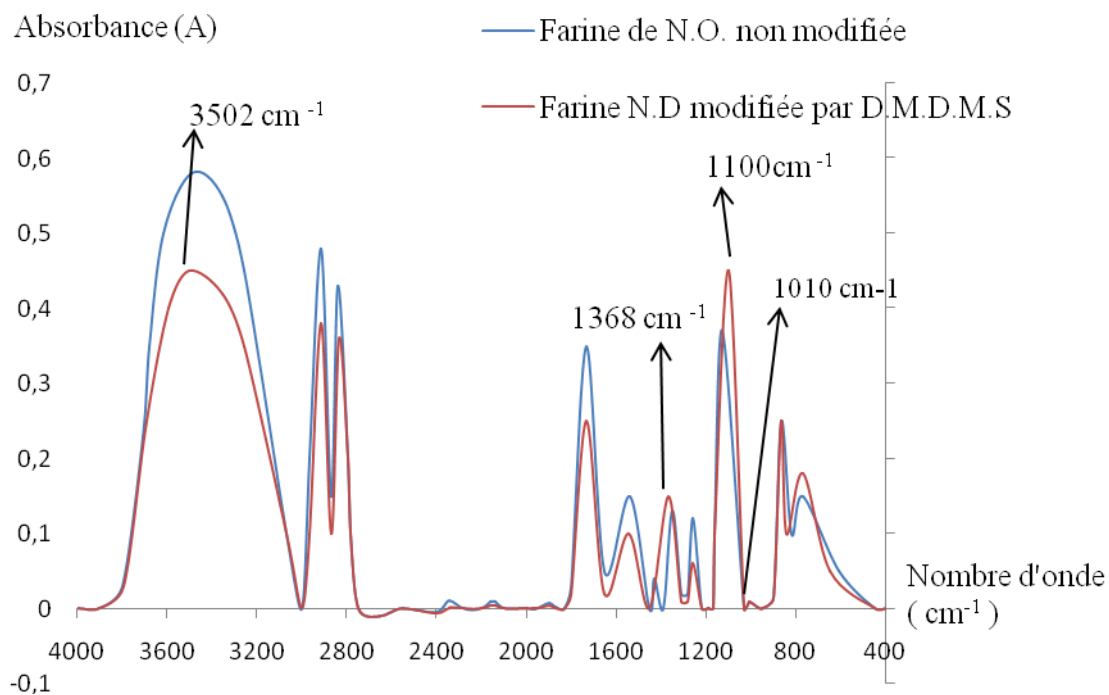


Figure IV. 24 : IRTF de la farine de noyaux de dattes non modifiée et modifiée avec DMDMS.

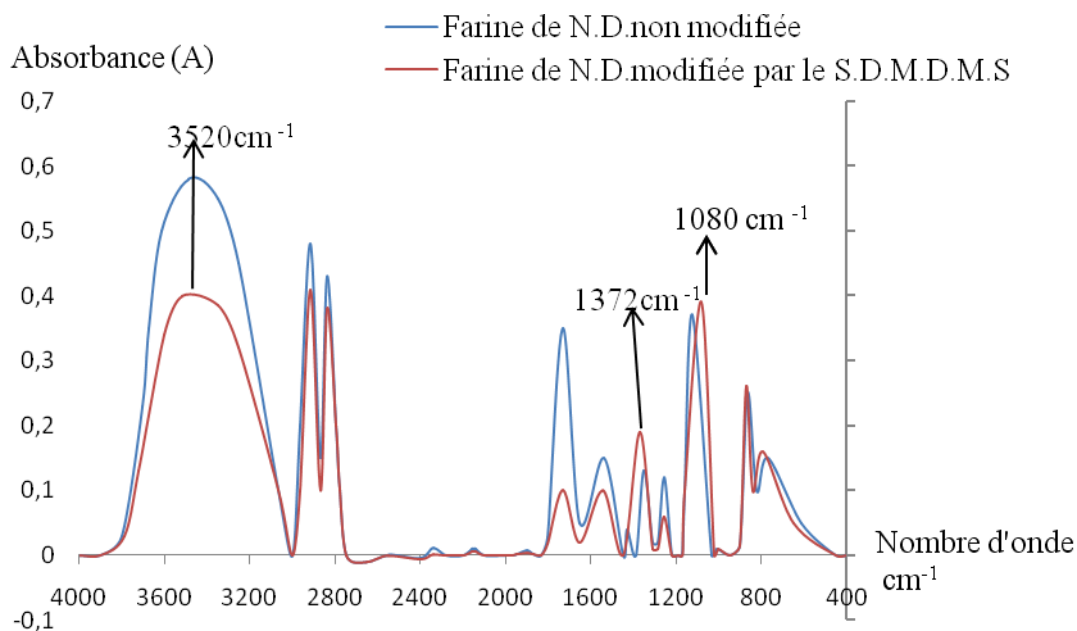


Figure IV. 25 : IRTF de la farine de noyaux de dattes non modifiée et modifiée avec le SDMDMS.

On remarque une diminution de la bande des hydroxyles pour la farine modifiée comparativement à la farine non modifiée, quelque soit la modification.

En effet la bande située aux alentours de 3490 cm^{-1} pour la farine de ND diminue à cause du traitement au DMDMS, avec un léger déplacement aux alentours de 3502 cm^{-1} .

Un autre fait important est l'apparition d'une bande aux alentours de 1368 cm^{-1} pour le noyau de datte modifié par le DMDMS, attribuée au groupe -Si-O-C- [129,132]. Aussi on remarque un pic vers 1100 cm^{-1} pour le ND modifié, qu'on attribut au groupe Si-O-Si relatif à la formation de polysiloxanes [129,133]. Les faits énumérés nous laissent supposés que la modification par le DMDMS a bien eu lieu.

Ceci est conforté par le fait que le prétraitement avec la soude suivi par le DMDMS (SDMDMS), tel que montré par la figure IV.6, engendre une diminution plus prononcée de la bande des hydroxyles, et une augmentation d'intensité d'absorption de la bande du groupe -Si-O-C- à 1372 cm^{-1} . Aussi la bande située à 1090 cm^{-1} pour la farine de ND traitée par le SDMDMS, relative à la formation polysiloxanes, est de moindre intensité que celle de la farine traitée par le DMDMS, ce qui montre que les sites réactionnelles sont plus libérés pour la réaction entre le DMDMS et la farine grâce à la soude et que l'adsorption est meilleur avec un prétraitement à la soude, résultat que d'autres auteurs ont mis en évidence [129,134].

Les différentes observations permettent de proposer le même schéma de la modification que celui sur la figure IV.7.

La figure IV. 26 représente les spectres IRTF de la farine non traitée et traitée avec le chlorure de benzoyle (CB).

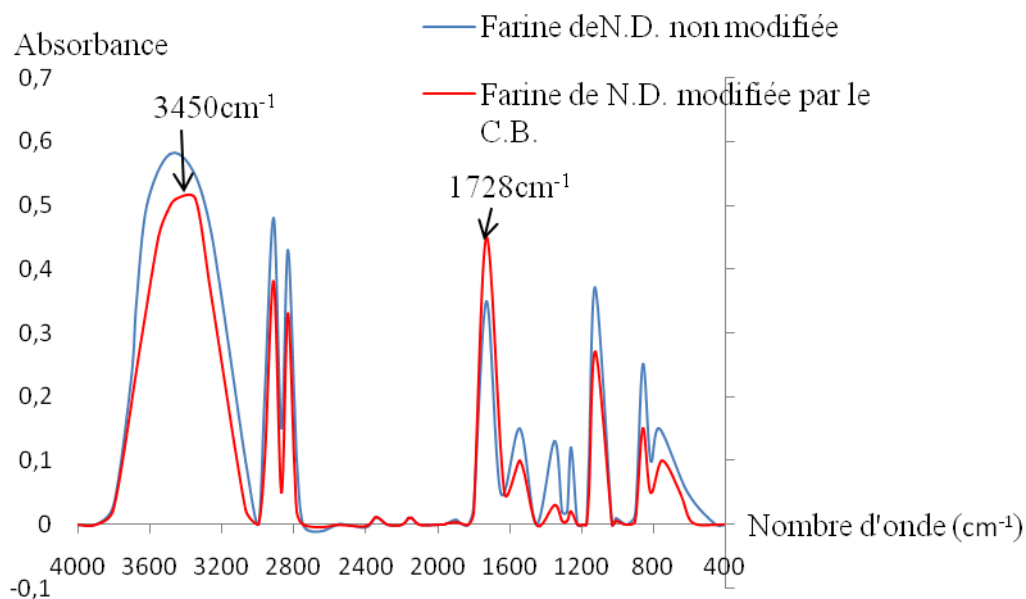


Figure IV. 26 : IRTF de la farine de noyaux de datte modifiée et modifiée avec le C.B.

On observe une diminution de la bande d'absorption des groupements hydroxyles aux environs de 3450 cm^{-1} , une augmentation de la bande des carbonyles centrée à 1728 cm^{-1} qui est une signature de l'ester formé [135]. Aussi, d'après la littérature, on sait que la bande d'absorption du groupe carbonyle du chlorure de benzoyle est aux alentours de 1714 cm^{-1} , et que celle des noyaux aromatiques monosubstitués apparaît aux alentours de 710 cm^{-1} [136].

On peut alors dire que la réaction entre la farine de ND et le chlorure de benzoyle a bien eu lieu, et particulièrement entre l'hémicellulose et la lignine avec le chlorure de benzoyle qu'on peut schématiser par la figure IV. 9.

IV.2.3 Analyse ATG de la farine de noyaux de dattes non modifiée et modifiée

L'analyse de la stabilité thermique, de la farine des noyaux de datte modifié ou non, donnée par les courbes des figures IV.27 et IV.28, permet d'avoir une idée sur la stabilité thermique de notre farine modifiée ou non.

Ce qui, non seulement aide pour savoir la processabilité de la farine du noyaux de datte, mais aussi de la comparer avec les autres farines utilisées dans cette thèse, en occurrence les farines du grignon d'olive et du roseau.

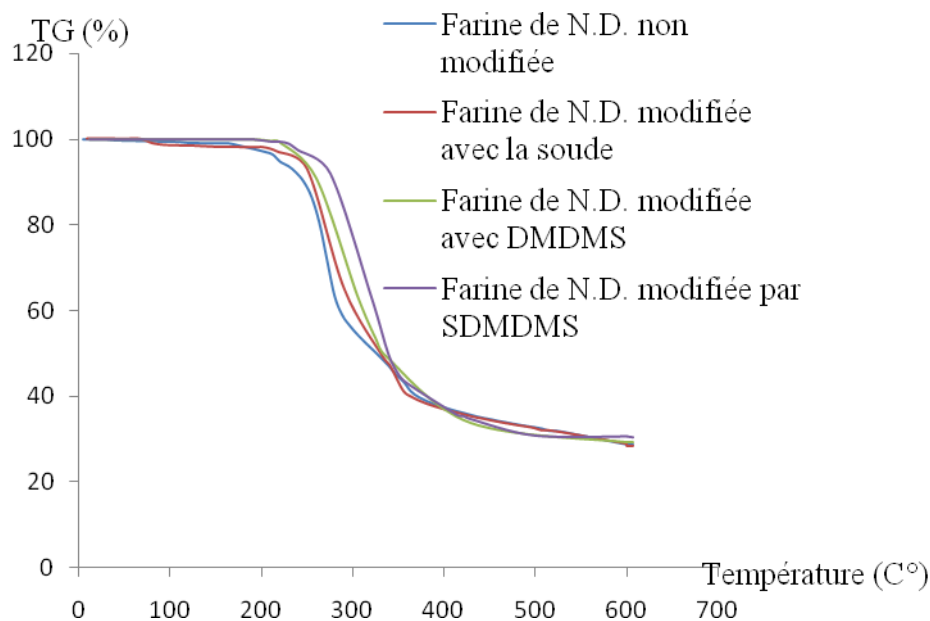


Figure IV.27 : ATG de la farine de noyaux de datte non modifiée et modifiée au DMDMS et au SDMDMS.

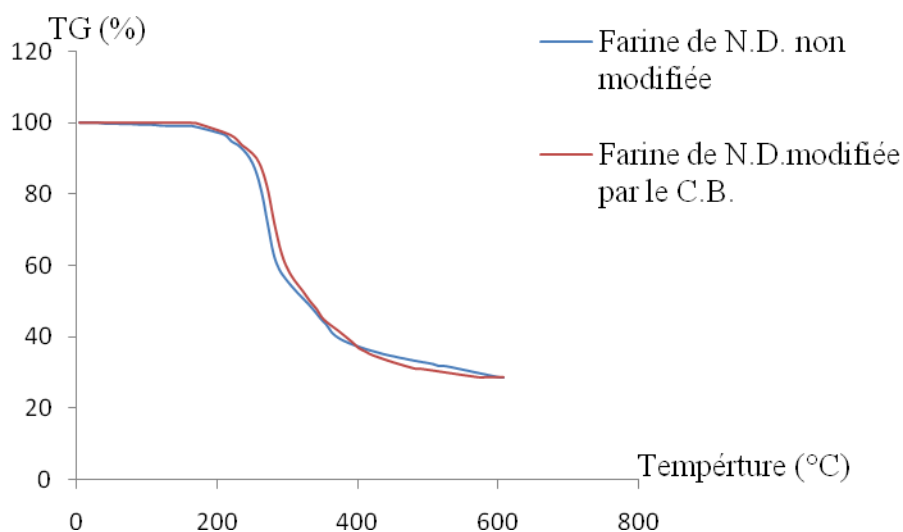


Figure IV.28 : ATG de la farine de noyaux de datte non modifiée et modifiée CB.

Les différentes inflexions repérées sur les courbes de la figure sont synonymes des différents stades de la dégradation.

Pour la farine non modifiée, une première perte de masse de la perte d'eau située aux alentours de 100°C, qui n'apparaît dans nos thermogrammes à cause du séchage préalable de nos échantillons. [137-142].

On note que le début de la dégradation de la lignine et de l'hémicellulose [146,147], avec une prépondérance de la dégradation de cette dernière, est entre 201,2°C à 305,5°C

[145,146]. Cette étape est suivie par la rupture de lien glucidique de la cellulose [147,148] et par conséquent la dégradation de la cellulose entre environ 305,5°C et 371,7°C [145,146].

Toutefois, la lignine, qui commence à se dégrader en premier, est plus stable thermiquement relativement aux autres constituants cités, car elle peut continuer sa décomposition jusqu'à 800 °C [143,149].

Le relevé des températures de début de dégradation (T_d), de la température correspondant à la perte de 10 % en masse (T_{10}) et de 50 % (T_{50}) en masse de la farine non modifiée et modifiée (tableau IV.11), montre que la farine de noyaux de datte est moins stable que la farine modifiée quelque soit la modification utilisée.

En effet, la modification par la soude améliore la stabilité thermique. Ceci peut être attribué au fait que la soude dissout l'hémicellulose et que cette dernière est d'une moindre stabilité thermique relativement à la lignine et à la cellulose [143,144,146], ce qui conduit à une amélioration de la stabilité thermique par son élimination partielle.

Le traitement au DMDMS améliore d'avantage la stabilité thermique, ceci peut être attribué au fait que le groupe greffé, réduit la mobilité moléculaire et la propagation de la dégradation thermique[124].

Dans le cas du prétraitement à la soude suivie du DMDMS, la stabilité thermique est relativement mieux améliorée. L'élimination au préalable des constituants moins stables thermiquement, améliore la possibilité d'adsorption en surface du silane [129] et génère plus de sites réactionnels, ce qui conduit à une réactivité améliorée de la farine vis-à-vis du silane.

Le DMDMS étant plus greffé, il est à l'origine d'interactions moléculaires qui réduisent la mobilité des constituants de la farine. Ceci, conduit à un ralentissement de la propagation de la dégradation par la chaleur et améliore la stabilité thermique d'avantage.

Enfin la stabilité thermique de la farine modifiée avec le chlorure de benzoyle augmente relativement à celle non modifiée. Ce résultat est en conformité avec ceux trouvés par certains auteurs [130], qui ont montré que la température de début de dégradation augmente pour le bois d'hêtre estérifié avec l'anhydride phthalique et maléique, relativement au bois non traité.

Sachant que l'estérification porte essentiellement sur l'hémicellulose [130,149-151], et que le groupement benzoyle remplaçant les hydroxyles de la farine est plus volumineux, le

désordre par conséquent augmente en réduisant aussi les interactions du type hydrogène [149].

Ainsi, la chance de rencontre des radicaux formés par dégradation ou dépolymérisation de l'hémicellulose et même quelques éléments phénoliques de la lignine avec les chaînes bio- macromoléculaires diminue. De cette façon y a une stabilisation des farines, qui subit une dégradation par voie thermique.

Tableau IV.11: Relevé des température T_d , T_{10} et T_{50} de la farine des noyaux de datte.

Echantillons	T_d (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)
Farine N.D. non modifiée	201,2	246	322
Farine N.D. modifiée par la soude	217	248	333,3
Farine N.D. modifiée par le D.M.D.M.S	219	260	336
Farine N.D. modifiée par S.D.M.D.M.S	230	276	339
Farine de N.D modifiée par le C.B.	218	256	332

IV.2.4 Composite PVC SR/charge de noyaux de datte

Les propriétés mécaniques offrent un aperçu sur l'adhésion entre la charge ou le renfort et la matrice, mais aussi un moyen de comparaison entre l'effet de la nature de la farine utilisée sur les propriétés des composites élaborés ainsi que l'efficacité des modifications.

Le procédé de calandrage, qui est une technique plasturgiste, bien adaptée au PVC, permet dans les mêmes conditions d'élaboration de faire une étude de l'effet du taux de farine sur les propriétés mécaniques (module de Young, allongement et contrainte à la rupture), ainsi que la possibilité de faire une comparaison entre les différents matériaux obtenus.

Le test d'absorption d'eau sert à apprécier aussi l'effet de la modification sur l'absorption d'eau, mais peut servir de base de comparaison sur la nature de la charge ou du renfort sur cette propriété.

Ce test a des conséquences sur le diagnostique de l'efficacité du traitement utilisé et l'utilisation des matériaux dans des milieux plus ou moins humide.

Enfin sur la base des testes mécaniques et du test d'absorption d'eau, on peut avoir une idée sur les différentes applications des matériaux ainsi que sur leurs durabilités.

IV.2.4.1 Analyse mécanique du composite PVC SR/ charge de noyaux de datte

IV.2.4.1.1 Module de Young

Les courbes sur la figure IV.29 montrent l'évolution du module de Young en fonction du taux de farine de noyaux de datte.

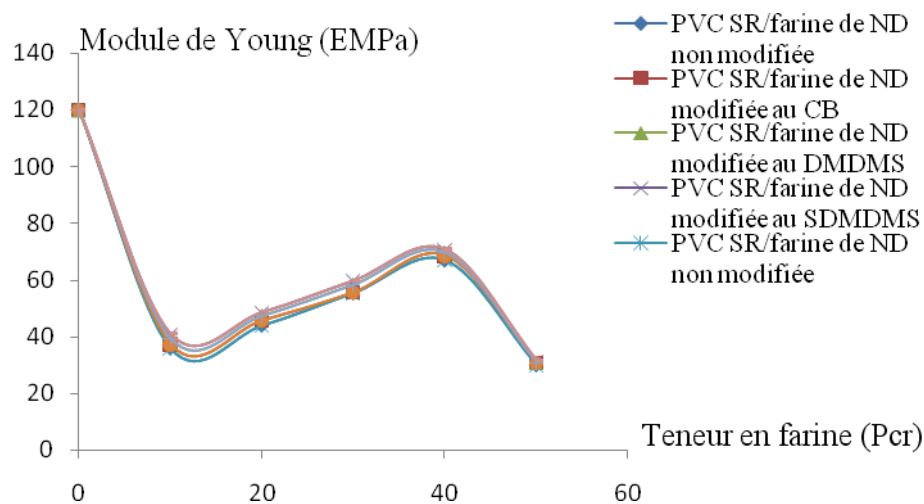


Figure IV.29 : Evolution du module de Young du composite PVC SR/farine de ND modifiée et celui à farine non modifiée en fonction de la teneur en farine.

On remarque de ses courbes, que pour le composite à farine non modifiée, une augmentation du module de Young en fonction de la teneur en farine. Toutefois, sans atteindre le module du PVC SR, et ceci est en conformité avec les résultats trouvés par d'autres auteurs [135, 153, 156,157].

L'élaboration d'un composite bois-polymère doit tenir compte de plusieurs paramètres tels que la compatibilité, la dispersion, le taux d'absorption d'eau, le dégazage et les défauts qui peuvent être induit par la fin des fibres ou des charges, etc. Ces paramètres précités et d'autres aussi, sont en direct relation avec les propriétés mécaniques et physiques du composite élaboré.

Dans le cas des composites PVC SR/ farine de ND, le module diminue de la formulation F_0 (PVC SR sans farine) jusqu'à la formulation F_{10} et augmente ensuite jusqu'à la F_{40} pour qu'il diminue encore. La rigidité apportée par la farine végétale, qui on rappelle est de nature lignocellosique, compense la diminution du taux de la matrice PVC SR qui est d'une certaine rigidité.

Si dans la première diminution, on peut attribuer ce fait au manque de farine, dans la seconde diminution, elle est due à la difficile dispersion de la farine, son orientation et à sa nature antagoniste avec le PVC SR, qui est moins polaire que les charges ou les fibres végétales d'une manière générale, et la farine du ND particulièrement [104, 157,158].

On note aussi de la figure V.29, que la modification apporte une légère amélioration du module relativement au composite PVC SR/farine non modifiée. Toutefois, aussi petite soit l'amélioration, la farine modifiée avec le SDMDMS donne de meilleurs résultats.

Effectivement, on enregistre une augmentation du module du Young des formulations à farine modifiée comparativement aux formulations à farine non modifiée, tel que rapporté dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Comparaison du module de Young entre les formulations à farine de ND modifiée par rapport celles à farine non modifiée.

PVC SR/farine de ND modifiée ou non	Formulations				
	F₁₀	F₂₀	F₃₀	F₄₀	F₅₀
PVC SR/farine de ND modifiée au CB	4,5	4	3,63	2.50	3,3
PVC SR/farine de ND modifiée au DMDMS	10	8	5,49	4.2	3,3
PVC SR/farine de ND modifiée au SDMDMS	13	10	7,56	5,52	4,73

La modification chimique avec le chlorure de benzoyle, qui améliore légèrement le module de Young, laisse supposer que la compatibilité fibre/matrice est aussi améliorée comme l'ont montré certains auteurs [101,116]. Le traitement au chlorure produit aussi une certaine plastification, ce qui suppose que la rigidité du composite est inférieur aux autres modifications, chose vérifiée par les résultats trouvés [101,159].

La modification par le DMDMS, engendre une augmentation du module de Young supérieur à l'augmentation induite par le CB. Ceci est peut être dû à la plastification engendrée par le CB et l'amélioration de la compatibilité farine/matrice que certains auteurs attribuent aux interactions entre la lignine et les groupes alkyles du silane greffé sur la farine avec le PVC [157,160].

Enfin , la modification de la farine modifiée par le SDMDMS, améliore plus que tous les autres modifications le module de Young. Pour les mêmes raisons avancées pour la modification au DMDMS, la compatibilité est améliorée entre la farine modifiée et le PVC.

Ajouté au fait que la farine a subit un prétraitement à la soude, la porosité a augmenté ainsi que le taux de lignine, ce qui favorise les enchevêtrements moléculaires ainsi que les interactions entre la lignine de la farine des noyaux de datte et la matrice PVC SR.

IV.2.4.1.2 Contrainte et allongement à la rupture

Les courbes sur les figures IV.30 et IV.31, donnent l'évolution de l'allongement et de la contrainte à la rupture en fonction du taux de farine.

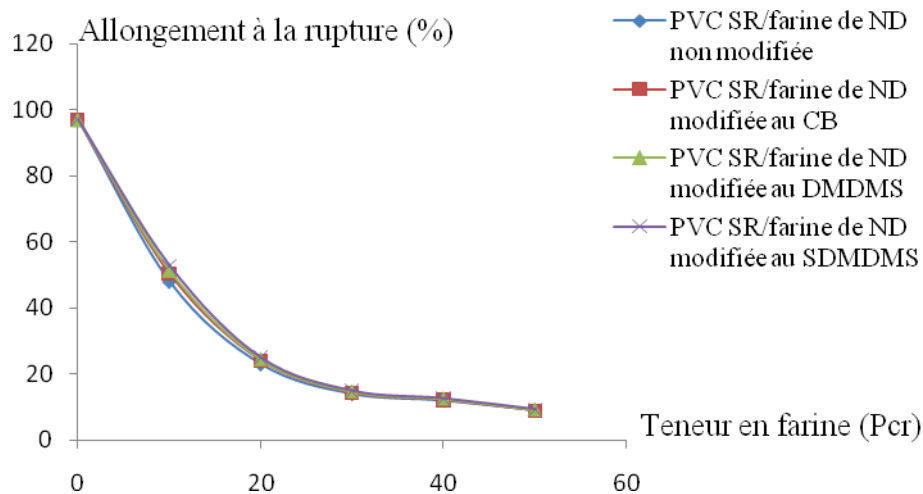


Figure IV.30 : Evolution de l'allongement à la rupture du composite PVC SR/charge de ND modifiée et non en fonction du taux de charge.

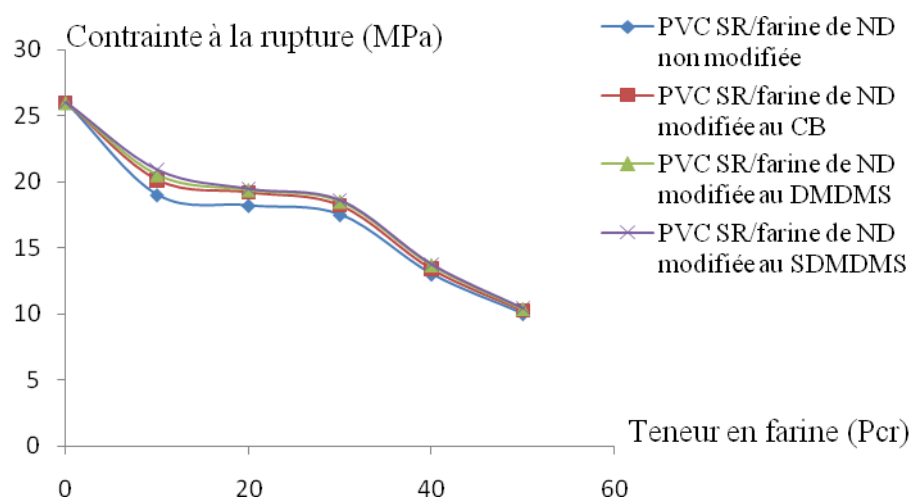


Figure IV.31 : Evolution de la contrainte à la rupture du composite PVC SR/charge de ND modifiée et non en fonction du taux de charge.

On remarque que l'allongement et la contrainte diminuent en fonction de la teneur en farine, quelle soit non modifiée ou modifiée. Toutefois, l'allongement reste amélioré pour les formulations avec la charge modifiée.

Pour les composites à charge non modifiée, la diminution de l'allongement et de la contrainte relativement à la matrice démontre la relative mauvaise adhésion inter-faciale [157, 158, 161, 162].

Comme déjà signalé par d'autres auteurs, la lignine joue un rôle d'agent de couplage entre le PVC et les fibres ou charges végétales [99,163]. Les extractibles étant enlevés de notre farine, le taux de lignine s'est vu peut être augmenté dans les noyaux de dattes.

L'interaction entre la lignine et le PVC améliore relativement l'adhésion, et facilite aussi relativement le transfert de contraintes entre la charge et la matrice [99].

Toutefois, la diminution de l'allongement et de la contrainte relativement à la matrice, démontre la mauvaise adhésion inter-faciale [157, 161-166]. La rigidité apportée par la charge et qui compense le déficit en matrice PVC a un effet négatif sur l'allongement et la contrainte à la rupture, donc sur la résistance du composite à la sollicitation en traction. Ce qui implique aussi qu'un mauvais transfert de contrainte a lieu entre la charge et la matrice, ce qui provoque une diminution des deux propriétés mécaniques.

Bien que la diminution en fonction de la teneur de charges modifiées soit aussi observée pour les différentes formulations (F₁₀, F₂₀, F₃₀, F₄₀, F₅₀), la charge modifiée apporte une amélioration comparativement à la charge non modifiée.

En effet, on observe des augmentations de l'allongement et de la contrainte à la rupture par apport aux composites à farine non modifiée, tel que rapporté sur le tableau IV.13.

Tableau IV.13 : Comparaison de l'allongement et contrainte à la rupture (en %) des formulations à farine modifiée par rapport à celles à farine non modifiée.

PVC SR/ charge de ND modifiée	Comparaison en % de l'allongement à la rupture des formulations à farine modifiée par apport à celles à farine non modifiée					Comparaison en % de la rupture à la rupture des formulations à farine modifiée par apport à celles à farine non modifiée				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
CB	5,1	5	3	2	0	6	5,5	4	3	2,5
DMDMS	7	6,4	5,2	4,3	2	8	6,48	5,7	5,23	3,5
SDMDMS	10	8,4	6,6	5,1	4	10	6,9	6,3	5,9	4,5

La modification avec le chlorure améliore légèrement l'allongement et la contrainte à la rupture, suivie de la modification avec le DMDMS et enfin la modification avec SDMDMS offre de meilleurs résultats.

On peut attribuer ce fait, à l'amélioration de la compatibilité et du transfert de contrainte entre la charge et la matrice.

Dans le cas du CB, cette amélioration est peut être due aux interactions entre la lignine et la matrice PVC, et à l'augmentation du caractère hydrophobe de charge par suite de la modification, chose qu'on peut montrer par le teste d'absorption d'eau. Aussi du fait de la plastification supposée de l'interface, il est normal de trouver une contrainte relativement faible aux autres traitements, alors que pour l'allongement, on peut supposer que sa valeur

relativement faible aux autres modifications est synonyme de l'efficacité des autres modifications.

Pour la modification au DMDMS, on note qu'elle engendre des résultats meilleurs que le CB et inférieurs au SDMDMS. Comme déjà mentionné, des interactions peuvent avoir lieu entre les groupes alkyles du silane, probablement greffé à la charge végétale, et le PVC.

Aussi, le prétraitement avec la soude dans la modification au SDMDMS peut engendrer de la porosité sur la surface des charges, il s'ensuit que des enchevêtrements moléculaires et la compatibilité induite par la porosité et la modification améliorent l'interface charge /matrice et le transfert de contrainte.

Ainsi, les composites à charges modifiés par le DMDMS et le SDMDMS sont plus résistants que le composite à charge modifiée par le CB.

IV.2.4.2 Test d'absorption d'eau des composites PVC SR/charge de noyaux de datte

Les courbes sur la figure IV.32, montrent les résultats du test d'absorption d'eau sur les PVC SR/farine non modifiée et modifiée.

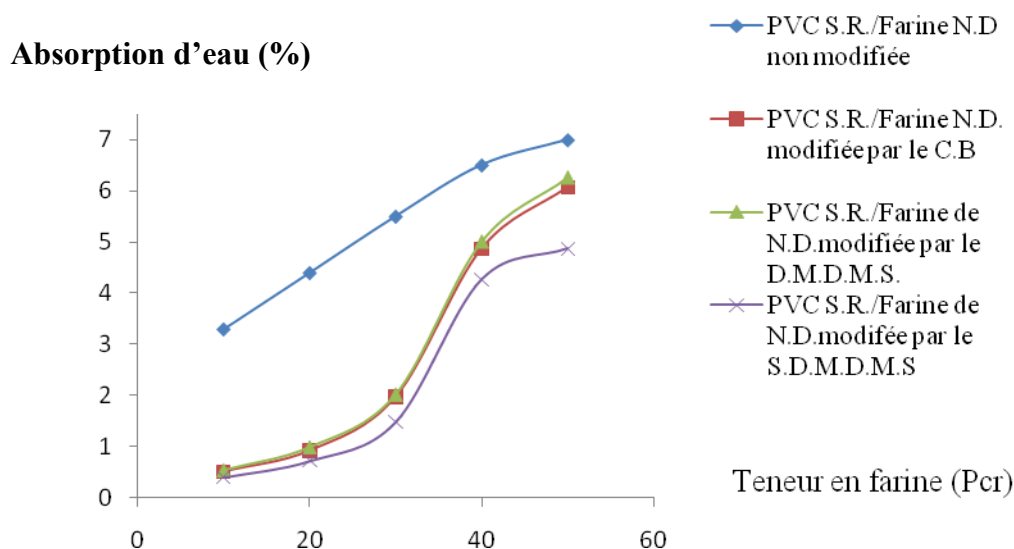


Figure IV.32 : Evolution de l'absorption d'eau du composite PVC SR/Charge de ND non modifié et modifiée en fonction de la teneur en charge.

On remarque une augmentation du taux d'absorption d'eau en fonction de la teneur en charge végétale qu'elle soit modifiée ou non.

Dans le cas de la charge non modifiée, ce résultat est lié au caractère hydrophile de la charge, qui renferme dans sa constitution des groupes polaires capables d'interactions physiques avec l'eau, ainsi qu'une constitution poreuse qui peut être à l'origine de phénomènes de capillarité. Donc, il est clair que l'augmentation de la quantité de charge dans la matrice, ne peut conduire qu'à une augmentation de l'absorption d'eau.

Dans le cas de la charge modifiée, on remarque une diminution de l'absorption d'eau relativement à la charge non modifiée. Il est évident que la réduction de l'absorption est due à la diminution du caractère hydrophile à cause de la modification chimique engendrée par les différentes modifications.

En effet, le remplacement des hydroxyles de la charge de ND par des groupements hydrophobes engendre des interactions de moindre importance avec l'eau, ce qui diminue le caractère hydrophile de la charge végétale et par conséquent des composites.

Néanmoins, la modification au CB et celle au DMDMS présentent la même allure et leurs résultats sont presque identiques. Pour preuve, on remarque que de la formulation F₁₀ à F₃₀, l'absorption est quasiment la même, alors que le décalage entre les deux modifications commence à partir de la formulation F₃₀.

On peut attribuer ce fait, à la réduction du caractère hydrophile de la charge modifiée avec le CB. Ceci contribue à la réduction des défauts des composites et des vides entre la charge et la matrice, et par conséquent réduit les phénomènes de capillarité.

La modification au SDMDMS se distingue des autres par la réduction du caractère hydrophile de la charge modifiée que nous avons signalée, chose qu'on peut relier au fait que le prétraitement sodique est un choix judicieux pour faciliter la modification ultérieure du ND. Ce qui a comme conséquence un greffage amélioré du silane sur la charge végétale, résultat que nous avons pu apprécier grâce à l'IRTF, et une amélioration de la compatibilité charge /matrice.

L'amélioration de la compatibilité relativement aux autres traitements engendre un meilleur contact entre la matrice et la charge, due à la diminution de l'hydrophylie de la charge et aux enchevêtrements moléculaires, que nous avons signalés lors de l'analyse des propriétés mécaniques. Ce qui a comme conséquence directe, la réduction de l'absorption des composites et la diminution des vides pouvant engendrer des phénomènes de capillarité.

Aussi, on remarque qu'à partir de la formulation F₃₀, un écart entre les composites à charge modifiée par le CB et le DMDMS et les formulations à charge modifiée par le SDMDMS. En effet, la formulation par exemple F₃₀ modifiée au CB affiche une absorption de 1,98 %, alors que celle à charge modifiée par le DMDMS 2,02 %, enfin 1,48 % pour le composite à charge modifiée par le SDMDMS.

Il est évident qu'à très forte charge, le SDMDMS donne de meilleurs résultats, chose qu'on peut relier à la concurrence entre les interactions charge/matrice et charge/charge. Ces dernières peuvent effectivement être plus prépondérantes à forte teneur en charge dans le composite à charge modifiée au CB comparativement à celui à charge modifiée au SDMDMS.

La dispersion différente de la charge dans la matrice dans les conditions d'élaboration, contribue aussi à l'agglomération des charges et à l'augmentation de l'adsorption.

Enfin, des résultats de l'absorption d'eau, on peut classer l'effet de la modification sur les composites par ordre croissant suivant :

$$\text{DMDMS} < \text{CB} < \text{SDMDMS}.$$

IV.2.5 Composites PVC P/charge de noyaux de datte

Dans cette partie, on a utilisé des composites à base de déchet de PVC plastifié (PVC P) et de la farine du grignon d'olive.

L'élaboration des différentes formulations du composite PVC/charge des noyaux de datte est basée sur le procédé de calandrage. Les films obtenus sont aussi caractérisés mécaniquement et par le test d'absorption d'eau.

L'adhésion entre la charge ou le renfort et la matrice est appréciée par des tests mécaniques. Ce qui permet d'avoir une idée sur l'efficacité des différents traitements et de distinguer la qualité de chargement ou de renforcement du grignon d'olive. Enfin, on peut connaître le rôle du plastifiant sur les composites.

Le choix du test d'absorption d'eau est basé sur le fait qu'il permet d'avoir une idée sur la réussite et l'efficacité de la modification, mais aussi sur l'effet de l'incorporation du plastifiant, et l'utilisation des matériaux dans des milieux plus ou moins humides.

De même que pour les composites PVC SR/charge du GO, on peut avoir une idée sur les différentes applications des matériaux ainsi que sur leurs durabilités.

IV.2.5.1 Analyse mécanique des composites PVC P/ charge de noyaux de datte

Le Module de Young (E), ainsi que l'allongement et la contrainte à la rupture seront abordés.

La rigidité des matériaux élaborés appréciée par le module de Young, permet d'avoir non seulement une idée sur l'effet de l'incorporation de la charge dans le PVC P, mais aussi l'effet de la modification sur le module. Cela va permettre d'avoir une base de comparaison entre les différentes farines (charges) végétales utilisées.

L'incorporation du plastifiant, qui permet de faciliter la mobilité des chaînes du PVC, fait diminuer le module de Young, alors que la charge végétale le fait à priori augmenter. Ces deux effets se concurrencent comme déjà signalé, et serait étudié pour le PVC P/ND.

L'interface fibre-matrice joue un rôle critique pour que chaque élément constituant le composite contribue à la propriété finale du matériau [155]. L'amélioration de cette interface conduit à un meilleur transfert de contrainte, donc à un meilleur allongement et contrainte à la rupture.

Non seulement, les deux propriétés précitées permettent de comprendre l'effet de la charge et d'apprécier l'effet de la modification sur l'interface charge/matrice, mais aussi de déduire d'autre facteurs pouvant influencer les propriétés des composites [153-155].

L'introduction du DOP dans le système matrice /fibre ou charge végétale aurait des conséquences sur les composites, donc il serait judicieux d'apprécier son effet sur l'allongement et la contrainte à la rupture.

Enfin, tous les résultats trouvés serviront pour le chapitre comparaison et vont permettre de sélectionner la charge végétale, qui à postériori donne des résultats meilleurs dans les conditions d'élaboration des composites.

Dans ce qui suit, on va s'intéresser aux composites à base de matrice PVC P et de la farine des noyaux de datte.

IV.2.5.1.1 Module de Young

Les courbes sur figure IV.33 montrent l'évolution du module de Young en fonction du taux de farine de noyaux de datte.

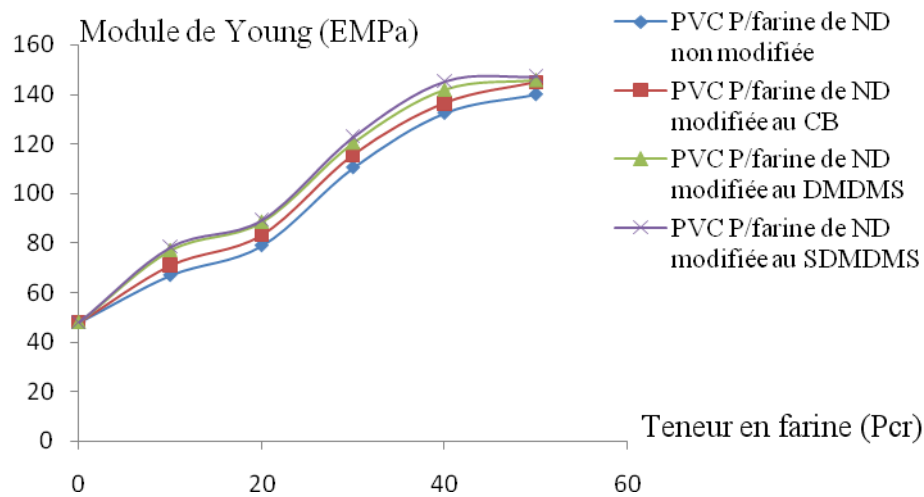


Figure IV.33 : Evolution du module de Young du composite PVC P/farine de ND modifiée ou non en fonction de la teneur en farine.

On observe une augmentation du module, relativement au PVC P, en fonction de la teneur en farine, chose qu'on trouve dans la littérature [164]. Aussi, on remarque que la même allure est conservée pour toutes les formulations.

Dans le tableau IV.14, on donne les différentes augmentations en % liées à l'introduction de la farine non modifiée et modifiée dans le PVC P.

Tableau IV.14 : Comparaison du module de Young des formulations à farine modifiée et à farine non modifiée par rapport au PVC P.

PVC P/charge de ND modifiée ou non	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
PVC P/farine de ND non modifiée	39,6	64,6	130	176	191,6
PVC P/farine de ND modifiée au CB	50	73,6	141	184,3	201,8
PVC P/farine de ND modifiée au DMDMS	60,5	83,3	150	196	203
PVC P/farine de ND modifiée au SDMDMS	63,3	86,6	156	202,6	206,5

Il est clair du tableau précédant que la farine de noyaux de datte modifiée ou non apporte de la rigidité, toutefois une amélioration est enregistrée pour les farines modifiée comparativement au non modifiée.

On note que de la formulation F₁₀ jusqu'à F₄₀, l'augmentation est presque linéaire, toutefois l'évolution subit un ralentissement vers les formulations F₄₀ et F₅₀ (formation d'un palier entre F₄₀ et F₅₀).

Effectivement, le PVC P a un module de 48 Méga Pascal (MPa), alors que les formulations F₁₀, c'est-à-dire celle ayant une charge de 10 partie par résine en farine non

modifiée, modifiée par le CB, modifiée par le DMDMS et SDMDMS, admettent des modules de 67 MPa, 71,02MPa, 77,05 MPa, et 78,39 MPa respectivement .

Pour ce qui est des formulations F_{40} et F_{50} , suivant le même ordre de présentation que le paragraphe précédent, les modules sont pour la F_{40} : 132,5 MPa, 136,48 MPa, 142, 11 MPa et 145,25 MPa, alors que la F_{50} les modules sont : 140 MPa, 144,9 MPa, 145,5 MPa et 147,15 MPa.

Dans le cas des différentes formulations du composite à farine non modifiée, le contact PVC P et la farine est assuré par des interactions donneur-accepteur de proton entre le PVC et la lignine de la farine végétale, c'est-à-dire entre le H en α du PVC et les groupes polaires de la lignine [105].

Ajouté à cela, la porosité de la farine peut aussi conduire à des enchevêtrements moléculaires, ce qui favorise la rigidité des composites.

Aussi, du fait que le PVC contient un plastifiant avec une teneur de 30 pcr de DOP, la mobilité des chaînes du PVC est facilitée. Aussi la mobilité de la farine est facilitée dans la matrice plastifiée, ce qui facilite sa dispersion, et conduit à une augmentation quasi-linéaire du module de Young ou de traction en fonction de la charge végétale.

Néanmoins, pour les formulations F_{50} la stagnation de l'évolution qui se produit, peut être attribuée à la difficile dispersion de farine, lorsque les composites sont trop chargés.

Les valeurs élevées du taux de farine conduisent à des défauts et une agglomération de la matière végétale. Rappelons que des interactions existent entre les constituants des charges ou fibres végétales d'une manière générale, et que ces interactions peuvent dominer et engendrer des agglomérations.

Pour ce qui est des différentes formulations du composite à farine modifiée, l'effet de la nature inhérente de la farine et l'amélioration de la compatibilité se traduisent par une amélioration de l'interface entre la farine et le PVC.

La modification réduit l'antagonisme de la polarité entre le polymère et la farine de noyaux de datte, favorise les interactions farine/matrice, l'orientation ainsi que la dispersion [104, 157,158].

De plus la facilité relative des farines à se disperser dans la matrice, à cause de la facile mobilité du PVC et des farines est aussi un facteur de l'amélioration du module.

La comparaison entre les différentes modifications, nous permet de dire que la modification chimique avec le chlorure de benzoyle, produit une plastification, d'où les modules inférieurs aux autres traitements [101,159].

La modification par le DMDMS, engendre une amélioration du module de Young par rapport aux composites à farine non modifiée ainsi que par rapport aux composites à farine modifiée par le CB. Ce résultat est peut être dû selon certains auteurs aux interactions entre la lignine et les groupes alkyles du silane gréffé sur les farines avec le PVC [157,160].

Enfin, la modification de la farine modifiée par le SDMDMS, améliore plus que toutes les autres modifications le module de Young. Pour les mêmes raisons avancées pour la modification au DMDMS, la compatibilité est améliorée entre la farine modifiée et le PVC.

Ajouté au fait que la farine a subi un prétraitement à la soude, la porosité a augmenté ainsi que le taux de lignine, ce qui favorise les interactions entre la farine de noyaux de datte et la matrice PVC.

IV.2.5.1.2 Contrainte et allongement à la rupture

Les courbes sur les figures IV.34 représentent l'allongement des composites en fonction de la teneur de la charge (farine).

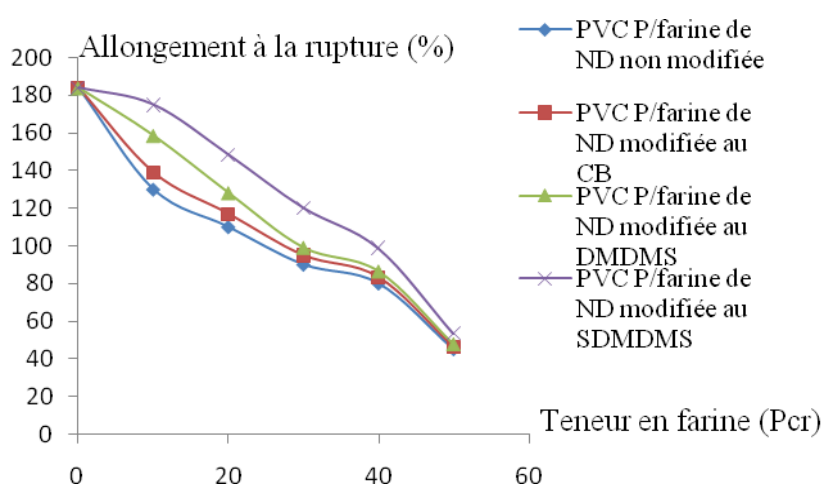


Figure IV.34 : Evolution de l'allongement à la rupture du composite PVC P/charge de ND non modifiée et modifiée en fonction de la teneur de la charge.

Les formulations F_{10} enregistrent une diminution de l'allongement à la rupture relativement à la matrice PVC P. En effet, les diminutions de l'allongement du composite à farine non modifiée, et modifiée (avec le CB, le DMDMS et le SDMDMS) sont respectivement : 29,34 %, 24,44%, 13,8% et de 4,9 %. Il est clair que la modification pour les formulations F_{10} améliore l'allongement à la rupture par rapport aux formulations chargées à 10 pcr en farine non modifiée.

Pour mieux apprécier l'effet de la modification sur l'allongement à la rupture, le tableau IV.15 offre une comparaison entre les composites à farine modifiée et les composites à farine non modifiée.

Tableau IV.15 : Comparaison de l'allongement à la rupture des formulations à farine modifiée comparativement à celles à farine non modifiée.

PVCP/charge du ND modifiée	Formulations				
	F_{10}	F_{20}	F_{30}	F_{40}	F_{50}
CB	7	6,5	5,7	4,5	3,7
DMDMS	22	16,5	10	8	4,8
SDMDMS	34,6	35,01	33,6	23,46	18,9

On remarque du tableau précédant, une augmentation de l'allongement des différentes formulations du composite à farine modifiée par apport à celles du composite à farine non modifiée. Toutefois, la modification avec le SDMDMS offre de meilleurs résultats.

Aussi, une diminution de l'allongement est drastique à partir de F_{40} , que le composite soit à farine modifiée ou non.

Pour ce qui est de la contrainte à la rupture, la figure IV.35 donne l'évolution de cette propriété du composite PVC P/charge de ND non modifiée et modifiée en fonction de la teneur de la charge.

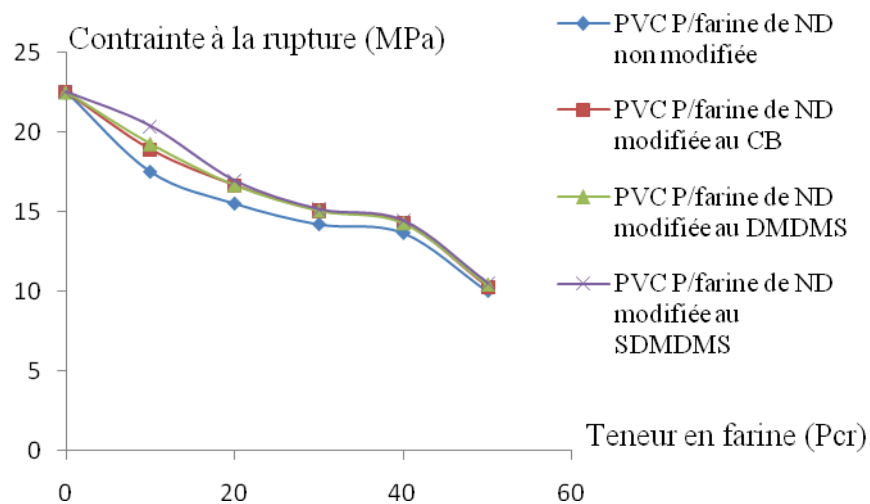


Figure IV.35 : Evolution de la contrainte à la rupture du composite PVC P/charge de ND non modifiée et modifiée en fonction de la teneur de la charge.

On remarque une diminution de la contrainte pour les différentes formulations du composite PVC P/charge de ND modifiée ou non en fonction de la teneur de la charge.

Pour preuve, si on compare les formulations F_{10} , par apport PVC P, on remarque que pour la formulation à farine non modifiée que de la contrainte est inférieur de 22,22 % le, de 16 % pour celle contenant de la farine modifiée avec le CB, de 14 % pour celle à farine modifiée avec le DMDMS et enfin de 9,5 % pour la formulation à farine modifiée par le SDMDMS.

Il est donc clair que la modification agit positivement sur le composite PVC P/charge de ND, chose qu'on peut mieux apprécier sur le tableau IV.16.

Tableau IV.16 : Comparaison de la contrainte à la rupture en % des formulations à farine modifiée comparativement à celles à farine non modifiée.

PVCP/charge du ND modifiée	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
CB	8	7,48	6,2	4,68	3
DMDMS	10	7,56	6,05	4,53	4,1
SDMDMS	16,34	9,22	6,5	5,56	5

Les résultats de la modification au CB pour les formulations F₃₀ et F₄₀ sont supérieurs à ceux de la modification au DMDMS, alors que pour les formulations F₁₀ et F₅₀ on retrouve l'ordre de classement, remarqué dans ce travail, de l'effet de la modification sur les propriétés mécaniques, c'est-à-dire CB < DMDMS < SDMDMS.

La modification au SDMDMS, quelque soit la formulation comparée, contribue plus efficacement que toutes les autres modifications.

Les deux propriétés étudiées (allongement et contrainte à la rupture) diminuent donc en fonction de la teneur de la charge (le mot charge peut être utilisé à présent) qu'elle soit modifiée ou non. Résultat que certains auteurs attribuent à une relative mauvaise adhésion [157, 158, 161, 162], toutefois pour les taux élevés en charge (F₄₀, F₅₀), la mauvaise dispersion conduit aussi à la détérioration de l'allongement et de la contrainte à la rupture.

Il faut savoir que malgré l'existence d'interactions entre la charge non modifiée et la matrice PVC et la qualité d'agent de couplage naturelle de la lignine dans le système PVC / charge végétale [99,163] le caractère hydrophile de la charge de noyau de datte est à l'origine de défaut, ainsi que la mauvaise adhésion et dispersion.

Pour ce qui est de la charge modifiée, la modification apporte de l'hydrophobie à la charge végétale et par conséquent de la compatibilité et une meilleur interface matrice /charge. Ceci favorisera le transfert de contrainte, chose qui se répercute sur nos résultats.

Néanmoins, il s'agit d'une analyse comparative à la charge non modifiée, car même dans le cas des composites à charge modifiée, l'allongement et la contrainte diminuent en fonction du taux de charge, c'est pour cette raison que l'amélioration est relative.

Les résultats de la modification au SDMDMS (prétraitement à la soude suivi du traitement au DMDMS) montre la justesse d'utiliser la soude comme prétraitement. En effet, la soude engendre plus de porosité, ce qui renforce les phénomènes d'enchevêtrements moléculaires de la matrice sur la charge végétale.

Aussi, le prétraitement alcalin permet de libérer des sites pour une ultérieure réaction de greffage, les phénomènes d'adsorption et de capillarité étant renforcé par la porosité créée.

Enfin, la cellulose peut aussi réagir avec le silane choisit, du moment que le traitement alcalin la transforme en une forme plus accessible aux réactifs.

C'est pour les différentes raisons précitées que l'amélioration de l'interface est liée à la compatibilité, relativement améliorée dans le cas du SDMDMS et du DMDMS (quoique de moindre importance que le SDMDMS), et qui est probablement due aux interactions entre la lignine et les groupes alkyles du silane greffé sur la farine avec le PVC [157,159].

Pour ce qui est du CB, aussi faible soit l'amélioration de l'interface du fait de la modification, il y a réduction du caractère hydrophile de la charge et par conséquent un rapprochement entre la charge et la matrice PVC P peut être envisageable. Toutefois, la plastification que certains auteurs attribuent à la modification au CB peut être à l'origine des faibles propriétés mécaniques par apport aux autres modifications [101,159].

IV.2.5.2 Test d'absorption d'eau du composite PVC P/charge de noyaux de datte

Les courbes sur la figure IV.36 montrent les résultats du test d'absorption d'eau du composite à matrice PVC P et à charge non modifiée et modifiée.

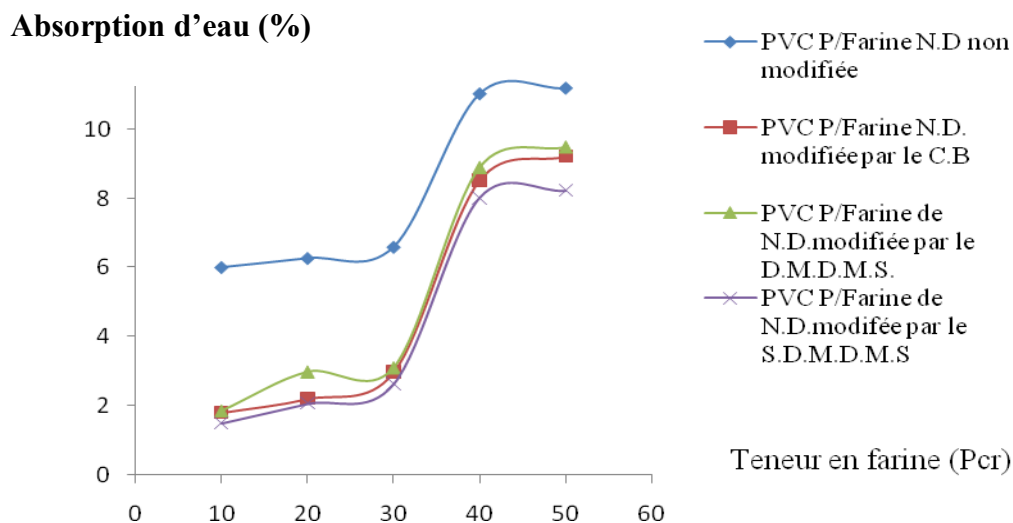


Figure IV.36 : Evolution de l'absorption d'eau des différentes formulations du composite PVC P/charge de ND modifiée ou non en fonction de la teneur en charge.

De même que pour le GO, on remarque toujours une augmentation du taux d'absorption d'eau en fonction du taux de la charge végétale qu'elle soit modifiée ou non. Néanmoins, les valeurs enregistrées sont supérieures aux différentes formulations à matrice PVC rigide.

Dans le cas de la charge non modifiée, ce résultat est lié au caractère hydrophile de la charge, qui renferme dans sa constitution des groupes polaires capables d'interactions physiques avec l'eau, ainsi qu'une constitution poreuse qui peut être à l'origine de phénomènes de capillarité. Toutefois, comme le PVC dans cette section est plastifié, des vides existent entre les molécules du PVC qui sont plus mobiles que le PVC SR, ce qui favorise les phénomènes de capillarité et par conséquent l'absorption d'eau.

En effet, si on prend les différentes absorptions enregistrées, on remarque des histogrammes de la figure IV.37, que les différentes formulations de PVC P/charge de ND non modifiées (ND NM) ont des taux d'absorption d'eau supérieurs à celles du PVC SR/charge de ND non modifiées.

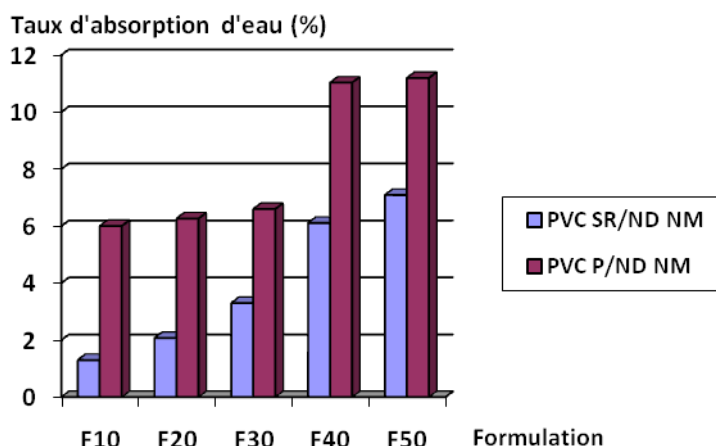


Figure IV.37 : Comparaison entre les différentes formulations du composite PVC SR/charge de ND non modifiée et celles du composite PVC P/charge de ND non modifiée

Dans le cas de la charge modifiée, on remarque une diminution de l'absorption d'eau relativement à la charge non modifiée. Fait qu'on peut attribuer à la réduction du caractère hydrophile engendré par les différentes modifications.

Comme la modification procède par le remplacement des hydroxyles de la charge de ND par des groupements hydrophobes, le caractère hydrophile de la charge diminue et par conséquent celui des composites.

On remarque aussi de la figure IV.36, que la modification au CB est meilleure que celle au DMDMS dans les composites à matrice plastifiée, phénomène due à l'hydrophobie apportée par le greffage du chlorure de benzoyle sur la charge végétale.

Aussi la compatibilité améliorée conduit à une relative bonne interface charge /matrice, ce qui réduit les vides et les phénomènes de capillarité comme on l'a signalé.

La modification au SDMDMS réduit nettement le caractère hydrophile de la charge modifiée, et comme déjà, on peut relier ce fait au choix du prétraitement sodique, qui facilite la modification ultérieure du ND. Ceci a pour conséquence un greffage amélioré du silane sur la charge végétale, résultat mis en évidence par l'IRTF, et une amélioration de la compatibilité charge /matrice.

Effectivement, on remarque l'écart entre les différentes formulations avec une charge modifiée au SDMSMS avec les autres formulations à charge modifiée par le CB et le DMDMS.

Néanmoins, l'écart semble prendre des valeurs plus importantes à partir de les formulations F₄₀, où on enregistre un taux d'absorption de 8,02% pour celle à charge modifiée par le SDMDMS, 8,9% pour celle avec une charge modifiée par le DMDMS et enfin 8,51% pour celle à chargé modifiée par le CB.

Pour les formulations F₅₀, on enregistre 8,232%, 9,49 % et 9,21 % selon l'ordre du précédant paragraphe, ce qui est dû au taux de charge relativement élevé, favorisant ainsi l'absorption d'eau.

A très forte teneur en charge, les interactions charge/charge se renforcent et peuvent conduire à la formation d'agglomérats, qui peuvent interagir physiquement avec l'eau, ce qui favorise le phénomène d'absorption. Ajouté à cela, des défauts tels que les vides sont favorisés à ces fortes teneurs, ce qui peut conduire à des phénomènes de capillarité.

Il est donc clair que le traitement réduit l'absorption et conforte l'idée qu'une modification ait bien lieu, principalement pour la modification au SDMDMS

Enfin, des résultats de l'absorption d'eau on peut classer l'effet de la modification sur les composites par le même ordre croissant que pour les composite à matrice PVC SR, c'est-à-dire :

$$\text{DMDMS} < \text{CB} < \text{SDMDMS}.$$

V.2.6 Conclusion

A l'issue de ce chapitre on peut conclure que :

1. L'analyse physico-chimique des noyaux de datte utilisés montre qu'ils ont un taux d'holocellulose et de lignine qui permet de les utiliser en tant que charge.
2. L'imagerie MEB montre que les noyaux de datte ont une constitution fibreuse et poreuse.
3. Le taux d'absorption d'eau de la charge de noyau de datte non modifiée est de 38%, dans les conditions du test. Alors que pour la charge de ND modifiée par le SDMDMS, CB et DMDMS, les différents taux d'absorption d'eau sont respectivement : de 20 %, 21 % et 25 %.

On attribue ces diminutions à l'hydrophobie apportée par les nouveaux groupements supposés greffés sur la charge.

4. L'IRTF de la charge modifiée ou non montre, pour la charge non modifiée, la présence de groupements caractéristiques des charges de nature lignocellulosiques. Le traitement au CB modifie la structure en faisant augmenter la bande aux alentours de 1728 cm^{-1} des carbonyles et en diminuant la bande aux alentours de 3450 cm^{-1} des hydroxyles, ce qui conforte l'idée de la réussite de benzylation.

Dans le cas des traitements au DMDMS et SDMDMS, on remarque la diminution de la bande des hydroxyles, plus prononcée dans le cas du SDMDMS, et une apparition d'une bande aux alentours de 1368 cm^{-1} pour la charge modifiée au DMDMS et aux alentours de 1372 cm^{-1} pour la charge modifiée au SDMDMS, caractéristiques du groupe C-Si-C. Ces deux observations entre autres laisse supposer que le greffage à bien eu lieu.

5. La stabilité thermique de la charge modifiée est nettement meilleure que la charge non modifiée, toutefois la modification au SDMDMS offre de meilleurs résultats. En effet, on enregistre des température T_d , T_{10} et T_{50} avec des valeurs respectives de $201,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $246\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $322\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le ND non modifiée, alors que pour la charge modifiée au SDMDMS on note des température de 230°C , 276°C et $339\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans le cas du CB, l'amélioration de la stabilité thermique est attribué à la diminution de la rencontre de radicaux à cause du greffage, alors que dans le SDMDMS et DMDMS, on attribue cette amélioration de la stabilité au manque de mouvement comparativement à la charge non modifiée, ce qui contribue au freinage de la dégradation.
6. Les matériaux composites élaborés par calandrage et ayant été étudiés mécaniquement pour connaître leurs modules de Young, allongement et contrainte à la rupture sont à base de déchet de PVC semi rigide (PVC SR) et de déchet de PVC plastifié (PVC P).

Dans le cas du PVC SR, les modules de Young de toutes les formulations restent inférieurs au module de la matrice PVC SR. Toutefois, la modification au SDMDMS donne les meilleurs résultats, qui par apport à la charge non modifiée améliore de 13%, 10%, 7,56%, 5,5% et 7,7 % et 4,7 % le module des formulation F_{10} , F_{20} , F_{30} , F_{40} , F_{50} respectivement.

Ce résultat est peut être due aux interactions entre la lignine et les groupes alkyles du silane greffé sur les farines avec avec le PVC . Aussi, la porosité induite par le prétraitement sodique peut être un paramètre de l'amélioration de la compatibilité. Ce paramètre peut engendrer des enchevêtrements moléculaires qui cause la diminution de la mobilité et l'augmentation la rigidité.

7. L'allongement et la contrainte diminuent en fonction de la teneur en farine non modifiée ou modifiée.

La diminution de l'allongement et de la contrainte relativement à la matrice, démontre la mauvaise adhésion inter-faciale. Ce qui implique aussi qu'un mauvais transfert de contrainte a lieu entre la charge et la matrice, ce qui provoque une diminution des deux propriétés mécaniques. Toutefois, une amélioration des deux propriétés est enregistrée comparativement aux composites à charge non modifiée, avec des résultats meilleurs pour le SDMDMS.

Dans le cas du CB, cette amélioration est peut être due aux interactions entre la lignine et la matrice PVC, et à l'augmentation du caractère hydrophobe de la charge par suite de la modification. Pour la modification au DMDMS et SDMDMS, des interactions peuvent avoir lieu entre les groupes alkyles du silane probablement greffé à la charge végétale et le PVC, et comme le prétraitement avec la soude dans la modification au SDMDMS peut engendrer de la porosité sur la surface des charges, il s'ensuit que les enchevêtrements et la compatibilité induite par la porosité et la modification améliore l'interface charge /matrice et le transfert de contrainte.

8. On remarque une augmentation du taux d'absorption d'eau en fonction de la teneur en charge végétale qu'elle soit modifiée ou non.

Dans le cas de la charge non modifiée , ce résultat est lié au caractère hydrophile de la charge, qui renferme dans sa constitution des groupes polaires capables d'interactions physiques avec l'eau, ainsi qu'une constitution poreuse qui peut être à l'origine de phénomènes de capillarité. Donc, il est clair que l'augmentation de la quantité de charge dans la matrice , ne peut conduire qu'à une augrmenation de l'absorption d'eau.

Dans le cas de la charge modifiée, on remarque une diminution de l'absorption d'eau relativement à la charge non modifiée. Il est évident que la réduction de l'absorption

est due à la diminution du caractère hydrophile à cause de la modification chimique engendré par les différents traitements.

La modification au SDMDMS se distingue des autres par la réduction du caractère hydrophile de la charge modifiée que nous avons signalée, chose que nous pouvons relier au fait que le prétraitement sodique est un choix judicieux pour faciliter la modification ultérieure du ND. Ce qui a comme conséquence, un greffage amélioré du silane sur la charge végétale, résultat que nous avons pu apprécier grâce à l'IRTF, et une amélioration de la compatibilité charge /matrice.

Néanmoins, l'écart entre les différentes modifications semble prendre des valeurs plus importantes à partir d'un taux de 40 pcr de la charge modifiée, où on enregistre un taux d'absorption de 8,02% pour la formulation à charge modifiée par le SDMDMS, 8,9% pour celle avec une charge modifiée par le DMDMS et enfin 8,51% pour celle à charge modifiée par le CB.

Le classement selon le test d'absorption d'eau montrent que nous pouvons classer l'effet de la modification sur les composite par ordre croissant suivant :

$$\text{DMDMS} < \text{CB} < \text{SDMDMS}.$$

9. Pour ce qui est du PVC P/charge de ND, on observe une augmentation du module, relativement au PVC P, en fonction de la teneur en farine.

Dans le cas du composite à farine non modifiée, le contact PVC P et la charge étant assuré par des interactions donneur-accepteur de proton entre le PVC et la lignine de la charge, c'est-à-dire entre le H en α du PVC et les groupes polaires de la lignine. Ajouté à cela, la porosité de la charge peut aussi conduire à des enchevêtrements moléculaires, ce qui favorise la rigidité du composite.

Aussi, du fait que le PVC contient un plastifiant avec une teneur de 30 pcr de DOP, la mobilité des chaînes du PVC est facilitée, ainsi que celle de la charge dans le PVC plastifié. Ceci facilite sa dispersion, et conduit à une augmentation quasi-linéaire du module de Young en fonction du taux de charge.

Dans le cas du composite à farine modifiée, l'effet de la nature inhérente de la charge et l'amélioration de la compatibilité se traduisent par une amélioration de l'interface

entre la charge et le PVC, de la dispersion et probablement de l'orientation de la charge.

De plus la facilité relative de la charge à se disperser dans la matrice, à cause de la facile mobilité du PVC et des farines est aussi un facteur de l'amélioration du module.

La comparaison entre les différentes modifications, nous permet de dire que la modification chimique avec le chlorure de benzoyle, produit une plastification, d'où les modules inférieurs par rapport à ceux induits par les autres modifications.

La comparaison des composites à charges modifiée par le DMDMS par rapport aux composites à farine non modifiée et aux composites à farine modifiée par le CB, montre que DMDMS engendre une amélioration du module de Young. Ceci peut être attribué aux interactions entre lignine et les groupes alkyles du silane greffé sur les farines avec le PVC.

Enfin, la modification de la farine modifiée par le SDMDMS, améliore plus que toutes les autres modifications le module de Young. Pour les mêmes raisons avancées pour la modification au DMDMS, la compatibilité est améliorée entre la farine modifiée et le PVC. Ajouté au fait que la farine a subi un prétraitement à la soude, la porosité a augmenté ainsi que le taux de lignine, ce qui favorise les interactions entre la charge de noyaux de datte et la matrice PVC.

10. L'allongement et la contrainte à la rupture diminuent en fonction de la teneur en charge.

En effet, les formulations F₁₀ enregistrent une diminution de l'allongement à la rupture relativement à la matrice PVC P. Les diminutions de l'allongement de ses formulations montrent que pour la charge non modifiée (NM), et modifiée (avec le CB, le DMDMS et le SDMDMS) sont respectivement de 29,34 %, 24,44%, 13,8% et de 4,9 %. Donc, il est clair que la modification pour les formulations F₁₀ améliore l'allongement à la rupture par rapport à la formulation à charge non modifiée.

Aussi, une diminution de l'allongement est drastique à partir de 40 pcr de la charge, quelle soit à modifiée ou non.

Pour ce qui est de la contrainte à la rupture, on remarque une diminution de cette propriété en fonction de la teneur de la charge. La comparaison dans le même ordre

des différents composites des formulations F₁₀, montre une réduction par rapport au PVC P de la contrainte de 22,22 % pour la formulation à farine non modifiée, de 16 % pour celle contenant de la farine modifiée avec le CB, de 14 % pour celle à farine modifiée avec le DMDMS et enfin de 9,5 % pour la formulation à farine modifiée par le SDMDMS.

Les résultats de la modification au CB pour les formulations F₃₀ et F₄₀ sont supérieurs à ceux de la modification au DMDMS, alors que pour les formulations F₁₀ et F₅₀ on retrouve l'ordre de classement de l'effet de la modification sur les propriétés mécanique remarqué dans ce travail, c'est-à-dire CB < DMDMS < SDMDMS. La modification au SDMDMS contribue plus efficacement que toutes les autres modifications.

Pour les composites à charge non modifiée, malgré l'existence d'interactions entre la charge non modifiée et la matrice PVC et la qualité d'agent de couplage naturelle de la lignine dans le système PVC / charge végétale le caractère hydrophile de la charge de noyau de datte est à l'origine de défaut, de mauvaise adhésion et dispersion.

L'amélioration de l'interface liée à la compatibilité relativement améliorée dans le cas du SDMDMS et du DMDMS (quoique de moindre importance que le SDMDMS) est due à la lignine et les groupes alkyles du silane greffé sur les farines, établissent des interactions avec le PVC.

Pour ce qui est du CB, aussi faible soit l'amélioration de l'interface du fait de la modification, il y a réduction du caractère hydrophile des charges et par conséquent un rapprochement entre la charge et la matrice PVC P peut être envisageable. Toutefois la plastification que certains auteurs attribuent au traitement au CB peut être à l'origine des faibles propriétés mécaniques

Les résultats de la modification au SDMDMS (prétraitement à la soude suivi du traitement au DMDMS) montrent que le prétraitement sodique peut engendrer plus de porosité, ce qui renforce les phénomènes d'enchevêtrements moléculaires de la matrice sur la charge végétale. Aussi, le prétraitement alcalin permet de libérer des sites pour une ultérieure réaction de greffage, les phénomènes d'absorption et de capillarité étant renforcé par la porosité créée. Enfin, la cellulose peut aussi réagir avec

le silane choisit, du moment que le traitement alcalin la transforme en une forme plus accessible aux réactifs.

11. On remarque toujours une augmentation du taux d'absorption d'eau en fonction de la teneur en charge végétale qu'elle soit modifiée ou non. Les valeurs enregistrées sont supérieures aux différentes formulations du composite à matrice PVC rigide.

Dans le cas de la charge non modifiée, ce résultat est lié au caractère hydrophile de la charge, qui renferme dans sa constitution des groupes polaires capables d'interactions physiques avec l'eau, ainsi qu'une constitution poreuse qui peut être à l'origine de phénomènes de capillarité. Toutefois, comme le PVC dans cette section est plastifié, des vides existent entre les molécules du PVC qui sont plus mobiles que le PVC SR, ce qui favorise les phénomènes de capillarité et par conséquent l'absorption d'eau.

Pour la charge modifiée, on remarque une diminution de l'absorption d'eau par rapport à la charge non modifiée. Fait qu'on peut attribuer à la réduction du caractère hydrophile à cause de la modification chimique engendrée par les différents traitements.

Comme la modification procède par le remplacement des hydroxyles de la charge de ND par des groupements hydrophobes, le caractère hydrophile de la charge diminue et par conséquent celui des composites.

Aussi la compatibilité améliorée conduit à une relative bonne interface charge /matrice, ce qui réduit les vides et les phénomènes de capillarité comme nous l'avons signalés.

La modification au SDMDMS réduit nettement le caractère hydrophile de la charge modifiée, et comme déjà avancé, nous pouvons relier ce fait au choix du prétraitement sodique, qui facilite la modification ultérieure du ND. Ceci a pour conséquence un greffage amélioré du silane sur la charge végétale.

Enfin, les résultats de l'absorption d'eau montrent qu'on peut classer l'effet de la modification sur les composites par le même ordre croissant que pour les composite à matrice PVC SR, c'est-à-dire :

$$\text{DMDMS} < \text{CB} < \text{SDMDMS}.$$

IV.3 : Roseau et composites PVC/ Ro

IV.3.1 Analyse chimique et physique du roseau

La figure IV.38 donne une image de la section d'une tige de roseau (Ro) prise par le microscope électronique à balayage.

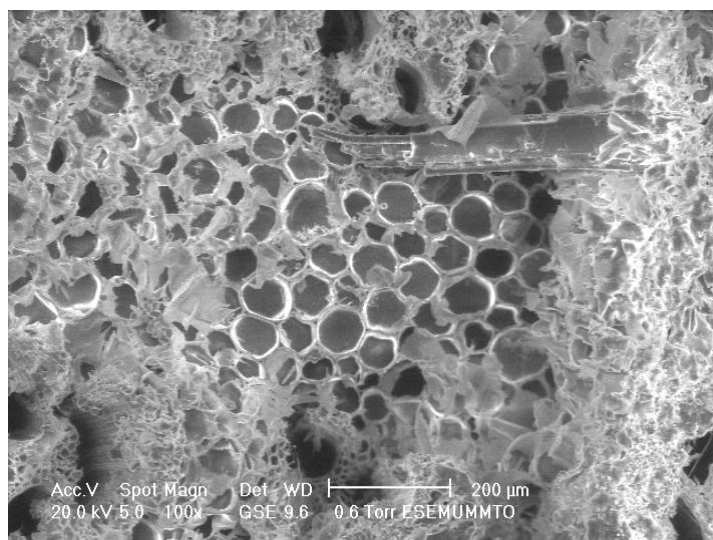


Figure IV.38 : Image de la section transversale à deux agrandissements d'une tranche de roseau.

L'image de la figure IV.38 montre que le roseau a une constitution poreuse et contient un réseau de fibre. Ces deux propriétés peuvent être développées par effet mécanique.

Effectivement, les couches superficielles fragiles des tranches de roseaux utilisées sont enlevées par broyage, ce qui fait augmenter le taux en constituant les plus résistants, ainsi que probablement la porosité.

Pour expliquer ceci, il faut se rappeler que des interactions existent entre les constituants macromoléculaires des charges ou des fibres végétales, une structure poreuse qui peut être développée.

Comme le broyage influence sur les interactions les plus faibles entre les constituants et les craquelures, ce qui est à l'origine de l'augmentation des taux de la cellulose, lignine et hémicellulose ainsi que la porosité.

On pourrait par conséquent envisager que selon la porosité engendrée et les interactions entre le PVC et les constituants de la farine du roseau obtenu, les propriétés mécaniques en sont directement influencées.

En suivant le protocole donné dans le chapitre III, on a aboutit aux résultats sur le tableau IV.17.

Tableau IV.17 : Le résultat de l'analyse chimique du roseau

Propriétés	T cell %	T lig %	T hem %	T cendre %	T ext %
Roseau	43,2	23,1	20,9	4,5	8,3

T cell : Taux de cellulose

T cendre : Taux de cendre

T lig : Taux de lignine

Them : Taux d'hémicellulose

Text : taux d'extractibles

On remarque de l'analyse chimique du roseau, que le taux de cellulose est supérieur à celui du grignon d'olive et des noyaux de datte.

Cependant, les taux en cellulose, hémicellulose et lignine sont proches de ceux trouvés par certains auteurs [167,168], ce qui, en outre, influencerait la réussite de la modification, le taux d'absorption d'eau et les propriétés mécaniques des composites élaborés.

Comme pour les farines du grignon d'olive et des noyaux de datte, l'absorption d'eau est un paramètre important de l'analyse d'une charge ou d'une fibre.

Il donne une idée sur la pertinence du traitement utilisé, la biodégradation et la possibilité d'utiliser les matériaux dans des milieux humides.

La figure IV.39, donne les taux d'absorptions de la farine du roseau avant traitement et après traitement.

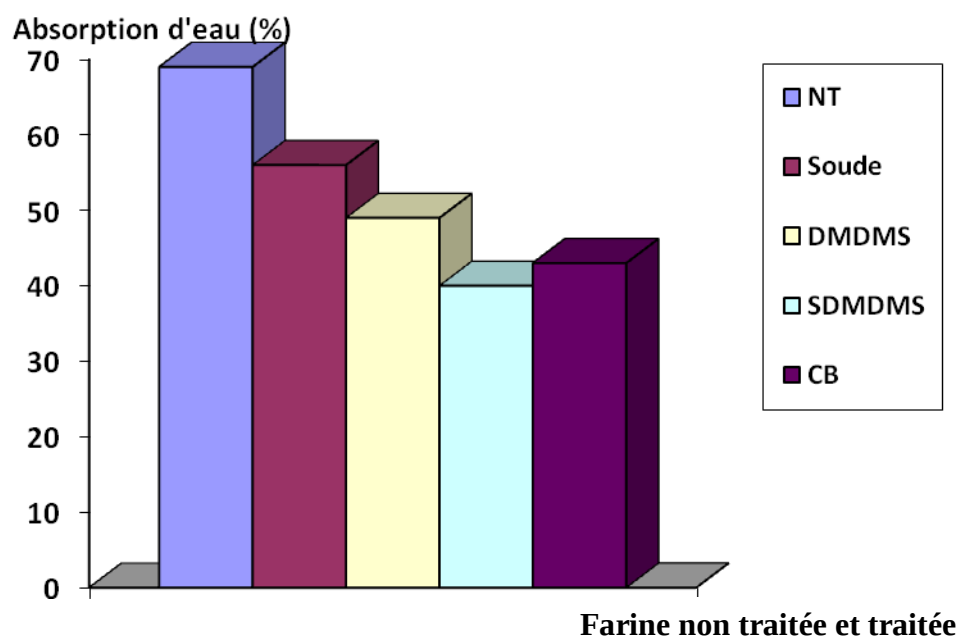


Figure IV.39 : Comparaison de l'absorption d'eau entre la farine du roseau non traitée et celle traitée.

On remarque des histogrammes de la figure IV.39, que le traitement engendre une diminution du taux d'absorption d'eau, qui de 69 % pour la farine du roseau non traitée (NT) passe à 56 % pour la farine ayant subi un prétraitement sodique.

Alors que pour les autres traitements, on remarque une absorption de 43 % pour le chlorure de benzoyle (CB), 49 % pour le traitement au DMDMS et 40 % pour le traitement au SDMDMS (prétraitement sodique suivi du traitement au DMDMS).

Dans le cas du traitement alcalin, comme déjà signalé, la dissolution de certains constituants solubles, tel que le hémicellulose [118,119], entraîne la diminution du caractère hydrophile de la farine.

Pour ce qui est du traitement au DMDMS et au SDMDMS, on attribue la diminution de l'absorption au fait que les silanes sont de nature hydrophobe et leur greffage fait diminuer la tendance à l'absorption d'eau [119].

Enfin le traitement au CB, fait diminuer aussi l'absorption d'eau, chose qui peut être due au remplacement des groupes hydroxyles de la farine par le groupement benzoyle, qui apporte de l'hydrophobie [101, 120,122].

Ces différentes observations suggèrent qu'une modification chimique a eu lieu.

IV.3.2 Analyse IRTF du roseau non modifié et modifié

La figure IV.40 montre la différence entre la farine du roseau non modifié et celle modifiée par la soude.

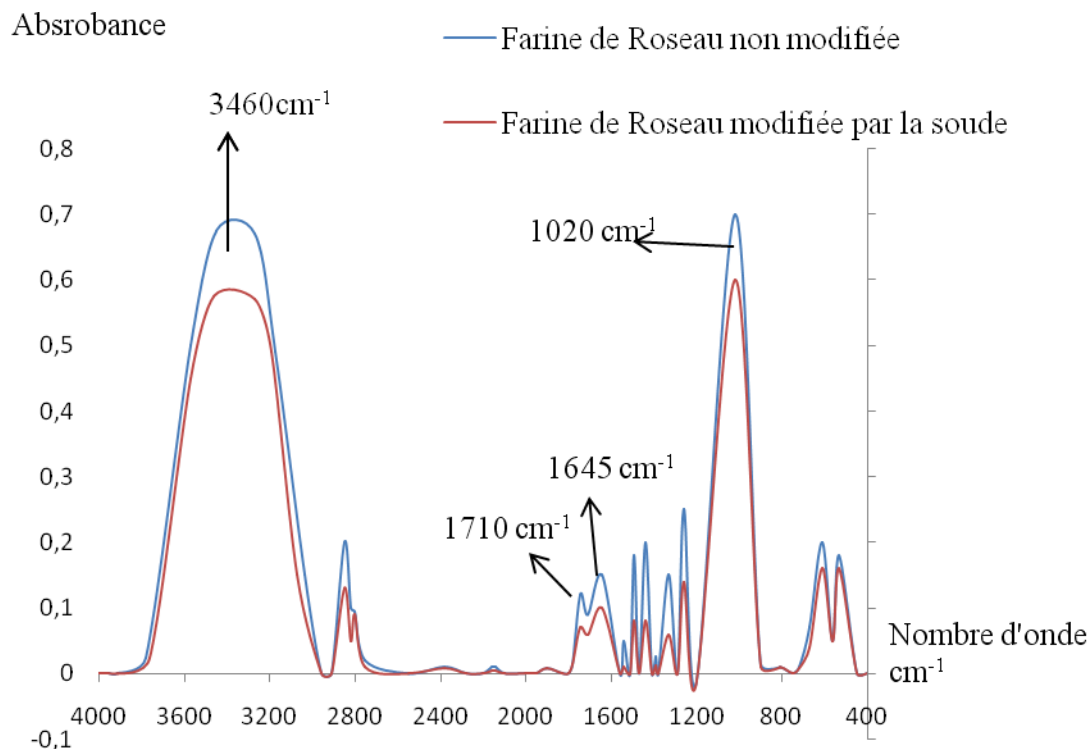


Figure IV.40 : IRTF de la farine du roseau (Ro) non modifiée et modifiée avec la soude.

On remarque de la figure IV.40 pour la farine non modifiée du roseau, la présence d'une bande aux alentours de 3450 cm^{-1} liée à l'étirement des groupes hydroxyles (-O-H) de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine [123-126]. Les pics à 2850 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} sont liés aux groupes C-H, C-H₂ ou C-H₃ de la lignine [115, 123, 125, 126].

On attribue les pics à 1745 cm^{-1} et à 1645 cm^{-1} à la déformation des groupes carbonyles C=O de l'hémicellulose [124-126].

On note aussi un pic à 1260 cm^{-1} , qu'on attribut à l'hémicellulose, et celui aux alentours de 1022 cm^{-1} peut être attribué à l'étirement des groupes -CH de la lignine [124-126]. Cette dernière contient aussi des groupements aromatiques qui vibrent aux alentours de 1490 cm^{-1} et 1440 cm^{-1} [124-126]. On peut aussi mettre en évidence le pic à 610 cm^{-1} des groupes -COOH des acides gras [127].

Comme pour le grignon et les noyaux de datte, l'effet du traitement alcalin sur la structure se traduit par la diminution de la bande des hydroxyles, et aussi des pics dans la région des carbonyles, ainsi que par une diminution des autres pics du fait de l'opération de lavage causée par la soude et cela en parfait accord avec la littérature [118, 128,129].

En effet la bande des hydroxyles de la farine traitée à la soude aux alentours de 3460 cm^{-1} est de moindre intensité que celle de la farine non traitée. On remarque la même chose pour les pics des carbonyles à 1710 cm^{-1} et 1645 cm^{-1} .

Cette diminution est caractéristique de la dissolution principalement de l'hémicellulose dans les solutions alcalines [128-131]. Aussi d'autres constituants, tel que la lignine ainsi que la cellulose, connaissent une légère dissolution [129,131]. Toutefois, dans le cas de la lignine, on peut envisager qu'elle est entraînée en solution par le fait que l'hémicellulose est partiellement dissoute, rappelant que des liaisons existent entre la lignine et l'hémicellulose.

Le schéma de la figure IV.4 montre le mécanisme de réaction de la soude sur une charge ou une fibre végétale qui s'adapte à notre farine.

Les figures IV.41 et IV.42 montrent les spectres de la farine non modifiée, celle modifiée avec le dimethoxydimethylsilane (DMDMS) et celle prétraitée avec la soude et modifiée avec dimethoxydimethylsilane (SDMDMS).

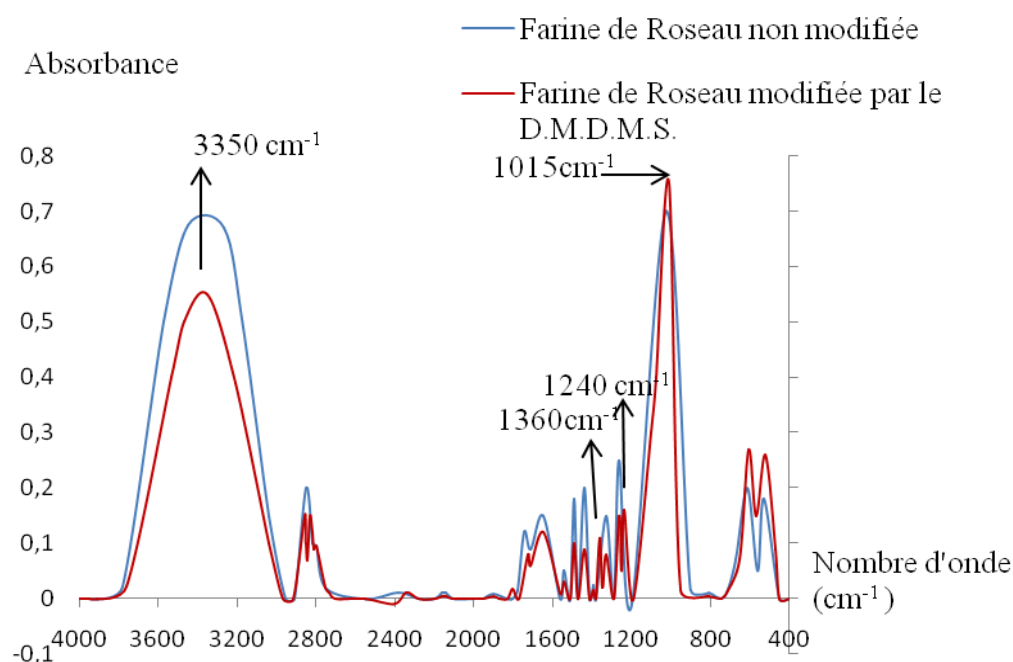


Figure IV. 41 : IRTF des farines de noyaux de dattes non modifiées et modifiées avec D.M.D.M.S.

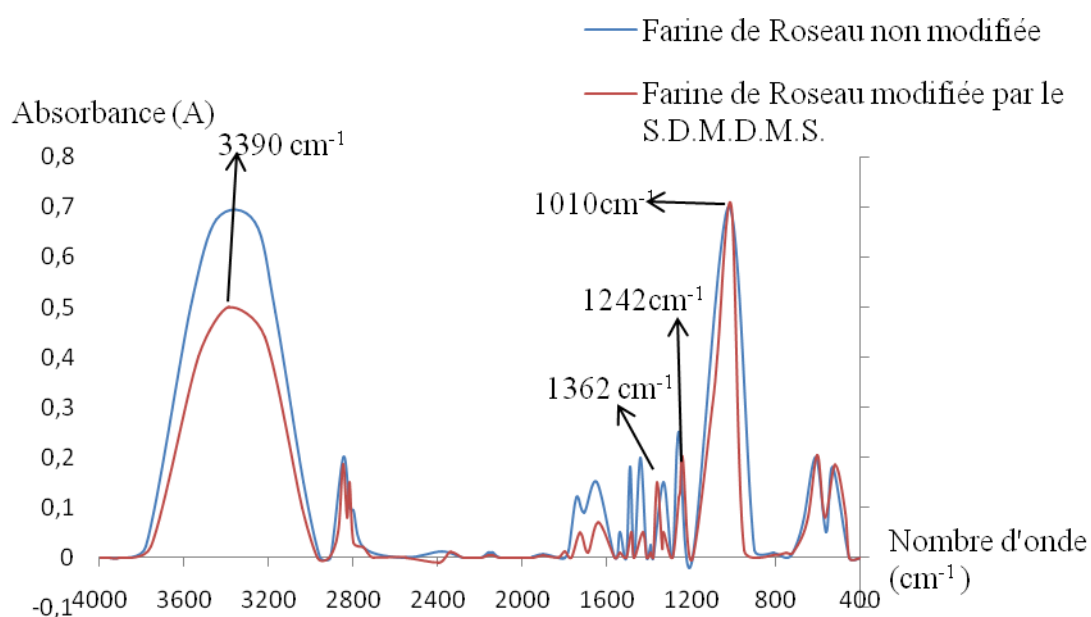


Figure IV. 42 : IRTF des farines de noyaux de dattes non modifiées et modifiées avec le SDMDMS.

De la figure V.41, on remarque une diminution de la bande des hydroxyles pour la farine modifiée au DMDMS comparativement à la farine non modifiée. En effet la bande située aux alentours de 3350 cm^{-1} est de moindre intensité que la bande des hydroxyles de la farine non modifiée.

Un autre fait important est l'apparition de la bande aux alentours de 1360 cm^{-1} pour le roseau modifié par le DMDMS, attribuées au groupe $-\text{Si-O-C}-$ [129,132]. Aussi on remarque un pic vers 1015 cm^{-1} pour le Ro modifié, qu'on peut attribuer au groupe Si-O-Si [129,133] relatif à la formation de polysiloxanes [129]. Les faits énumérés nous laissent supposés que la modification par le DMDMS a eu lieu.

Le prétraitement avec la soude suivi par le DMDMS (S. DMDMS), tel que montré par la figure IV.42, engendre une diminution plus prononcée des bandes des hydroxyles, et une augmentation d'intensité d'absorption de la bande du groupe $-\text{Si-O-C}-$ à 1362 cm^{-1} .

Aussi la bande située à 1010 cm^{-1} relative à la formation polysiloxanes est de moindre intensité que celle de la farine traitée par le DMDMS, ce qui montre que les sites réactionnelles sont plus libérés pour la réaction entre le DMDMS et la farine grâce à l'effet de la soude. Ce dernier est à l'origine de l'amélioration de l'adsorption du réactif sur la farine, résultat que d'autres auteurs ont mis en évidence [129,134].

Le même schéma de la figure IV.7 peut être proposé pour expliquer les réactions de modifications avec le DMDMS et le SDMDMS.

La figure IV. 43 représente les spectres IRTF de la farine non traitée et traitée avec le chlorure de benzoyle (C.B.).

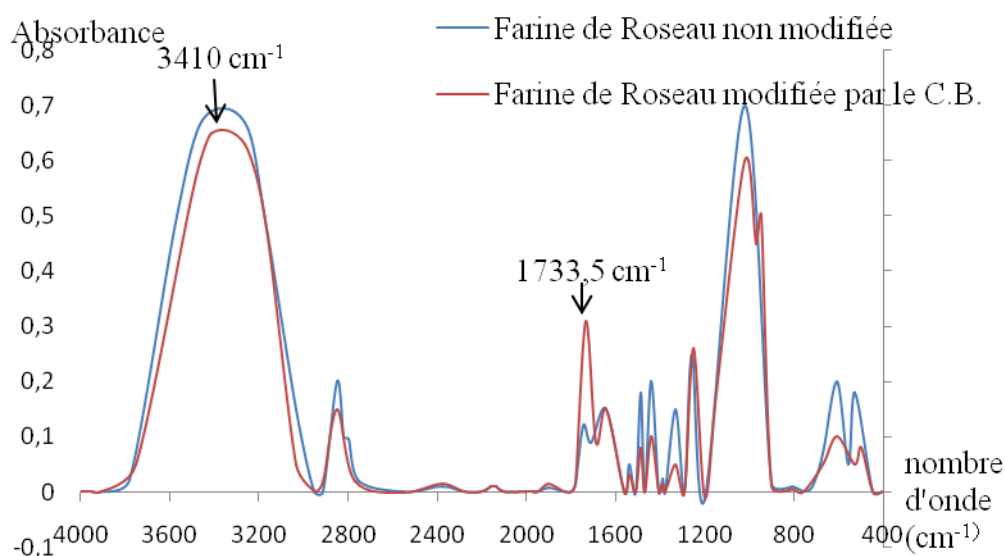


Figure IV.43 : IRTF de la farine de noyaux de dattes non modifiée et modifiée avec le C.B.

On observe une diminution des bandes d'absorption des groupements hydroxyles aux environs de 3410 cm^{-1} une augmentation de la bande des carbonyles centrée à $1733,5\text{ cm}^{-1}$ qui est une signature de l'ester formé [135].

Aussi, on sait que la bande d'absorption du groupe carbonyle du chlorure de benzoyle est aux alentours de 1714 cm^{-1} , et que celle des noyaux aromatiques monosubstitués apparaît aux alentours de 713 cm^{-1} [136]. On peut alors conclure que la réaction entre la farine et le chlorure de benzoyle a bien eu lieu, et particulièrement sur l'hémicellulose et la lignine avec le chlorure de benzoyle qu'on peut schématiser par la figure IV.9.

IV.3.3 Analyse ATG du roseau non modifié et modifié

Afin d'évaluer la stabilité thermique de la farine du roseau, l'analyse thermogravimétrique a été utilisée.

A la différence des autres farines, le roseau a un taux de cellulose important, ce qui fait que la connaissance de T_d , T_{10} et T_{50} est très importante. En effet, ses températures sont importantes lors de l'élaboration des matériaux composites à base de PVC et de roseau.

L'analyse thermique de la farine non modifiée et modifiée est mise en évidence par les courbes des figures IV.44 et IV.45.

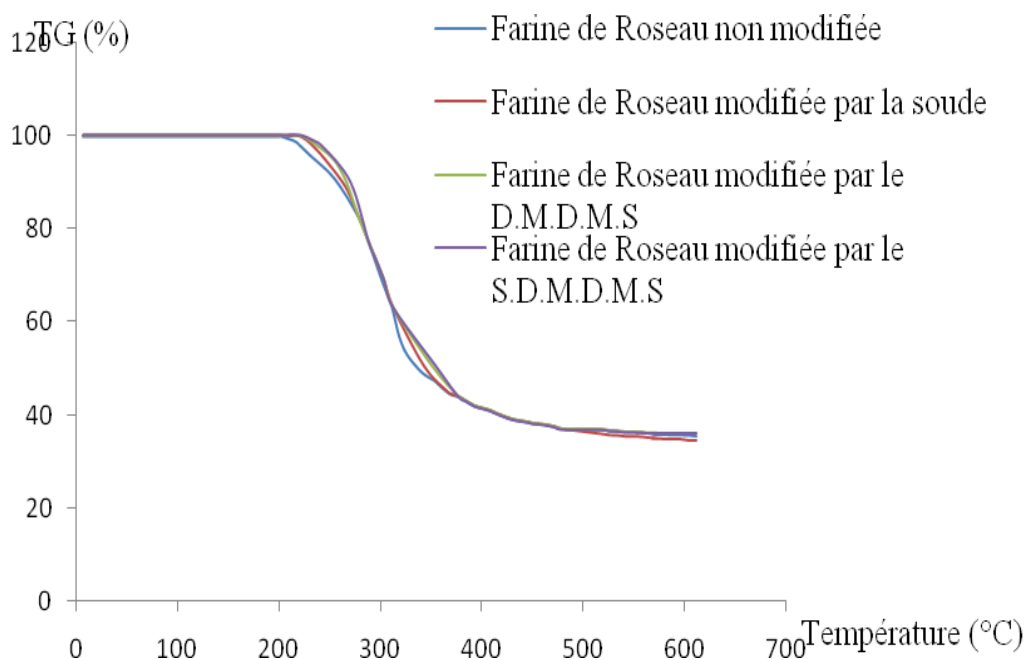


Figure IV.44 : ATG de la farine du roseau non modifiée et modifiée au DMDMS et au SDMDMS.

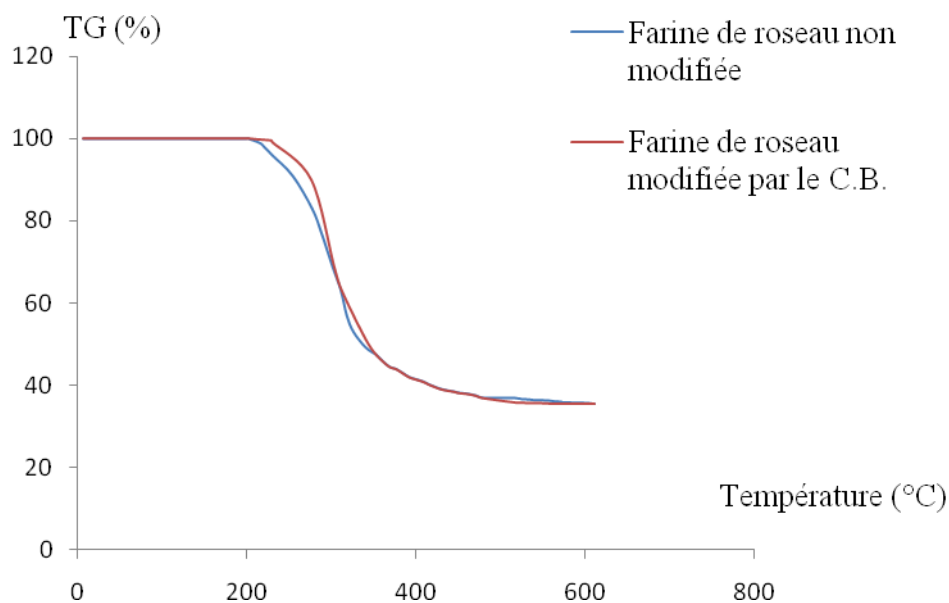


Figure IV.45 : ATG de la farine de roseau non modifiée et modifiée CB.

Comme déjà expliqué, les différentes inflexions repérées sur les courbes de la figure IV.45 sont synonymes des différents stades de la dégradation.

Pour la farine non modifiée, une première perte de masse de la perte d'eau située aux alentours de 100°C, qui n'apparaît dans nos thermogrammes à cause du séchage préalable de nos échantillons. [137-142].

On note que le début de la dégradation de la lignine et de l'hémicellulose [146,147], avec une prépondérance de la dégradation de cette dernière, est entre 201,2°C à 326°C [145,146]. Cette étape est suivie par la rupture de lien glucosidique de la cellulose [147, 148] et par conséquent la dégradation de la cellulose entre environ 326°C et 407°C [145,146].

Toutefois, la lignine, qui commence à se dégrader en premier, est plus stable thermiquement relativement aux autres constituants cités, car elle peut continuer sa décomposition jusqu'à 800 °C [143,149].

Le relevé des températures de début de dégradation (Td), de la température correspondant à la perte de 10 % en masse (T_{10}) et de 50 % (T_{50}) en masse de la farine non modifiée et modifiée (tableau IV.18), montre que la farine du roseau est moins stable que la farine modifiée quelque soit la modification utilisée.

En effet, la modification par la soude améliore la stabilité thermique. Ceci, comme pour les autres farines, peut être attribué au fait que la soude dissout l'hémicellulose et que cette dernière est d'une moindre stabilité thermique relativement à la lignine et à la cellulose [143,144,149], ce qui conduit à une amélioration de la stabilité thermique par son élimination partielle.

Le traitement au DMDMS améliore d'avantage la stabilité thermique. Comme on a pu, grâce à l'IRTF et au teste d'absorption d'eau, avoir une idée sur la réussite de la modification, on pourrait attribuer cette amélioration de la stabilité au silane greffé. Ce dernier est à l'origine de la réduction de la mobilité moléculaire et la propagation de la dégradation thermique[124].

Dans le cas du prétraitement à la soude suivie du DMDMS, la stabilité thermique est plus améliorée. L'élimination au préalable des constituants moins stables thermiquement, améliore la possibilité d'adsorption en surface du silane [129] et génère plus de sites réactionnels, ce qui conduit à une réactivité améliorée de la farine vis-à-vis du silane.

Le DMDMS étant certainement plus greffé- les résultats de l'IRTF et l'absorption d'eau le confirme- il est à l'origine d'interactions moléculaires qui réduisent la mobilité des constituants de la farine. Ceci, conduit à un ralentissement de la propagation de la dégradation par la chaleur et améliore la stabilité thermique d'avantage.

Pour ce qui est de modification de la farine par le CB, la stabilité thermique de la augmente relativement à celle non modifiée. Ce résultat est en conformité avec ceux trouvés par certains auteurs [130], ainsi que ceux trouvés dans notre travail pour les autres farines (grignon d'olive et noyaux de datte).

Comme l'estérification porte essentiellement sur l'hémicellulose [130, 149-151], et que le et que le groupement benzoyle remplaçant les hydroxyles de la farine est plus volumineux, le désordre par conséquent augmente en réduisant aussi les interactions du type hydrogène [152].

De ce fait, la chance de rencontre des radicaux formés par la dégradation ou la dépolymérisation de l'hémicellulose et même quelques éléments phénoliques de la lignine avec les chaînes bio- macromoléculaires est réduite. De cette façon y a une stabilisation de la farine, qui subit une dégradation par voie thermique.

Tableau IV.18 : relevé des température T_d , T_{10} et T_{50} de la farine du roseau.

Echantillons	T_d (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)
Farine de roseau non modifiée	215	254	340
Farine de roseau modifiée par la soude	226	262	342
Farine de roseau modifiée par le DMDMS	233	266	350
Farine de roseau modifiée par SDMDMS	239	270	354
Farine de roseau modifiée par le CB	229	276	344

V.3.4 Composite PVC SR/charge du roseau

L'élaboration des différentes formulations du composite PVC SR/ farine du roseau modifiée ou non, en se basant sur l'utilisation d'une technique plasturgiste, en l'occurrence le calandrage, conduit à des films qui doivent être caractérisés mécaniquement et par le test d'absorption d'eau.

Pour l'élaboration, on a utilisé comme pour les composites à farine du grignon et à farine de noyaux de datte, le calandrage. Le choix de ce procédé d'élaboration ainsi que les

conditions thermomécaniques est motivé par la matrice utilisée (le déchet PVC semi rigide) et l'étude bibliographique. La difficulté réside par le fait que des conditions non propices à l'élaboration peuvent entraîner la dégradation de la matrice ou les différentes farines utilisées.

Comme on l'a déjà mentionné, les propriétés mécaniques, une fois le matériau élaboré, nous offrent un aperçu sur l'adhésion entre la charge ou renfort et la matrice. Toutefois, le roseau offre un taux de cellulose supérieur au grignon et noyaux de datte, ce qui rend l'adhésion farine/PVC difficile.

Ainsi on peut, grâce aux testes mécaniques, distinguer l'utilisation de nos fibres en qualité de charge ou de renfort, et permet d'avoir une idée sur l'efficacité du traitement chimique choisi.

L'analyse des résultats obtenus du test d'absorption d'eau, avec la farine de roseau comme charge ou renfort, permet le diagnostic de l'efficacité du traitement utilisé, l'utilisation des matériaux dans des milieux plus au moins humide.

Enfin, sur la base des testes mécaniques et du test d'absorption d'eau, on peut avoir une idée sur les différentes applications des matériaux ainsi que sur leurs durabilités.

V.3.4.1 Analyse mécanique du composite PVC SR/ charge du roseau

Les différentes propriétés mécaniques choisies sont le module de Young appelé aussi le module d'élasticité, la contrainte et l'allongement à la rupture.

Les différentes courbes de l'évolution de ces propriétés en fonction de la teneur en farine de non modifiée et modifiée sont données en annexe A.

V.3.4.1.2 Module de Young

La figure A.1 de l'annexe A montre l'évolution du module de Young en fonction du taux de farine du roseau, alors que la comparaison du module de Young entre les formulations à farine du roseau modifiée par rapport à celles à farine non modifiée est donnée sur le tableau **IV.19**.

Tableau IV.19 : Comparaison du module de Young entre les formulations à farine du roseau modifiée par rapport à celles à farine non modifiée.

PVC SR/charge du roseau modifié	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
PVC SR/farine de ND modifiée au CB	3	2,59	0,037	2	1,8
PVC SR/farine de Ro modifiée au DMDMS	5,75	4,75	4,24	3,8	2,8
PVC SR/farine de Ro modifiée au SDMDMS	9	7,88	6,49	-13,9	4,1

On remarque des résultats du tableau IV.19, ainsi que de la figure A.1, que la modification n'a pas d'effet à partir d'un taux en farine modifiée de 30 pcr. En d'autres termes, l'écart des modules des formulations à farine modifiée comparativement à celles de même teneur en farine non modifiée est faible.

Le chlorure de benzoyle améliore le module de Young, toutefois, de moindre mesure que le DMDMS et le SDMDMS. A partir d'un taux en farine de 30 pcr, l'écart entre les formulations à farine modifiée est relativement faible par rapport à celles à farine non modifiée.

La réduction de la quantité du PVC dans le composite PVC SR/farine du roseau, est à l'origine de la réduction du module en fonction de la teneur en farine, d'autant que les différentes molécules du PVC SR, admettent des interactions intermoléculaires plus fortes que celles établies entre le PVC SR et le roseau non modifié. Toutefois, le module peut être compensé par l'ajout de la farine, qui est rigide [135, 153, 156,157].

Aussi lors de l'élaboration, des défauts de fin de charge ou de fibre, une mauvaise dispersion et l'incompatibilité influencent sur les propriétés mécaniques, généralement, et sur le module de Young particulièrement. En plus, des différents paramètres précités, l'orientation de la farine a des conséquences surtout à de forte teneur.

Donc, si la première diminution par rapport au PVC SR, pourrait être attribuée au manque de farine, la seconde diminution (à partir de la formulation F₂₀), serait due à sa dispersion difficile, son orientation et à sa nature antagoniste avec le PVC SR, qui est moins polaire que les charges ou les fibres végétales d'une manière générale et le Ro en particulier [104, 157,158], et enfin à la probable existence de défauts de fin de charge (ou de fibre).

Dans le cas du Ro modifié, il est clair que la modification apporte une légère amélioration du module par rapport aux formulations à farine non modifiée. Néanmoins, la farine modifiée avec le SDMDMS donne de meilleurs résultats, sauf pour un taux de 40 pcr de farine modifiée par le SDMDMS dans le PVC SR, le module est inférieur aux autres formulations à même teneur en farine.

Effectivement, tel que rapporté dans le tableau IV.19, on enregistre des légères augmentations du module de Young par rapport aux formulations à farine non modifiée.

La farine modifiée au CB améliore la compatibilité fibre/matrice [101,116], mais comme la modification peut être à l'origine d'une plastification [101,159], ceci peut être la cause de la rigidité inférieure du composite à farine modifiée au CB par rapport au composite à farine modifiée par le DMDMS ou SDMDMS.

Le DMDMS, est à l'origine d'une amélioration du module de Young du composite PVC SR/farine modifiée au DMDMS. Il est noté dans le tableau IV.19 que les écarts entre les différentes formulations à farine modifiée sont plus importants que les écarts induits par le CB.

Ceci pourrait être dû à l'amélioration de la compatibilité entre farine et la matrice, que certains auteurs attribuent aux interactions entre la lignine, les groupes alkyles du silane greffé sur les farines et le PVC [157,160].

Un autre paramètre, comme on l'a montré, est la porosité, qui peut être un facteur de l'amélioration de la rigidité. Ce paramètre, qui ne doit pas être négligé dans les charges ou les fibres végétales et dans le cas du Ro en particulier, engendre des enchevêtrements moléculaires qui causent la diminution de la mobilité et augmente la rigidité.

La modification de la farine modifiée par le SDMDMS, améliore plus que toutes les autres modifications le module de Young (voir tableau IV.19), toutefois certaines remarques doivent être mises valeur.

On note, en effet, qu'à partir de la formulation F₃₀, la modification apporte une très légère amélioration, et que le composite F₄₀ a un module inférieur à toutes les autres formulations à un taux de 40 pcr.

Le prétraitement fait augmenter la porosité ainsi que le taux de lignine, ce qui favorise les interactions entre le roseau et la matrice PVC SR. Ajouté à la présence des groupes alkyles du silane greffé le Ro, qui interagissent avec le PVC SR et par conséquent améliorent l'interface farine/PVC SR.

Pour ce qui est de la diminution du module de la formulation F₄₀, on ne peut donner une explication.

IV.3.4.1.3 Allongement et contrainte à la rupture

Les corbes de l'évolution de l'allongement et de la contrainte à la rupture en fonction de la teneur en farine sont données sur les figures A.2 et A.3 en annexe A.

On note de la figre A.2 que de la formulation F₀ (PVC SR sans farine) à la formulation F₂₀, la diminution est drastique, alors qu'à partir de la F₂₀ (9,2 %) jusqu'à la F₅₀ (5%), quoique l'écart au PVC SR est grand, il est léger par rapport à celle chargée avec 20 pcr de farine.

Pour apprécier l'effet de la modification, le tableau IV.20 , donne une comparaison de allongement à la rupture entre les différentes formulations à charge modifiée et celles à charge non modifiée.

Tableau IV.20 : Comparaison de l'allongement à la rupture entre les formulations à charge modifiée par rapport à celles charge non modifiée.

PVC SR/Roseau modifié	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
CB	4	3,69	2,82	1	5
DMDMS	6,46	5,43	4 ,23	3	1,6
SDMDMS	7,69	6,08	6	4,16	4 ,02

Il est clair que les différentes modifications, dans les conditions d'élaboration des matériaux, offrent des allongements des formulations à charge modifiée supérieurs à celles à charge non modifiée.

Toutefois, pour le CB de la F₂₀ à la F₅₀ l'amélioration est très faible, voire insignifiante dans le cas de la formulation F₄₀, alors que pour le DMDMS et SDMDMS, on pourrait dire que c'est à partir de la formulation F₄₀ que l'amélioration est faible.

Pour ce qui de la contrainte à la rupture , la figure A.3 et le tableau IV.21 donnent respectivement l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de charge, et la comparaison de la contrainte à la rupture entre les formulations à charge du roseau modifiée par rapport à celles à charge non modifiée.

De la figure précité, on remarque que la contrainte à la rupture diminue en fonction de la teneur en charge non modifiée ou modifiée. Toutefois, elle est améliorée pour les formulations avec la charge modifiée

Aussi, toutes les formulations ont des contraintes inférieures au PVC SR (26 MPa). Mais de la formulation F₁₀ à F₂₀, la diminution est moins prononcée que celle entre la F₂₀ à la F₅₀.

Tableau IV.21 : Comparaison de la contrainte à la rupture (en %) entre les formulations à charge du roseau modifiée par rapport à celles à charge non modifiée.

PVC SR/Ro modifié	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
CB	5	4,46	3,44	2,75	2,42
DMDMS	6,88	6,46	4,82	3,91	3,14
SDMDMS	8,52	7,2	5,31	4	3,14

Le tableau IV.21 montre que pour de la contrainte à la rupture, le décalage entre les composites à charge modifiée et non modifiée est clair. Toutefois, à partir de la F₃₀ les différentes modifications apporte presque le même écart comparativement aux formulations à charge non modifiée.

On remarque que pour la modification au CB, malgré que la modification apporte une très légère amélioration, il ne demeure pas moins qu'à partir de la formulation F₃₀, jusqu'à F₅₀, la modification n'a pas beaucoup d'effet.

Pour le DMDMS, il est aussi clair qu'à partir de F₃₀ jusqu'à F₅₀, la modification n'apporte pas une grande amélioration. Néanmoins, le DMDMS, donne des résultats meilleurs que le CB, chose que le tableau IV.21 montre clairement.

Le SDMDMS se distingue des autres modifications, malgré que l'allure de l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de charge reste la même (voir figure IV.48 et tableau IV.21). On remarque que ses valeurs se rapprochent de celles engendrées par le DMDMS, mais meilleurs comparativement à celles induites par le CB.

On peut attribuer la chute des deux propriétés comparativement à la formulation F_0 , à la mauvaise adhésion inter-faciale entre la matrice et la charge [157, 158, 160, 162]. Aussi, pour les formulations à forte teneur en charge, en plus de cette incompatibilité, il y a le phénomène de dispersion, qui pose problème à très forte teneur en charge.

L'amélioration de l'allongement et de la contrainte à la rupture des formulations à charge modifiée, peut être expliquée par la conjugaison de deux paramètres :

1-Le premier étant celui de la lignine, qui peut jouer un rôle d'agent de couplage entre le PVC SR et les charges végétales d'une manière générale, donc du roseau particulièrement [99,163]. Les extractibles étant enlevés de notre charge, le taux de lignine s'est vu augmenté dans la charge du roseau.

2-Le second étant celui des différents effets propres aux groupements supposés greffés sur la surface de la charge végétale.

Le groupement benzoyle, est à l'origine de probables interactions entre la charge et la matrice PVC SR, ce qui favorise l'adhésion inter-facile, la diminution du caractère hydrophobe de la charge et facilite relativement le transfert de contrainte entre la matrice et la charge et améliore légèrement les propriétés mécaniques [99].

Mais à très forte teneur en charge, la dispersion et les défauts, qui peuvent être engendrés, conduisent aux faibles valeurs enregistrées. La concurrence entre les interactions charge-matrice et charge-charge dépendent du taux de charge.

Ajouté à cela, la plastification possible de l'interface peut conduire à une contrainte relativement faible aux autres modifications, alors que pour l'allongement on peut supposer que sa valeur faible par rapport aux autres modifications est synonyme de leurs efficacités.

Pour la modification au DMDMS, comme déjà mentionné, des interactions peuvent avoir lieu entre les groupes alkyles du silane probablement greffé à la charge végétale et le PVC SR. Aussi, avec la possible interaction entre la lignine et le PVC SR, cela conduit à une amélioration de l'interface et de la compatibilité. Ce qui par voie de conséquence améliore les propriétés (allongement et contrainte à la rupture) comparativement à la charge non modifiée.

Toutefois, pour les mêmes raisons avancées pour la modification au CB, à trop forte charge, la dispersion de la charge influence négativement sur les propriétés et limite ainsi le rôle de la modification.

Dans le cas du prétraitement avec la soude et de la modification ultérieure avec le DMDMS, appelé dans cette thèse modification au SDMDMS, on pourrait en outre des interactions entre la lignine et des groupes alkyles du silane supposé greffé avec le PVC SR, rajouté la porosité.

En effet, la porosité comme déjà signalée, peut être à l'origine d'enchevêtrements moléculaires de la matrice sur la charge, ce qui fait augmenter la contrainte à la rupture, comparativement aux autres modifications (CB et DMDMS).

A trop forte charge et spécialement 40 pcr et 50 pcr, le SDMDMS n'apporte pas une amélioration notable par rapport aux autres modifications, chose qu'on attribue à la dispersion et aux interactions charge-charge.

Ainsi, les formulations à charge modifiée par le SDMDMS et DMDMS sont plus résistantes que celles à charge modifiée par le CB.

IV.3.4.2 Test d'absorption d'eau des composites PVC SR/charge de roseau

La figure IV.49 montre les résultats du test d'absorption d'eau sur les PVC S.R./charge du roseau non modifiée et modifiée.

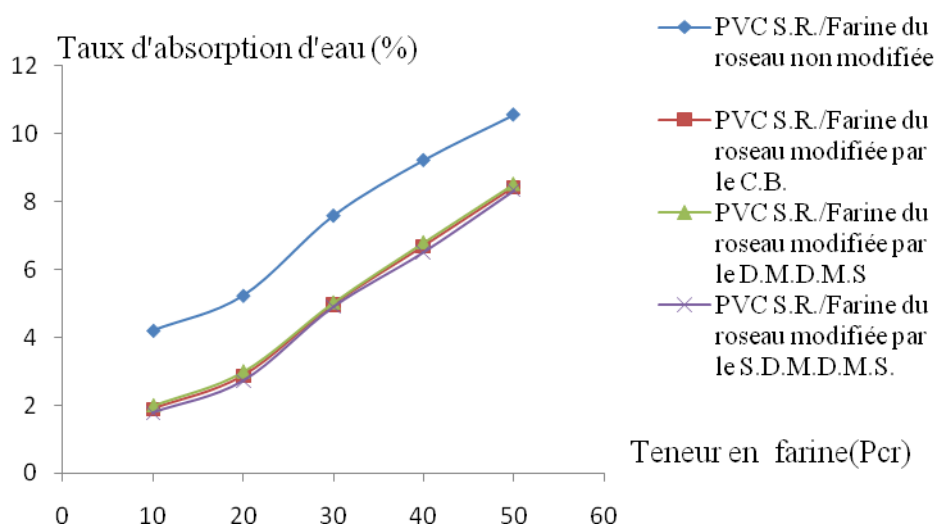


Figure IV.49 : Evolution de l'absorption d'eau du composite PVC SR/farine du Ro modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine.

On remarque une augmentation du taux d'absorption d'eau en fonction de la teneur en charge végétale qu'elle soit modifiée ou non.

Comme les charges végétales sont hydrophyles, il est clair que dans le cas de la charge non modifiée, ce résultat est lié au caractère hydrophile de la charge qui renferme dans sa structure chimique, des groupements polaires capables d'interactions physiques avec l'eau.

Aussi, la constitution poreuse du roseau, peut être à l'origine de phénomènes de capillarité. Enfin, l'augmentation de la quantité de charge dans le PVC SR, ne peut conduire qu'à une augmentation de l'absorption d'eau.

On remarque aussi, que l'absorption d'eau diminue pour la charge modifiée comparativement à la charge non modifiée. Par exemple, les formulations F₅₀ qui admettent des absorptions les plus élevées donnent des valeurs de 10,569 % pour le composite à charge non modifiée, 8,426 % pour le CB, 8,511 % pour le DMDMS et 8,326 % pour le SDMDMS.

Ceci conforte l'idée, comme pour les autres charges (ND, GO) de la réussite de la modification, car on ne peut attribuer cette diminution qu'à la réduction du caractère hydrophile de la charge modifiée suite aux différents traitements subits.

En effet, le remplacement de certains groupes hydroxyles de la charge du Ro non modifiée par des groupements hydrophobes, est à l'origine d'interactions de moindre importance avec l'eau, ce qui réduit le caractère hydrophile de la charge végétale et par conséquent du composite.

En plus de la réduction du caractère hydrophile de la charge par la modification au CB et DMDMS, on peut aussi avancer qu'une réduction des vides entre la charge et la matrice a eu lieu, et par conséquent une réduction des phénomènes de capillarité. Ce dernier paramètre constitue une des causes de la diminution de l'absorption d'eau pour les deux modifications précitées.

La modification au SDMDMS conduit à une meilleure réduction du caractère hydrophile de la charge modifiée comparativement aux autres modifications. On peut attribuer ce fait à la modification de la charge.

En effet, le prétraitement sodique facilite la modification ultérieure du Ro, ce qui a comme conséquence un greffage amélioré du silane sur la charge végétale, résultat qu'on a pu apprécier grâce à l'IRTF, et une amélioration de la compatibilité entre charge et la matrice.

Aussi la porosité, que le prétraitement sodique fait augmenter, conduit à des enchevêtrements moléculaires. Ces derniers, avec la diminution de l'hydrophilie de la charge

induite avec la modification au SDMDMS, réduisent les vides et conduisent à un meilleur contact entre la matrice et sa charge. En conséquence direct, la réduction de l'absorption d'eau des composites.

Enfin, des résultats de l'absorption d'eau, on peut classer l'effet des différentes modifications sur les composites par ordre croissant suivant :

$$\text{DMDMS} < \text{CB} < \text{SDMDMS}.$$

IV.3.5 Composite PVC P/charge du roseau

Dans cette partie, on a utilisé un composite à base de déchet de PVC plastifié (PVC P) et de la farine du roseau.

IV.3.5.1 Analyse mécanique du composite PVC P/ charge de roseau

Les différents propriétés mécaniques choisis sont le module de Young appelé aussi le module d'élasticité, la contrainte et l'allongement à la rupture.

IV.3.5.1.1 Module de Young

La figure A. 4 de l'annexe A montré l'évolution du module de Young en fonction du taux de farine du roseau.

On observe une augmentation du module, comparativement au PVC P, en fonction de la teneur en farine, comme pour les composites à farines du grignon et de noyaux de datte, ainsi que les résultats trouvés dans la littérature [117].

Dans le tableau IV.22, on donne les différentes augmentations liées à l'introduction de la farine non modifiée et modifiée dans le PVC P.

Tableau IV.22 : Comparaison en % du module de Young entre les formulations à farine modifiée et celles à farine non modifiée avec le PVC P.

PVC P/charge du Ro modifiée ou non	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
PVC P/farine du Ro non modifiée	36,45	56,25	108,33	151,04	166,66
PVC P/farine du Ro modifié au CB	41,91	61,31	114,58	157,29	173,85
PVC P/farine du Ro modifié au DMDMS	49,04	67,18	123,54	163,33	176,14
PVC P/farine du Ro modifiée au SDMDMS	55,89	75,16	125	166,64	177,93

Le tableau précédant permet non seulement de comparer les différentes formulations par apport au PVC P, mais aussi de voir les écarts entre les différentes formulations.

La matrice PVC étant plastifiée, le Ro non modifié apporte de la rigidité comme les autres farines végétales. On peut attribuer ceci à la nature dure des charges ou des fibres végétales d'une manière générale, et donc à celle de la farine du roseau chose particulièrement.

Aussi, comme le contact entre le PVC P et la farine non modifiée peut être amélioré par la relative contribution des interactions donneur-accepteur de proton entre le PVC et la lignine, c'est-à-dire entre le H en α du PVC et les groupes polaires de la lignine [105], ainsi que la porosité, qui peut être à l'origine d'enchevêtrements moléculaires, on pourrait

envisager l'existence d'une synergie assez relative entre la porosité et l'effet des interactions entre la lignine et le PVC.

Ce qui avec la probable bonne orientation de la farine dans les conditions thermomécaniques de mise en œuvres des composites (à faible teneur en farine dans les composites), constituent des facteurs qui contribuent à l'amélioration du module de Young.

Pour mieux apprécier l'amélioration du module de Young des formulations à farine modifiée par apport aux formulations à farine non modifiée, on a introduit le tableau IV.23.

Tableau IV.23 : Comparaison du module de Young en % entre les formulations à farine non modifiée et celles à farine modifiée.

PVC P/farine du Ro modifiée	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
PVC P/farine du Ro modifiée au CB	4	3,24	3	2,48	2,69
PVC P/farine de Ro modifiée au DMDMS	9,22	7	7,3	4,89	3,55
PVC P/farine de Ro modifiée au SDMDMS	14,24	12,10	8	6,21	4,22

On peut voir du tableau IV.23, pour la modification au CB, que les écarts sont faibles relativement aux autres modifications. Aussi, mis à part la formulation F₁₀ à farine modifiée qui admet un écart de 4% comparativement à la formulation F₁₀ à farine non modifiée, on peut dire que la modification apporte qu'une très faible amélioration.

Pour le DMDMS, on note du tableau que les écarts entre les formulations à farine modifiée et celles à farine non modifiée sont grand par rapport au CB, principalement pour les formulations F₁₀, F₂₀ et F₃₀.

A partir d'une teneur en farine de 40 pcr, l'effet de la modification est faible, l'écart enregistré à cette teneur en farine entre le composite à farine modifié et celui à farine non modifié est de 4,9 %.

A forte teneur en farine (F₄₀, F₅₀), la modification au DMDMS améliore moins le module par rapport aux autres teneurs, toutefois, si on compare les résultats induits par cette modification avec les composites de même teneur en farine modifiée par le CB, on note que le DMDMS améliore le module.

Des différentes observations, on peut dire que le CB est à l'origine d'interactions de moindres importances que les autres modifications, et il occasionne une certaine plastification [101,159].

La modification par le DMDMS, est à l'origine d'une amélioration de la compatibilité farine/matrice qu'on attribue aux interactions entre la lignine et les groupes alkyles du silane probablement greffé sur la farine avec le PVC.

Le SDMDMS, est à l'origine l'amélioration de la compatibilité entre la farine modifiée et le PVC, plus que toutes les autres modifications. Ajouté au fait que la farine a subi un prétraitement à la soude, la porosité a augmentée ainsi que le taux de lignine, ce qui favorise les enchevêtrements moléculaires et les interactions entre le roseau et la matrice PVC.

Néanmoins, dans tous les cas, la modification n'apporte pas d'amélioration à très forte teneur en charge, du fait que des interactions charge-charge, malgré la modification, sont dominantes, et engendrent des agglomérations et des défauts, qui ont une conséquence sur le module de Young.

IV.3.5.1.2 Contrainte et allongement à la rupture

Les courbes sur la figure A.5 représentent l'allongement à la rupture du PVC P/charge du roseau modifiée ou non en fonction de la teneur en charge.

On remarque une diminution de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur en charge du roseau qu'elle soit modifiée ou non. Les formulations F₁₀ enregistrent une diminution de l'allongement à la rupture comparativement à la matrice PVC P, ensuite un ralentissement de la diminution jusqu'aux formulations F₄₀ (différentes formulations du PVC P chargé avec 40 pcr de farine modifiée et non) et enfin une diminution drastique.

En effet, les différentes diminutions (en%) des formulations F₁₀ comparativement au PVC P, qui admet un allongement de 184 %, sont pour la formulation à farine non modifiée de 56 %, et de 51,49%, 51,73 % et 50,43 % pour les formulations modifiées au CB, DMDMS et SDMDMS respectivement.

Alors que pour mieux apprécier l'effet de la modification sur l'allongement à la rupture, le tableau IV.24 offre une comparaison entre les formulations à farine modifiée et celles à farines non modifiée.

Tableau IV.24 : Comparaison de l'allongement à la rupture entre les formulations à farine du roseau modifiée et celles à farine non modifiée.

PVCP/charge du Ro modifiée	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
CB	11,56	4,2	3	2	2,48
DMDMS	11	10	6,52	5	4,77
SDMDMS	14	10,2	9,64	5 ,98	6,66

On remarque du tableau précédant, une augmentation de l'allongement par apport aux formulations à farine non modifiée. Toutefois, la modification avec le SDMDMS offre des résultats meilleurs.

Aussi, on remarque la confirmation de la diminution drastique de l'allongement à partir de F₄₀, que le composite soit à farine modifiée ou non.

Pour ce qui est de la contrainte à la rupture, la figure A.6 montre que cette propriété diminue en fonction de la teneur en charge qu'elle soit modifiée ou non.

Effectivement, si on compare les différentes formulations F_{10} , on va voir qu'une réduction par rapport au PVC P (22,5 MPa) de la contrainte est de 34 % pour la formulation à farine non modifiée, de 30,8 % pour celle contenant de la farine modifiée avec le CB, de 29,33 % pour celle à farine modifiée avec le DMDMS et enfin de 27,68 % pour la formulation à farine modifiée par le SDMDMS.

Pour l'impact de la modification sur les autres formulations, le tableau IV.25 donne une idée plus claire.

Tableau IV.25 : Comparaison de la contrainte à la rupture entre les formulations à farine modifiée et celles à farine non modifiée.

PVCP/charge du roseau modifié	Formulations				
	F ₁₀	F ₂₀	F ₃₀	F ₄₀	F ₅₀
CB	6,2	4,94	3,97	3,7	3
DMDMS	8,46	6,98	6,15	4,1	4,2
SDMDMS	10,98	8,36	6,40	4,98	4,4

Les résultats pour le PVC P chargé par du roseau modifié par le CB montre que les écarts des formulations à charge modifiée vis-à-vis des formulations à charge non modifiée se rétrécissent à partir de la formulation F_{30} , alors que le rétrécissement commence à partir d'un taux de charge de 40 pcr pour le DMDMS et le SDMDMS. Néanmoins, la dernière modification améliore plus que toutes les autres la contrainte à la rupture.

Pour expliquer la diminution des deux propriétés étudiées en fonction de la teneur de la charge non modifiée, on peut avancer, comme certains auteurs, à une relative mauvaise adhésion [157, 158, 161, 162], toutefois pour les charges élevées (F_{30} et F_{40} , F_{50}), la mauvaise dispersion conduit aussi à la détérioration de l'allongement et de la contrainte à la rupture.

Effectivement, malgré l'existence d'interactions entre la charge non modifiée et la matrice PVC et la qualité d'agent de couplage naturelle de la lignine dans le système PVC / charge végétale [99,163], le caractère hydrophile de la charge du roseau est à l'origine de défaut, de mauvaise adhésion et dispersion.

Dans le cas des formulations à charge modifiée, la modification apporte de l'hydrophobie à la charge végétale et par conséquent une amélioration de la compatibilité, quoique légère, et une meilleur interface matrice /charge.

Néanmoins, comme mentionné pour le GO et le ND, il s'agit d'une analyse comparative à la charge non modifiée, car même dans le cas des formulations à charge modifiées, l'allongement et la contrainte diminuent en fonction de la teneur de la charge, c'est pour cette raison que l'amélioration est relative.

Des résultats de la modification au SDMDMS (prétraitement à la soude suivi du traitement au DMDMS), on remarque que la porosité induite peut renforcer l'adhésion par d'enchevêtrements moléculaires de la matrice sur la charge végétale. Aussi, le prétraitement alcalin permet de libéré des sites pour une ultérieur réaction de greffage, les phénomènes d'absorption et de capillarité étant renforcé par la porosité créée. Enfin, la cellulose peut aussi réagir avec le silane choisit, du moment que le traitement alcalin la transforme en une forme plus accessible aux réactifs.

Donc, l'amélioration de l'interface liée à compatibilité relativement améliorée dans le cas du SDMDMS et du DMDMS (quoique de moindre importance que le SDMDLS) est due à la lignine et les groupes alkyles du silane greffé sur les farines , établissent des intéractions avec le PVC [157,160].

Enfin dans le cas du CB, l'amélioration de l'interface est un fait, quoique de faible et de moindre mesure comparativement aux autres modifications, chose qu'on attribuer à une probable plastification de l'interface charge /matrice, mais il y a réduction du caractère hydrophile des charges et par conséquent un rapprochement entre la charge et la matrice PVC P peut être envisageable.

IV.3.5.2 Test d'absorption d'eau des composites PVC P/charge de roseau

Les courbes sur la figure IV.53 montrent les résultats du test d'absorption d'eau sur les PVC P/charge du roseau non modifiée et modifiée.

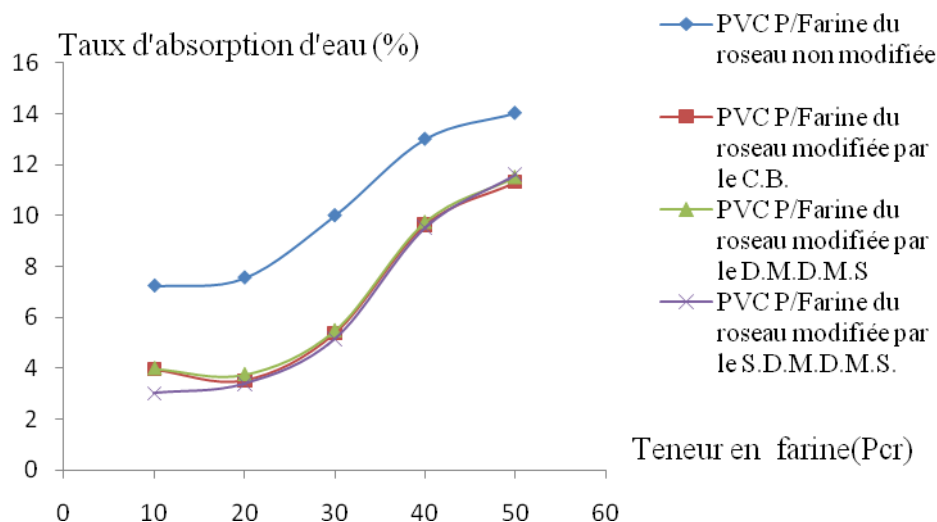


Figure IV.53 : Evolution de l'absorption d'eau du composite PVC P/farine du Ro modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine.

On remarque une augmentation du taux d'absorption d'eau en fonction de la teneur en charge végétale qu'elle soit modifiée ou non, et que les valeurs enregistrées sont toujours supérieures aux différentes formulations des composites à matrice PVC rigide.

Dans le cas de la charge non modifiée, la conjugaison du caractère hydrophile de la charge, qui renferme dans sa constitution des groupes polaires capables d'interactions physiques avec l'eau, ainsi qu'une constitution poreuse qui peut être à l'origine de phénomènes de capillarité sont à l'origine de cette augmentation en fonction de la teneur en charge. Aussi, à forte teneur des agglomérats formés par les interactions charge – charge conduisent à une augmentation de l'absorption d'eau.

Toutefois, comme le PVC dans cette section est plastifié, des vides existent entre les molécules du PVC qui sont plus mobiles que le PVC SR, ce qui favorise les phénomènes de capillarité et par conséquent l'absorption d'eau.

En effet, si on prend les différentes absorptions enregistrées, on remarque de la figure IV.54, que les différentes formulations de PVC P/charge de Ro non modifiée (Ro NM) ont des taux d'absorption d'eau supérieurs à celles du PVC SR/ charge de Ro non modifiée.

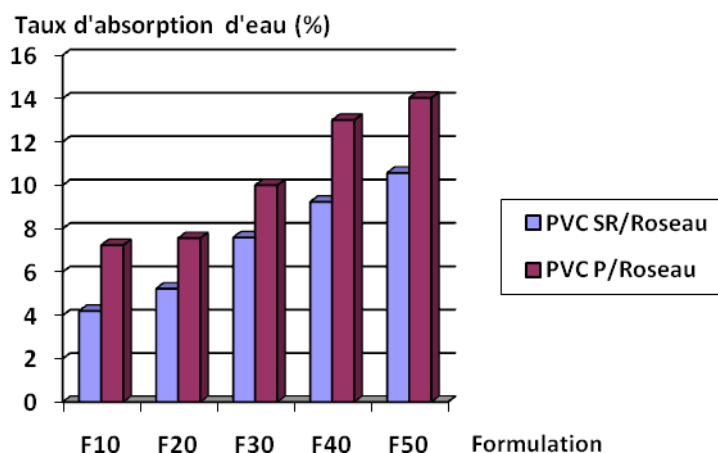


Figure IV.54 : Comaparaision entre les différentes formulations du composites PVC SR/charge de Ro non modifiée et celles du composite PVC P/charge de Ro non modifiée.

Dans le cas de la charge modifiée (figure IV.53) , on remarque une diminution de l'absorption d'eau relativement à la charge non modifiée. Ce qu'on peut attribuer à la réduction du caractère hydrophile de la charge végétale, suite à la modification chimique engendrée par les différents traitements.

Effectivement, comme la modification procède par le remplacement des hydroxyles de la charge du roseau par des groupements hydrophobes, le caractère hydrophile de la charge diminue et par conséquent celui du composite.

On remarque aussi, que la modification au CB est légèrement meilleure que celle au DMDMS dans les formulations à matrice plastifiée, phénomène due à l'hydrophobie apportée par le greffage du chlorure de benzoyle sur la charge végétale.

Aussi la compatibilité améliorée conduit à une relative bonne interface charge /matrice, ce qui réduit les vides et les phénomènes de capillarité comme nous l'avons signalés.

La modification au SDMDMS réduit nettement le caractère hydrophile de la charge modifiée, chose qu'on peut relier au choix du prétraitement sodique, qui facilite la modification ultérieure du roseau. Ceci a pour conséquence un greffage amélioré du silane sur la charge végétale, résultat mis en évidence par l'IRTF, et une amélioration de la compatibilité charge /matrice.

En effet, de la figure IV.53, on remarque l'existence d'écart entre les différentes formulations avec une charge modifiée au SDMSMS avec les formulations à charge modifiée par le CB et le DMDMS.

Effectivement, si on va prendre l'exemple des formulations F₄₀ et F₅₀, on a respectivement pour la farine modifiée au CB, au DMDMS et SDMDMS des valeurs de 9,643 %, 9,751%, 9,522% et 11,318%, 11,521%, 11,602%.

A très forte teneur en charge, les interactions charge/charge se renforcent et peuvent conduire à la formation d'agglomérats, qui peuvent interagir physiquement avec l'eau, ce qui favorise le phénomène d'absorption. Ajouté à cela, comme on l'a déjà indiqué, des défauts tels que les vides sont favorisés à ces fortes teneurs, ce qui peut conduire à des phénomènes de capillarité.

Ainsi il est clair que le traitement réduit l'absorption et conforte l'idée qu'une modification ait bien lieu, principalement pour la modification au SDMDMS, non seulement pour le greffage proprement dit, mais aussi à la dispersion des charges relativement meilleur dans la matrice PVC P. Néanmoins, le taux d'absorption d'eau est élevé dans toutes les formulations modifiées à matrice plastifiée relativement à celles avec un PVC semi rigide.

Enfin, les résultats de l'absorption d'eau montrent que nous pouvons classer l'effet de la modification sur les composites comme suit :

$$\text{DMDMS} < \text{CB} < \text{SDMDMS}.$$

IV.3.6 Conclusion

A l'issue de ce chapitre on peut conclure que :

1. L'analyse physico-chimique des tranches de roseaux, qu'ils ont un taux d'holocellulose et de lignine qui permet de les utiliser en tant que charge.
2. L'imagerie MEB montre que le roseau a une constitution fibreuse et poreuse.
3. Le taux d'absorption d'eau de la charge du roseau non modifiée est de 69%, dans les conditions du test. Chose que la modification de la charge du Ro a fait diminuer à une valeur de 49 % pour le SMDMS, 43 % pour le CB et 40 % pour le DMDMS. On attribue ces diminutions à l'hydrophobie apportée par les nouveaux groupements supposés greffés sur la charge.

4. L'IRTF de la charge modifiée ou non, montre que pour la charge non modifiée la présence de groupements caractéristiques des charges de nature lignocellulosiques. Le traitement au CB modifie la structure en faisant augmenter la bande aux alentours de $1733,5\text{ cm}^{-1}$ des carbonyles et en diminuant la bande aux alentours de 3410 cm^{-1} des hydroxyles, ce qui conforte l'idée de la réussite de benzylation.

Dans le cas des traitements au DMDMS et SDMDMS, on remarque la diminution de la bande des hydroxyles, plus prononcée dans le cas du SDMDMS, et une apparition d'une bande aux alentours de 1360 cm^{-1} pour la charge modifiée au DMDMS et 1362 cm^{-1} plus prononcée pour la charge modifiée au SDMDMS caractéristique de du groupe C-Si-C. Ces deux observations entre autres nous amène à supposer que le greffage à bien lieu.

5. La stabilité thermique de la charge modifiée est nettement meilleure que la charge non modifiée, toutefois la modification au SDMDMS offre les meilleurs résultats. En effet,

On enregistre des température T_d , T_{10} et T_{50} avec des valeurs respectives de $215\text{ }^{\circ}\text{C}$, $254\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le Ro non modifiée, alors que pour la charge modifiée au SDMDMS on note des température de 239°C , 270°C et $354\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans le cas du CB, l'amélioration de la stabilité thermique est attribué à la diminution de la rencontre de radicaux à cause du greffage, alors que dans le SDMDMS et DMDMS, on attribue cette amélioration de la stabilité au manque de mouvement relativement à la charge non modifiée, ce qui contribue au freinage de la dégradation.

6. Les différentes formulations élaborées ont été étudiées mécaniquement pour connaître leurs modules de Young, allongement et contrainte à la rupture, sont à base de déchets de PVC semi rigide (PVC SR) et de déchets de PVC plastifié (PVC P).

Dans le cas du PVC SR, les modules de Young de toutes les formulations restent inférieurs au module de la matrice PVC SR.

Toutefois, pour le composite à charge non modifiée, de la formulation F_{10} (avec un module de 40 MPa) à la formulation F_{30} (53 MPa), le module augmente, et à partir de cette formulation il diminue jusqu'à la formulation F_{50} (20 MPa)

Dans le cas du Ro modifié, la modification apporte une légère amélioration du module par rapport aux formulations à farine non modifiée. Néanmoins, la farine modifiée

avec le SDMDMS donne de meilleurs résultats, sauf pour la formulation à 40 pcr , qui présente un module inférieur comparativement aux autres formulations à même teneur en charge mais modifiée par le CB et le SDMDMS.

Ce résultat est peut être dû aux interactions entre lignine et les groupes alkyles du silane gréffé sur les farines avec avec le PVC . Aussi, la porosité induite par le prétraitement sodique peut être un paramètre de l'amélioration de la compatibilité, ce paramètre engendre un enchevêtrement moléculaire qui diminue la mobilité et augmente la rigidité.

7. L'allongement et la contrainte à la rupture diminuent en fonction de la teneur en farine non modifiée ou modifiée.

Pour l'allongement on note de la formulation F_0 (PVC SR sans farine) à la formulation F_{20} (9,2 %), la diminution est drastique, et partir de cette dernière jusqu'à la formulation F_{50} (5%) on remarque un amortissement de la diminution.

Dans les conditions d'élaboration des matériaux, on note que l'allongement s'améliore pour le composite à charge modifiée pour toute les formulations.

Toutefois, pour le CB de la formulation F_{20} à F_{50} l'amélioration est très faible, voire insignifiante dans le cas de la formulation F_{40} , alors que pour le DMDMS et SDMDMS, on pourrait dire que c'est à partir de la formulation F_{40} que l'amélioration est faible.

Pour la contrainte à la rupture, toutes les formulations ont des contraintes inférieurs au PVC SR (26 MPa). Mais du composite F_{10} à F_{20} , la diminution est moins prononcée que celle entre F_{20} à F_{50} .

La modification apporte une amélioration de la contrainte à la rupture, toutefois le SDMDMS se distingue des autres modifications, bien que l'allure de l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de charge reste la même. On remarque que ses valeurs se rapprochent de celles engendrées par le DMDMS, mais meilleurs comparativement à celles induites par le CB.

La diminution de l'allongement et de la contrainte relativement à la matrice, démontre la mauvaise adhésion inter-faciale. Ce qui implique aussi qu'un mauvais transfert de contrainte a lieu entre la charge et la matrice, ce qui provoque une diminution des deux

propriétés mécaniques. Toutefois, une amélioration des deux propriétés est enregistrée relativement aux composites à charges non modifiées, avec des résultats meilleurs pour le SDMDMS.

Dans le cas du CB, cette amélioration est peut être due aux interactions entre la lignine et la matrice PVC, et à l'augmentation du caractère hydrophobe des charges par suite de la modification. Pour la modification au DMDMS et SDMDMS, des interactions peuvent avoir lieu entre les groupes alkyles du silane probablement greffé à la charge végétale et le PVC, et comme le prétraitement avec la soude dans la modification au SDMDMS peut engendrer de la porosité sur la surface des charges, il s'ensuit que les enchevêtrements et la compatibilité induite par la porosité et la modification améliore l'interface charge /matrice et le transfert de contrainte.

8. On remarque une augmentation du taux d'absorption d'eau en fonction de la teneur en charge végétales qu'elle soit modifiée ou non.

Toutefois, l'absorption d'eau diminue pour la charge modifiée comparativement à la charge non modifiée. Par exemple, les formulations F₅₀ qui admettent des absorptions les plus élevées donnent des valeurs de 10,569 % pour le composite à charge non modifiée, 8,426 % pour le CB, 8,511 % pour le DMDMS et 8,326 % pour le SDMDMS.

Dans le cas de la charge non modifiée, ce résultat est lié au caractère hydrophile de la charge, qui renferme dans sa constitution des groupes polaires capables d'interactions physiques avec l'eau, ainsi qu'une constitution poreuse qui peut être à l'origine de phénomènes de capillarité. Donc, il est clair que l'augmentation de la quantité de chargé dans la matrice, ne peut conduire qu'à une augmentation de l'absorption d'eau.

Dans le cas de la charge modifiée, on remarque une diminution de l'absorption d'eau relativement à la charge non modifiée. Il est évident que la réduction de l'absorption est due à la diminution du caractère hydrophile à cause de la modification chimique engendré par les différents traitements.

La modification au SDMDMS se distingue des autres par la réduction du caractère hydrophile de la charge modifiée que nous avons signalée, chose que nous pouvons relier au fait que le prétraitement sodique est un choix judicieux pour faciliter la

modification ultérieure du Ro. Ce qui a comme conséquence est un greffage amélioré du silane sur la charge végétale, résultat que nous avons pu apprécier grâce à l'IRTF, et une amélioration de la compatibilité charge /matrice.

Le classement selon le test d'absorption d'eau montrent que nous pouvons classer l'effet de la modification sur les composite par ordre croissant suivant :

$$\text{DMDMS} < \text{CB} < \text{SDMDMS}$$

9. Pour ce qui est du PVC P/charge du Ro, on observe une augmentation du module, relativement au PVC P, en fonction de la teneur en charge quelle soit modifiée ou non. Néanmoins, les formulations à charge modifiée offre des modules supérieurs à celle à charge non modifiée.

La modification au CB, est celle qui induit les modules les plus faibles des différentes formulations comparativement aux autres modifications, et améliore que faiblement les modules par rapport aux formulations à charge non modifié.

Le DMDMS, améliore plus que CB le module du composite PVC/charge modifiée, principalement pour les formulations F₁₀, F₂₀ et F₃₀, alors que le SDMDMS donne les meilleurs résultats, même à très forte teneur en charge du Ro.

Dans le cas des formulations à farines non modifiées, le contact PVC P et les différentes farines étant assuré par des interactions donneur-accepteur de proton entre le PVC et la lignine des différentes farines, c'est-à-dire entre le H en α du PVC et les groupes polaire de la lignine. Ajouté à cela, la porosité de la farine peut aussi conduire à des enchevêtrements moléculaires, ce qui favorise la rigidité du composite.

Aussi, du fait que le PVC contient un plastifiant (le DOP), la mobilité des chaînes du PVC est facilitée, ainsi la mobilité des farines est facilitée dans le PVC plastifié, ce qui facilite leurs dispersions, et conduit à une augmentation du module de Young en fonction de la charge végétale

Dans le cas des composites à charge modifiée, l'effet de la nature inhérente poreuse de la charge et l'amélioration de la compatibilité se traduisent par une amélioration de l'interface entre la farine et le PVC, de la dispersion et probablement de l'orientation de la charge.

De plus la facilité relative des farines à se disperser dans la matrice, à cause de la facile mobilité du PVC et des farines est aussi un facteur de l'amélioration du module.

Toutefois, la comparaison entre les différentes modifications, nous permet de dire que la modification chimique avec le chlorure de benzoyle, produit une plastification, d'où les modules inférieurs aux autres traitements.

10. L'allongement et la contrainte à la rupture diminuent en fonction de la teneur en charge.

Les formulations F_{10} enregistrent une diminution de l'allongement à la rupture relativement à la matrice PVC P, ensuite un ralentissement de la diminution jusqu'aux formulations F_{40} et enfin une diminution drastique.

En effet les différentes diminutions (en%) des formulations F_{10} comparativement au PVC P, qui admet un allongement de 184 %, sont pour la formulation à farine non modifiée de 56 %, et de 51,49%, 51,73 % et 50,43 % pour les formulations modifiées au CB, DMDMS et SDMDMS respectivement.

La modification apportant de l'hydrophobie à la charge végétale et par conséquent de la compatibilité et une meilleure interface matrice /charge. Ceci favorisera le transfert de contrainte, chose qui se répercute sur nos résultats. Néanmoins, il s'agit d'une analyse comparative à la charge non modifiée, car même dans le cas des composites à charge modifiées, l'allongement et la contrainte diminuent en fonction de la teneur de la charge, c'est pour cette raison que l'amélioration est relative.

Les résultats de la modification au SDMDMS (prétraitement à la soude suivi du traitement au DMDMS), qui sont meilleurs comparativement aux autres modifications, montrent que le prétraitement sodique peut engendrer plus de porosité, ce qui renforce les phénomènes d'enchevêtrements moléculaires de la matrice sur la charge végétale. Aussi, le prétraitement alcalin permet de libérer des sites pour une ultérieure réaction de greffage, les phénomènes d'absorption et de capillarité étant renforcés par la porosité créée. Enfin, la cellulose peut aussi réagir avec le silane choisi, du moment que le traitement alcalin la transforme en une forme plus accessible aux réactifs.

Pour ce qui est du CB, aussi faible soit l'amélioration de l'interface du fait de la modification, il y a réduction du caractère hydrophile des charges et par conséquent un

rapprochement entre la charge et la matrice PVC P peut être envisageable. Toutefois la plastification que certains auteurs attribuent au traitement au CB peut être à l'origine des faibles propriétés mécaniques.

11. On remarque toujours une augmentation du taux d'absorption d'eau en fonction de la teneur en charge végétale qu'elle soit modifiée ou non. Néanmoins les valeurs enregistrées sont supérieures aux différentes formulations des composites à matrice PVC rigide.

Effectivement, si on va prendre l'exemple des formulations F₄₀ et F₅₀, on a pour la charge non modifiée des valeurs de respectivement 13,005 et 14,026 ; alors que pour la farine modifiée au CB, au DMDMS et SDMDMS des valeurs respectives de 9,643 %, 9,751%, 9,522% et 11,318%, 11,521%, 11,602%.

Comme la modification procède par le remplacement des hydroxyles de la charge de Ro par des groupements hydrophobes, le caractère hydrophile de la charge diminue et par conséquent celui du composite.

Aussi la compatibilité améliorée conduit à une relative bonne interface charge /matrice, ce qui réduit les vides et les phénomènes de capillarité comme nous l'avons signalés.

La modification au SDMDMS réduit nettement le caractère hydrophile de la charge modifiée, et comme déjà avancé, nous pouvons relier ce fait au choix du prétraitement sodique, qui facilite la modification ultérieure du Ro. Ceci a pour conséquence un greffage amélioré du silane sur la charge végétale.

Enfin, les résultats de l'absorption d'eau montrent que nous pouvons classer l'effet de la modification sur les composite par le même ordre croissant que pour les composite à matrice PVC SR, c'est-à-dire :

$$\text{DMDMS} < \text{CB} < \text{SDMDMS}.$$

IV.4. Composites à matrice PVC P et chargé avec 20 pcr de ND

Les matériaux composites à charges modifiées ou non sont différents du point de vue mécanique et physique, ce qui ouvre le champ à différentes applications. Toutefois, les

noyaux de datte en tant que charge se distinguent par des résultats meilleurs que le grignon d'olive ou le roseau.

En effet, comme on peut le voir dans les annexes B à G, les noyaux de datte soient non modifiés ou non, engendrent des propriétés mécaniques de valeurs supérieures comparativement aux autres charges et quelque soit le type de matrice (PVC SR ou PVC P).

Entre les différentes charges, ils existent des différences structurelles telles que la densité de porosité, l'angle d'orientation et le taux de la cellulose, qui rappelons-le ont une influence directe sur les propriétés physico-chimiques des composites.

Néanmoins, même pour les noyaux de datte, malgré l'apport de la modification dans l'amélioration des propriétés mécaniques, elle demeure assez faible. Ce qui rend la question suivante très pertinente : est-ce qu'il nécessaire de modifier dans les conditions d'élaboration (conditions thermomécaniques) ?

En effet, comme les charges réduisent le coût de revient des composites, en faisant diminuer la quantité de matrice, il serait judicieux de choisir un taux de charge qui assure les propriétés mécaniques les moins détériorées comparativement à la matrice et qui en même temps réduit le coût de revient.

De plus, les contraintes environnementales liées à l'utilisation de réactifs et solvants, et qui au final conduisent à des charges modifiées qui n'améliorent que légèrement les propriétés mécaniques et thermiques sont autant d'arguments qui rendent le choix de notre composite judicieux.

Enfin, comme le PVC P a de nombreuses applications en fonction du taux de DOP et que ce dernier peut constituer un danger pour la santé humaine, ce qui ouvre la voie à l'étude de l'influence de la charge de ND dans la migration du DOP hors de la matrice.

C'est dans cet esprit qu'on a opté pour le composite chargé par 20 pcr de noyaux de datte, qui semble être un bon compromis entre les considérations environnementales, le coût et propriétés physico-chimiques.

IV.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

D'après les résultats obtenus, on remarque que l'allure des courbes ATG (figure IV.55 et IV.56) reste la même entre la matrice PVC et les composites PVC/charge de N.D non

modifiée et modifiée. Fait qu'on peut attribuer à une certaine compatibilité entre la charge et le PVC.

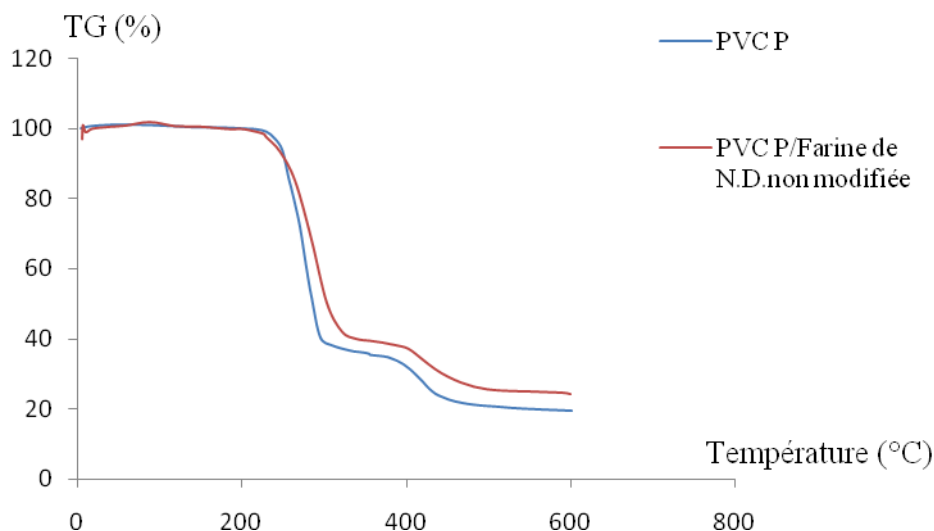


Figure IV.55 : Analyse thermogravimétrique des formulations F₀ et F₂₀ à charge non modifiée.

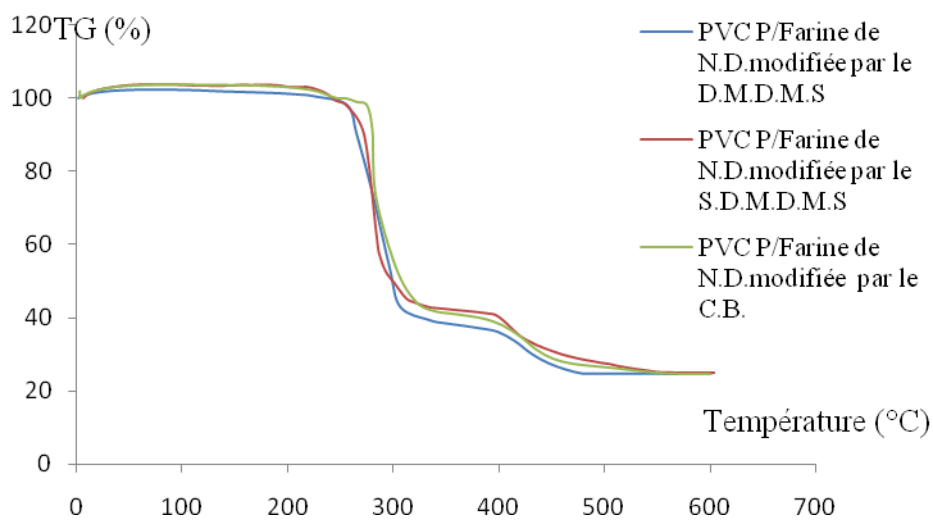


Figure IV.56 : Analyse thermogravimétrique des formulations à farine modifiée.

La courbe de la formulation F₀ peut être décomposée en trois étapes distinctes. De 2 °C à 240 °C, le PVC est stable thermiquement, à partir de cette température y a début de dégradation avec dégagement de l'acide chlorhydrique. Cette étape correspond à la déshydrochlorination du PVC [169-171]. Cette étape se termine vers 295 °C où le

polyacétylène est formé. Ce polymère est stable jusqu'à la température de 404 °C, où à partir de laquelle il subit une dégradation jusqu'à 451°C [100-171]. Enfin à partir de cette température il y a pratiquement formation de cendre.

Pour ce qui est de la formulation F₂₀, avec une farine de N.D.non modifiée, le composite commence à se dégrader vers 228 °C, donc il est moins stable que le PVC P non chargé.

Selon certains auteurs [99], la diminution de la stabilité du PVC lorsqu'il s'agit de considérer la température de début de dégradation est probablement due dans le cas de la charge non traitée aux liaisons par pont hydrogène entre le PVC, et les groupes hydroxyles de la charge lignocellulosique. Ces liaisons catalysent surtout l'élimination du chlorure d'hydrogène et ainsi le commencement prématuré du processus de formation de doubles liaisons conjuguées.

Le processus de désyhydrochlorination se termine vers 322 °C. Notons que cette température est supérieure à celle de la formulation F₀. Le polyène formé reste stable jusqu'à 403 °C et commence à se dégrader jusqu'à 467 °C. Aussi cette stabilité vers les hautes températures est confortée par le relevé des températures T₁₀, T₅₀ sur le tableau IV.26.

Le phénomène de perte du H-Cl, est amorti, car ce dernier entre en contact avec la farine lignocellulosique et se trouve piégé. Comme le phénomène de désyhydrochlorination est auto-entretenu [172], par conséquent il est amorti par la charge lignocellulosique.

Pour ce qui est des formulations à charges modifiées, la même allure que la formulation F₀ est conservé, toutefois on remarque des températures rapportées sur le tableau V.26, une stabilité améliorée. Néanmoins, le chlorure de benzoyle offre les meilleurs résultats.

Cette amélioration de la stabilité est le fait de l'amélioration de la stabilité thermique des différentes farines, ainsi que la compatibilité relativement améliorée.

Toutefois, chaque modification a son propre mécanisme de stabilisation. Dans le cas des traitements au D.M.D.M.S et S. D.M.D.M.S, ont attribué à la faculté des silanes à stabiliser les charges et le composite [173].

Pour ce qui est des composites à charge modifiée par le C.B, l'augmentation de la stabilité thermique est probablement due à l'effet stabilisateur du noyau aromatique, qui fait

diminuer l'effet catalyseur de dégradation de la désydrochloration du PVC [174-176], selon le schéma de la figure IV.57 qu'on propose :

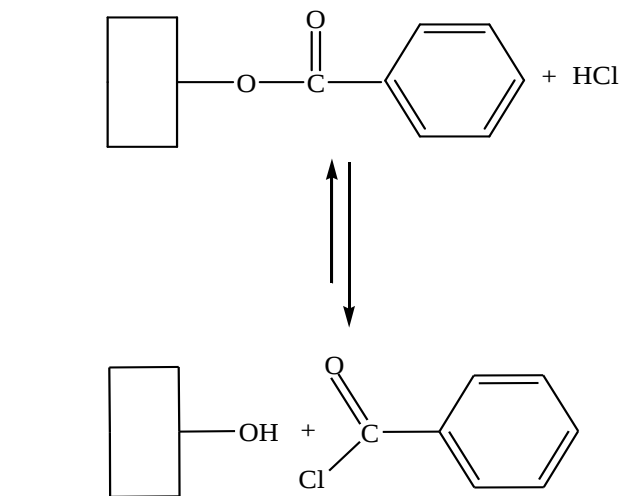


Figure IV.57 : Schéma du mécanisme de stabilisation du PVC P/charge de ND modifiée par le chlorure de benzoyle.

Aussi la température de début de dégradation du polyacétylène dans le cas de la formulation à charge modifiée par le DMDMS est de 403,5 °C et se termine vers 478 °C, alors que dans le cas de la charge modifiée avec le SDMDMS, le polyacétylène commence à se dégrader vers 404 °C et se termine vers 474 °C, enfin pour ce qui est de l'effet du chlorure de benzoyle, on note que le polyène commence à se dégrader vers 404 °C et termine se processus vers 483 °C.

Tableau IV.26 : Relevé des principales températures de dégradation.

Echantillons	T _d (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
PVC	240	255	287
PVC P/N.D. non modifiée	228	260	303
PVC P/N.D. modifiée par le D.M.D.M.S	255	265	300
PVC P/ N.D. modifiée par le S.D.M.D.M.S.	259	270	290
PVC P/N.D modifiée le C.B	269	280	311

V.4.2 Analyse mécanique dynamique des formulations

L'analyse mécanique dynamique (AMD) dans l'intervalle de température choisi entre -30 à et 100 °C, a permis de bien localiser la température de transition vitreuse T_g du PVC P vierge et des du PVC P chargé avec une charge de ND non modifiée et modifiée (figure H.1 en annexe).

L'AMD est une technique sensible, qui étudie l'effet de la température sur les propriétés mécaniques des matériaux [177]. Elle sépare le module dynamique E du matériau en deux parties distinctes [178,179]. Le module élastique ou de conservation (E') et module de perte ou visqueux (E''). Découlant de ces derniers modules, le facteur d'amortissement appelé $\text{Tang } \delta$, est un paramètre important caractérisant la viscoélasticité du matériau, indiquant le processus de relaxation [178-181].

Il représente le rapport entre le module de perte et le module de conservation. L'incorporation de fibre rigide réduit le pic de $\text{Tang } \delta$, en réduisant la mobilité des molécules du polymère [173, 182, 183].

Les résultats de l'évolution de $\text{Tang } \delta$ en fonction de la température sur les formulations F_0 et F_{20} chargées avec du ND non modifiée et modifiée données par la figure H.1, permettent de localiser les valeurs maximales de $\text{Tang } \delta$ et la température correspondant à ces pics. Ces dernières peuvent être assimilées en première approximation à la température de transition vitreuse (T_g) [180,184], qu'on a rapportées au tableau IV.27.

Tableau IV.27 : Déplacement de la température de transition vitreuse et $\text{Tang } \delta_{\max}$ en fonction de la modification de la charge de ND.

Formulations	$\text{Tang } \delta_{\max}$	Température (°C)
PVC	0,332	52
PVC/ND non modifié	0,75	39
PVC/ND modifié par le CB	0,3375	53
PVC/ND modifié par le DMDMS	0,338	54
PVC/ND modifié par le SDMDMS	0,329	55,2

Comparativement au PVC non chargé, le PVC/noyau de datte non modifiée donne une amplitude du pic de $\text{Tang } \delta$ supérieure (0,75) et une température T_g inférieure (39°C), alors que pour les autres formulations on observe un léger déplacement de la température de transition vitreuse vers des températures légèrement élevées s'est opéré.

On attribue cette augmentation du pic du facteur d'amortissement et la réduction de la température de transition vitreuse pour le composite à charge non traitée, à la facilité de la mobilité moléculaire [178,182,185], alors que dans les autres cas la diminution du paramètre d'amortissement et le déplacement T_g vers des valeurs supérieures à la formulation sont attribués à la réduction de la mobilité moléculaire et par conséquent à la compatibilité et aux interactions améliorées entre le PVC et la charge lignocellulosique à cause des traitements chimiques utilisés [178,182,185].

En effet, dans le cas de la modification au CB, comme on l'a signalé, une certaine plastification de l'interface conduit à plus de mobilité des chaînes macromoléculaires, ajouté au fait que l'adhésion interfaciale entre la charge et le PVC P et le ND est faible comparativement aux autres modifications, ce qui rend la température de transition vitreuse légèrement inférieur par rapport au PVC P chargé avec du ND modifié par le DMDMS et SDMDMS.

Dans les derniers cas précités, la mobilité étant plus réduite du fait d'une meilleure adhésion entre la charge et la matrice, induite par la modification, ce qui fait augmenter T_g .

Effectivement tel qu'on l'a remarqué lors de l'analyse des tests mécaniques, ces deux traitements offrent des résultats meilleurs, ce qui laisse supposer que la compatibilité entre la charge et la matrice est améliorée, chose que le test d'absorption d'eau confirme ainsi que l'amélioration de la stabilité thermique.

Ainsi, il semblerait que les interactions entre la lignine, les groupes alkyles du silane greffé sur la charge, et le PVC sont à l'origine de cette réduction de mobilité, particulièrement dans le cas du SDMDMS, qui rappelons du fait du prétraitement alcalin, la porosité de la charge est augmentée, qui peut être à l'origine d'enchevêtrements moléculaires, et la modification est améliorée.

Les enchevêtrements et l'amélioration de la compatibilité dans le cas de la modification au SDMDMS sont par voie de conséquence deux éléments de la réduction de la mobilité et de l'augmentation relative de T_g .

IV.4.3 Analyse morphologique des composites

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil puissant pour l'analyse des surfaces des matériaux, et permet de connaître les différences liées à une quelconque modification morphologique suite à la modification physico-chimique des surfaces.

Dans le cas de nos différentes formulations, on s'intéresse principalement à l'effet de la modification sur la compatibilité entre la charge et la matrice et par voie de conséquence à l'interface entre le PVC P et la charge non modifiée et modifiée.

Sur la figure IV.59, on donne l'image au MEB du PVC P chargé avec 20 pcr de noyaux de datte non modifiée.

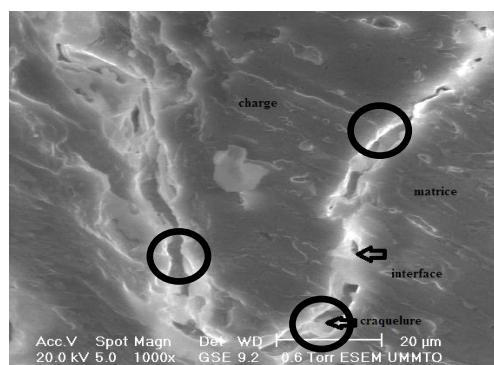


Figure IV.58 : Image MEB de PVC P/ charge de ND non modifiée.

On remarque sur l'image ci-dessus qu'il y a des vides et des craquelures entre la charge et la matrice PVC P. Si les vides peuvent être dus au manque de mouillabilité des charges par la matrice, qui rappelant est de nature hydrophobe, alors que la charge est hydrophile, il semble que les craquelures sont dus au détachement des charges [186, 187,188].

En effet, lors de l'élaboration, les cylindres chauffés de la calandre sont réglés pour avoir une épaisseur de film prédéfini, ce qui engendre un effet mécanique, qui ajouté à la différence de dilatation de la charge et de la matrice conduisent aux craquelures.

Enfin, les natures antagonistes des deux constituants de la formulation PVC P/charge de ND est à l'origine de la fragilité de l'interface charge/matrice [186].

Les figures IV.60 (a,b), IV.61 et V.61 donnent respectivement les images MEB de trois formulations :

1-PVC P chargé avec du ND modifié avec le SDMDMS,

2-PVC P chargé avec du ND modifié avec le DMDMS,

3-PVC P chargé avec du ND modifié avec le CB.

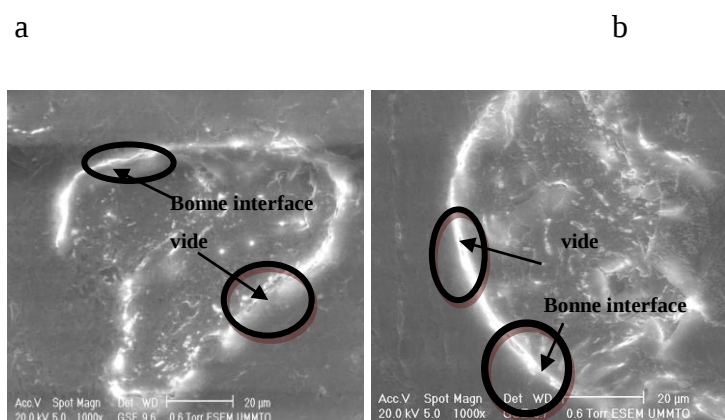


Figure IV.59 : a- Imagerie MEB du PVC P chargé par le ND modifié par : a,b- le SDMDMS.

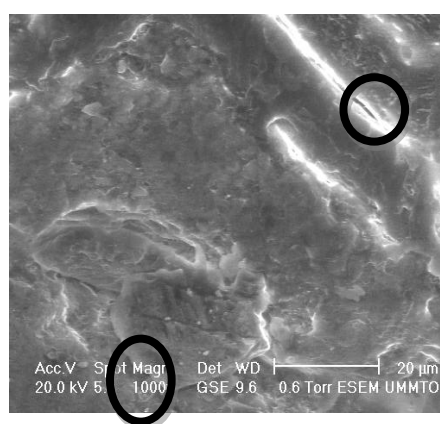


Figure IV.60 : Imagerie MEB du PVC P/ND modifié par le DMDMD.

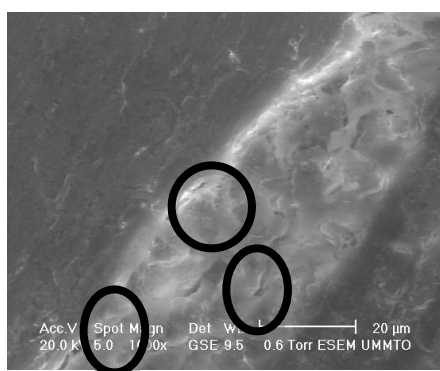


Figure IV.61 : Imagerie MEB du PVC P/ND modifié par le CB.

On remarque sur les images de la figure IV.60 que la compatibilité est améliorée comparativement à la formulation à charge non modifiée. Effectivement on remarque que les vides sont amoindris et la mouillabilité ainsi que l'adhésion charge-matrice sont nettement meilleur. Toutefois, on ne peut comparer d'une manière efficace sur ses images entre le PVC chargé avec du ND modifiée avec le DMDMS et la matrice chargé avec le SDMDMS.

Pour expliquer la première observation, on peut avancer que la compatibilité ainsi que la l'adhésion interfaciale sont améliorées grâce à la modification, cette dernière réduisant le caractère hydrophile est plus à même à être plus mouillée que la charge non modifiée. Il semblerait que les groupes silanes réduisent les tensions interfaciales, du fait des interactions qu'elles engendrent entre la surface des charges et le PVC P, résultat qui conforte ceux de la DMA, et le test d'absorption et les tests mécaniques.

Sur la figure IV.61, on remarque que les vides sont présent, néanmoins de moindre importance que pour le PVC P chargé avec du ND non modifié mais plus que pour les formulations à charge modifiée par le SDMDMS.

Un autre défaut apparait aussi est le déchaussement de charges, en d'autre terme, le fait que la charge sort de l'intérieur de la matrice. Ce défaut à une répercussion négative sur les propriétés mécaniques.

Pour le cas de la modification au CB (figure IV.62), non seulement des vides existent, mais aussi l'apparition de déchaussement de charges, chose qui constitue une faiblesse qui a une influence négative sur les propriétés mécaniques, toutefois il ne demeure pas moins que les défauts sont moindre par apport à ceux occasionnés par le ND non modifié dans la matrice PVC P.

En effet, la réduction de l'hydrophilie est un fait déjà montré par le test d'absorption et la légère amélioration des propriétés mécaniques comparativement aux formulations à charges non modifiées, ce qui permet d'avancer qu'il y a une relative l'amélioration de la compatibilité et de l'adhésion entre la charge et la matrice grâce à la modification au CB.

Des images MEB, on peut donc conclure que les modifications améliorent la compatibilité entre la charge et la matrice, l'interface charge-matrice, et la mouillabilité de la charge par le PVC P.

IV.4.4 Conclusion

A l'issue de ce chapitre on peut conclure que :

1. L'analyse thermogravimétrique du PVC P, et du PVC P chargé avec 20 pcr de noyaux de datte non modifiée ou modifiée montre Le PVC commence à se dégrader vers 240 °C avec dégagement d'acide chloridrique, étape auto-entretenue qui se termine vers 295 °C. A partir de cette température correspond à un autre processus de dégradation, celui du polyène formé lors de la dégradation du PVC. Le polyacétylène commence sa dégradation de 404 °C à 451 °C.

La formulation à charge non modifiée commence à se dégrader thermiquement à 228 °C, température inférieure à celle de T_d du PVC, fait qu'on peut attribuer à l'action des liaisons par pont hydrogène entre le PVC et les groupes hydroxyles de la charge lignocellulosique, qui jouent un rôle catalyseur et de promoteur de la perte de HCl.

Pour ce qui est de la dégradation du polyène pour la formulation à charge non modifiée, on remarque une stabilité thermique améliorée comparativement à la formulation F_0 ,

Les différentes modifications de la charge végétale font augmenter principalement les températures T_d et T_{10} comparativement au PVC P et à la formulation à charge non modifiée. On enregistre des T_d de 255°C, 259°C et 269°C pour le DMDMS, SDMDMS et CB respectivement, ainsi que des T_{10} de 265 °C, 270 °C et 280 °C dans le même ordre précité.

On attribue cette stabilité améliorée à l'effet des groupes silanes probablement greffés et à l'effet du noyau agrammatique du CB.

Les différentes valeurs de $\tan \delta_{\max}$ et T_g des différentes formulations données par la DMA montrent que seule la formulation PVC P/chargé avec le ND non modifiée donne une amplitude du pic de $\tan \delta$ supérieure (0,75) et une température T_g inférieure (39 °C), alors que pour les autres formulations (F_0 et F_{20} à charge modifiée) une réduction du pic de $\tan \delta$ ainsi qu'un léger déplacement de la température de transition vitreuse vers des températures légèrement élevées sont opérés (on enregistre pour la charge modifiée avec le SMDMS, DMDMS et CB, des $\tan \delta_{\max}$ et T_g respectivement de 0,329, 55.2 °C et 0,338, 54 °C et 0,3375, 53 °C).

Dans le cas de la charge non modifiée, on attribue cette observation à la facilité de mobilité moléculaire comparativement aux autres formulations, alors que pour les charges modifiées, on attribue ce fait dans le cas des silanes à la probable interaction entre la lignine, les groupes alkyles du silane greffé sur la charge, et le PVC, ce qui conduit la relative réduction de mobilité, particulièrement dans le cas du SDMDMS, qui rappelons du fait du prétraitement alcalin, la porosité de la charge est augmentée, qui peut être à l'origine d'enchevêtrements moléculaires, et la modification est améliorée.

Dans le cas de la modification au CB, une certaine plastification de l'interface conduit à plus de mobilité des chaînes macromoléculaires, ajouté au fait que l'adhésion interfaciale entre la charge et le PVC P et le ND est faible comparativement aux autres modifications, ce qui rend la température de transition vitreuse légèrement inférieure par rapport au PVC P chargé avec du ND modifié par le DMDMS et SDMDMS

2. Les images MEB confirment les différents résultats des différentes analyses à savoir l'analyse mécanique, le test d'absorption d'eau, l'ATG et l'AMD. En effet pour la formulation à charge non modifiée, on observe l'apparition de vides et de craquelure synonyme de mauvaise adhésion interfaciale, d'une faible compatibilité et d'une interface fragile, chose qu'on peut attribuer en premier lieu aux natures antagonistes de la charge et de la matrice et en second lieu à l'effet des contraintes mécaniques lors de l'élaboration de la formulation.

Pour les formulations à charge modifiée, on remarque une réduction des vides et des défauts, ce qui est conforme à l'idée de l'amélioration de la compatibilité suite aux modifications chimiques, ainsi que l'adhésion interfaciale. Ce qui conduit à plus de mouillabilité de la charge par la matrice. Toutefois, le SDMDMS et DMDMS conduisent à moins de défauts que le CB.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les propriétés physiques, mécaniques, morphologiques, thermiques et rhéologiques des composites bois- polymères dépendent de la structure des fibres ou charges végétales constituant le matériau ainsi que de leurs propriétés physico-mécaniques, de l'interface fibre ou charge/matrice. Les propriétés d'interface constituant un élément nodal pour une bonne compatibilité entre la matrice polymère et la charge ou renfort lignocellulosique, c'est pourquoi l'amélioration de la compatibilité est d'une importance capitale pour l'élaboration d'un composite avec de bonnes propriétés physico-mécaniques.

Comme, on a utilisé un déchet de PVC plastifié et semi rigide, en vue de sa valorisation, l'amélioration de l'interface charge/matrice et de la compatibilité peut constituer une solution à l'obtention d'un matériau composite avec des propriétés mécaniques et thermiques qui le rendent utilisables dans différentes applications.

Dans ce travail, on a opté pour la modification de la surface des charges végétales en vue de l'amélioration de la compatibilité, en utilisant trois modifications chimiques : prétraitement à la soude suivi de la modification au chlorure de benzoyle (CB), modification au dimethoxydimethylsilane (DMDMS) et prétraitement à la soude suivi d'une modification au dimethoxydimethylsilane (SDMDMS).

Les différentes analyses faite sur les charges ont montré que :

1. L'analyse physico-chimique du grignon d'olive, des noyaux de datte, et des tranches de roseaux, a indiqué qu'ils ont un taux d'holocellulose et de lignine qui leurs permet de les utiliser en tant que charge.
2. L'imagerie MEB montre des sections des différentes charges montre qu'elles ont une constitution fibreuse et poreuse.
3. Le taux d'absorption d'eau de la charge du grignon d'olive non modifiée est de 45%, alors que la modification de la charge de GO a fait diminuer à une valeur de 15 % pour le SMDMS, 20 % pour le CB et 22 % pour le DMDMS. Pour les noyaux de dattes, le taux d'absorption d'eau de la charge de ND non modifiée est de 38%, alors que pour la charge de ND modifiée par le SDMDMS, CB et DMDMS, les différents taux d'absorption d'eau sont respectivement : de 20 %, 21 % et 25 %.

Enfin, la charge du roseau non modifiée donne un résultat de 69%, chose que la modification de la charge du Ro a fait diminuer à une valeur de 49 % pour le

SMDMS, 43 % pour le CB et 40 % pour le DMDMS. On attribue ces diminutions à l'hydrophobie apportée par les nouveaux groupements probablement greffés sur la charge.

4. L'IRTF des charges non modifiées montre la présence de groupements caractéristiques des charges de nature lignocellulosiques.
5. Le traitement au CB modifie la structure en faisant augmenter la bande aux alentours de 1735 cm^{-1} des carbonyles et en diminuant la bande aux alentours de 3352 cm^{-1} des hydroxyles, dans le cas du grignon, et fait augmenter la bande aux alentours de 1728 cm^{-1} des carbonyles et engendre une diminution de la bande aux alentours de 3450 cm^{-1} des hydroxyles pour les noyaux de datte, et dans le cas du roseau la bande aux alentours de $1733,5\text{ cm}^{-1}$ des carbonyles augmente, alors que la bande aux alentours de 3410 cm^{-1} des hydroxyles, ce qui conforte l'idée de la réussite de benzylation.

Pour ce qui est des traitements au DMDMS et SDMDMS, on remarque pour le GO la diminution de la bande des hydroxyles, plus prononcée dans le cas du SDMDMS, et une apparition d'une bande aux alentours de 1371 cm^{-1} pour la charge modifiée au DMDMS et 1373 cm^{-1} pour la charge modifiée au SDMDMS caractéristique du groupe C-Si-C. Aussi pour la charge modifiée par ce dernier, on remarque l'apparition d'une bande aux alentours de 767 cm^{-1} attribuée au groupe Si-C ou Si-O.

Dans le cas du ND, la diminution de la bande des hydroxyles est aussi plus prononcée dans le cas du SDMDMS, et on remarque une apparition d'une bande aux alentours de 1368 cm^{-1} pour la charge modifiée au DMDMS, qui est située aux alentours de 1372 cm^{-1} pour la charge modifiée au SDMDMS, caractéristiques du groupe C-Si-C.

Enfin pour la charge du roseau, on remarque la diminution de la bande des hydroxyles, toujours plus prononcée dans le cas du SDMDMS, et une apparition d'une bande aux alentours de 1360 cm^{-1} pour la charge modifiée au DMDMS, qui est située aux alentours de 1362 cm^{-1} pour le SDMDMS et plus prononcée caractéristique de du groupe C-Si-C. Ces différentes observations font supposer que le greffage a bien lieu.

6. La stabilité thermique des charges modifiées est nettement meilleure que les charges non modifiées, toutefois la modification au SDMDMS offre des résultats meilleurs.

On enregistre en effet pour les charges non modifiées des températures T_d , T_{10} et T_{50} de valeurs respectives de 211,7 °C, 237 °C et 330 °C pour le GO, 201,2 °C, 246 °C et 322 °C pour le ND et enfin 215 °C, 254 °C et 340 °C dans le cas du roseau, alors que pour les charges modifiées au SDMDMS on note des température de 231°C, 280°C et 343 °C pour le GO, 230°C, 276°C et 339 °C pour le ND et enfin 239°C, 270°C et 354 °C dans le cas du roseau.

On peut attribuer l'amélioration de la stabilité thermique induite par les deux traitements au silane (DMDMS et SDMDMS) au manque de mouvement comparativement aux charges non modifiées, ce qui contribue au freinage de la dégradation, toutefois le SDMDMS par suite du prétraitement à la soude semble avoir plus de silane greffé, ce qui se répercute favorablement sur la stabilité thermique.

La stabilité thermique dans le cas du CB, est aussi améliorée, toutefois on peut l'attribuer au fait que l'estérification porte essentiellement sur l'hémicellulose, et que le groupement benzoyle remplaçant les hydroxyles des charges est plus volumineux, le désordre par conséquent augmente en réduisant aussi les interactions du type hydrogène.

De ce fait, la chance de rencontre des radicaux formés par la dégradation ou la dépolymérisation de l'hémicellulose et même quelques éléments phénoliques de la lignine avec les chaînes bio- macromoléculaires est réduite. Ainsi y a une relative stabilisation thermique des charges modifiées au CB comparativement aux charges non modifiées.

L'étude mécanique et du taux d'absorption d'eau des matériaux composites à base de déchet de PVC semi rigide (PVC SR) et de déchet de PVC plastifié (PVC P) et élaborés par calandrage permet de conclure :

1. Dans le cas des composites PVC SR/ charges végétales utilisées, les modules de Young de tous les composites restent inférieurs au module de la matrice PVC SR. On remarque aussi pour le composite chargé avec du GO qu'à partir des formulations F₃₀, que les modifications n'apportent pas beaucoup d'amélioration relativement aux formulations à charge non modifiée, chose due à la mauvaise dispersion à des taux de charge élevée, et que la modification au CB donne des résultats faibles comparativement au DMDMS et SDMDMS.

Pour le ND, la modification au SDMDMS donne des résultats meilleur, qui par apport à la charge non modifiée améliore de 13%, 10%, 7,56%, 5,5% et 7,7 % et 4,7 % le module des formulation F₁₀, F₂₀, F₃₀, F₄₀, F₅₀ respectivement.

Enfin pour le RO, on remarque que pour la charge non modifiée, de la formulation F₁₀ (avec un module de 40 MPa) à la formulation F₃₀ (53 MPa), le module augmente, et à partir de cette formulation il diminue jusqu'à la formulation F₅₀ (20 MPa).

Les modifications quant à elles apportent une légère amélioration du module par rapport aux formulations à charge non modifiée. Néanmoins, la charge modifiée avec le SDMDMS donne de meilleurs résultats, sauf pour la formulation à 40 pcr, qui présente un module inférieur comparativement aux autres formulations à même teneur en charge mais modifiée par le CB et le SDMDMS.

On attribue les différentes améliorations à l'amélioration de la compatibilité entre les charges et la matrice PVC SR. En effet la réduction du caractère hydrophile favorise les interactions entre les deux éléments constituant les composites, qui dans le cas du DMDMS et SDMDMS, sont des interactions entre la lignine et les groupes alkyles du silane greffé sur les charges avec le PVC. Aussi, la porosité induite par le prétraitement sodique peut être un paramètre de l'amélioration de la compatibilité. Ce paramètre peut engendrer des enchevêtrements moléculaires qui cause la diminution de la mobilité et l'augmentation la rigidité.

2. L'allongement et la contrainte des composites PVC SR /charges utilisées diminuent en fonction de la teneur en charge non modifiée ou modifiée.

La diminution de l'allongement et de la contrainte comparativement à la matrice, démontre la mauvaise adhésion inter-faciale. Néanmoins, les différentes formulations des composite à charge modifiées offrent des résultats meilleurs que celles à charges non modifiées, principalement pour celles à charges modifiées par le SDMDMS.

Effectivement, en plus du rôle de la lignine comme agent de couplage, des interactions peuvent avoir lieu entre les groupes alkyles du silane probablement greffé à la charge végétale et le PVC, et comme le prétraitement avec la soude dans la modification au SDMDMS peut engendrer de la porosité sur la surface de la charge, des enchevêtrements peuvent avoir lieu et conduire à un rapprochement de la charge et du PVC SR.

3. Les différents composites à matrice PVC SR et à charges de GO, ND et RO donnent des augmentations des taux d'absorption d'eau en fonction de la teneur en charges végétales qu'elles soient modifiées ou non. Cependant, les formulations à des différents composites à charges modifiées ont des absorptions inférieures par rapport à celles à charge non modifiée.

Dans le cas des charge non modifiées, ce résultat est lié au caractère hydrophile des charge, qui renferment des groupes polaires capables d'interactions physiques avec l'eau, ainsi qu'une constitution poreuse qui peut être à l'origine de phénomènes de capillarité.

Dans le cas des charges modifiées, il est évident que la réduction de l'absorption est due à la diminution du caractère hydrophile à cause de la modification chimique engendrée par les différents traitements.

La modification au SDMDMS se distingue des autres par la réduction du caractère hydrophile des charges modifiées, qu'on peut relier au fait que le prétraitement sodique est un choix judicieux pour faciliter les modifications ultérieures des charges. Ce qui a comme conséquence un greffage amélioré du silane sur les charges végétales, et une amélioration de la compatibilité charge /matrice.

4. Pour ce qui est du PVC P/charges végétale, le module augmente en fonction de la teneur en charge comparativement au PVC P, néanmoins les charges modifiées donnent de résultats meilleurs.

On attribue ceci, dans le cas des composite à charges non modifiées, à la rigidité apportée des charges, avec un contact relatif assuré entre la matrice et les charges par des interactions donneur-accepteur de proton entre le PVC et les lignines des charges. Ajouté à cela, la porosité des charges peut aussi conduire à des enchevêtrements moléculaires, ce qui favorise la rigidité du composite.

La présence du plastifiant, facilite la dispersion des différentes charges dans la matrice, ce qui conduit à une augmentation du module de Young en fonction de la teneur en charges végétales.

Toutefois, à forte teneur de ces dernières, la mauvaise dispersion empêche la modification d'apporter une amélioration

5. L'allongement et la contrainte à la rupture diminuent en fonction de la teneur en charges, toutefois les formulations à charges modifiées enregistrent des résultats supérieurs que pour celles à charges non modifiées. Cependant à forte teneur en les modifications n'apportent presque pas d'amélioration.

Pour les composites à charges non modifiées, malgré l'existence d'interactions entre les charges non modifiée et la matrice PVC et la qualité d'agent de couplage naturelle de la lignine dans le système PVC / charge végétale, le caractère hydrophile des charges est à l'origine de défaut, de mauvaise adhésion et dispersion.

L'amélioration de l'interface liée à la compatibilité relativement améliorée dans le cas du SDMDMS et du DMDMS (quoique de moindre importance que le SDMDMS) est due aux lignines et aux groupes alkyles du silane greffé sur les farines , qui établissent des interactions avec le PVC .

Le prétraitement à la soude suivi du traitement au DMDMS peut engendrer plus de porosité, ce qui renforce les phénomènes d'enchevêtrements moléculaires de la matrice sur la charge végétale. Aussi, le prétraitement alcalin permet de libérer des sites pour une ultérieur réaction de greffage, les phénomènes d'absorption et de capillarité étant renforcé par la porosité créée. Enfin, la cellulose peut aussi réagir avec le silane choisit, du moment que le traitement alcalin la transforme en une forme plus accessible aux réactifs.

Pour ce qui est du CB, aussi faible soit l'amélioration de l'interface du fait de la modification, il y a réduction du caractère hydrophile des charges et par conséquent un rapprochement entre la charge et la matrice PVC P peut être envisageable. Toutefois la plastification que certains auteurs attribuent au traitement au CB peut être à l'origine des faibles propriétés mécaniques.

6. Letaux d'absorption d'eau des composite PVC P/charges de GO, ND et Ro, augmentent en fonction de la teneur en charges végétales qu'elle soit modifiées ou non, et les valeurs enregistrées du PVC P/charges non modifiées sont supérieurs aux différentes formulations des composite PVC rigide/charges non modifiée.

Dans le cas de la charge non modifiée , ce résultat est lié au caractère hydrophile des charges. Aussi , comme le PVC est plastifié , des vides existent entre les molécules du PVC qui sont plus mobiles que le PVC SR, ce qui favorise les phénomènes de capillarité et par conséquent l'absorption d'eau.

Dans le cas des charges modifiées, on remarque une diminution de l'absorption d'eau comparativement à aux non modifiées. Fait qu'on peut attribuer à la réduction du caractère hydrophile à cause des modifications chimiques engendrée par les différents traitements.

7. Enfin, le prétraitement à la soude suivi du traitement au SDMDMS est le traitement qui offre les meilleurs résultats du point mécanique et selon les résultats du test d'absorption d'eau.

Entre tous les composites, on a choisit pour des raisons environnementales, techniques et économiques la formulation du composite PVC P chargée avec 20pcr de charge de noyaux de datte, et après une étude thermique, rhéologique et morphologique on a conclu :

1. La formulation à charge non modifiée commence à se dégrader thermiquement à 228 °C, température inférieure à celle de T_d du PVC, fait qu'on peut attribuer à l'action des liaisons par pont hydrogène entre le PVC et les groupes hydroxyles de la charge lignocellulosique, qui jouent un rôle catalyseur et de promoteur de la perte de HCl.

Pour ce qui est de la dégradation du polyène pour la formulation à charge non modifiée, on remarque une stabilité thermique améliorée comparativement à la formulation F_0 ,

Les différentes modifications de la charge végétale fait augmenter principalement les températures T_d et T_{10} comparativement au PVC P et à la formulation à charge non modifiée. On enregistre des T_d de 255°C, 259°C et 269°C pour le DMDMS, SDMDMS et CB respectivement, ainsi que des T_{10} de 265 °C, 270 °C et 280 °C dans le même ordre précité.

On attribue cette stabilité améliorée à l'effet des groupes silanes probablement greffés et l'effet du noyau agrammatique du CB.

2. Les différentes valeurs de $T_{\text{ang } \delta_{\text{max}}}$ et T_g des différentes formulations données par la DMA montrent que seule la formulation PVC P/chargé avec le ND non modifiée donne une amplitude du pic de $T_{\text{ang } \delta}$ supérieure et une température T_g inférieure (39 °C), alors que pour les autres formulations (F_0 et F_{20} à charge modifiée) une réduction

du pic de Tang δ ainsi qu'un léger déplacement de la température de transition vitreuse vers des températures légèrement élevées se sont opérés.

Dans le cas de la charge non modifiée, on attribue cette observation à la facilité de mobilité moléculaire comparativement aux autres formulations, alors que pour la charge modifiée on attribue ce fait dans le cas des silanes à la probable interaction entre la lignine, les groupes alkyles du silane greffé sur la charge, et le PVC, ce qui conduit la relative réduction de mobilité, particulièrement dans le cas du SDMDMS, qui rappelons du fait du prétraitement alcalin, la porosité de la charge est augmenté, qui peut être à l'origine d'enchevêtrements moléculaires, et la modification est améliorée.

Dans le cas de la modification au CB, une certaine plastification de l'interface conduit à plus de mobilité des chaînes macromoléculaires, ajouté au fait que l'adhésion interfaciale entre la charge et le PVC P et le ND est faible comparativement aux autres modifications, ce qui rend la température de transition vitreuse légèrement inférieur par apport au PVC P chargé avec du ND modifié par le DMDMS et SDMDMS

3. Les images MEB confirment les différents résultats des différentes analyses à savoir l'analyse mécanique, le test d'absorption d'eau, l'ATG mécanique. En effet pour la formulation à charge non modifiée, on observe l'apparition de vide et de craquelure synonyme de mauvaise adhésion interfaciale, d'une faible compatibilité et d'une interface fragile, chose qu'on peut attribuer en premier lieu aux natures antagonistes de la charge et de la matrice et en second lieu à l'effet des contraintes mécaniques lors de l'élaborations de la formulation.

Pour les formulations à charge modifiée, on remarque une réduction des vides et des défauts, ce qui est conforte l'idée de l'amélioration de la compatibilité suite aux modifications chimiques, ainsi que l'adhésion interfaciale. Ce qui conduit à plus de mouillabilité de la charge par la matrice. Toutefois, le SDMDMS et DMDMS conduisent à moins de défauts que le CB.

4. Ainsi, au terme de cette étude, on peut conclure que la modification au SDMDMS est la meilleurs de toute, et comme les écarts mécaniques entre les formulations à charges modifiées et celles à charges non modifiées sont toutefois relativement petits, on peut

avancer qu'on peut s'en passer de la modification dans certains domaines d'applications.

Les principales perspectives qui apparaissent à l'issue de cette thèse concernent les nouvelles applications qui peuvent être envisagées pour nos composites, ainsi que des perspectives de recherches.

On pourrait effectivement proposer l'utilisation de nos composites à matrice de déchet de PVC SR dans l'étanchéité, revêtement des sols et décoration, alors que pour les composites à matrice de déchet PVC P, on peut proposer leurs utilisations dans la fabrication de saques, de protège cahier et aussi dans la décoration.

Les nouvelles perspectives de recherches qui s'ouvrent, c'est pour répondre aux questions suivantes :

1. Est-ce que nos composites se dégradent sous l'actions de micro-organismes et particulièrement pour les composites à base de matrice PVC P ?
2. Est-ce que nos matériaux élaborés résistent aux attaques d'agents chimiques et à la dégradation UV ?
3. Est-ce que la migration du DOP est ralentie par l'incorporation d'une charge lignocellulosique dans une matrice PVC ?
4. Est-ce qu'un traitement physique de la surface des charges pourrait donner des résultats meilleurs avec moins de frais ?

Références bibliographiques

1. Cherizol R., Sain M., Tjong J., *Open . J. Polym Chem.*5 (2015) 1.
2. Ashori A., *Bio. Technol.* 99 (2008) 4661.
3. Thibaud S. Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : Obtention de nouveaux matériaux, Thèse de doctorat présentée à l'université de Toulouse (1995).
4. Oksman K., Skrifvars M., Selin J.F., *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 1317
5. Rohit K., Dixit S., *Polym. Ren. Res.* 7(2) (2016) 43.
6. Labat G. Les Bois Polymères et leurs applications. Dijon, CRCI Bourgogne (2008).
7. Dammer L., Carus M., Raschka A., Scholz L., nova-Institute for Ecology and Innovation, Allemagne, (2013).
8. Farag MM., *Mat. Design.* 29 (2008) 374.
9. Hong CK, Hwang I, Kim N , Park DH , Hwang BS, Nah C., *J. Indust. Eng. Chem.*14 (2008) 71.
10. Wood plastic – composites. A technical review of materials, process and application. Tangram technology ltd (2002).
11. Panthapulakkal S, Zereschkian A, Sain M., *Biores. Technol.* 97 (2006) 265.
12. Clemons C., *J. Forest. Prod.* 52 (2002) 10.
13. Béakou A, Ntenga R, Lepetit J, Atéba JA, Ayina LO., *Appl. Sci. Manufact. A* 39 (2008) 67.
14. Schwarzingner C, Leidl M, Putz R., *J. Anal. Appl. Pyrol.* 83 (2008) 213.
15. Optimat Ltd and MERL Ltd. Wood plastic composites study - technologies and UK market opportunities, The Waste and Resources Action Programme (2003).
16. Michaud F. Rhéologie des panneaux composites Bois/Thermoplastiques sous chargement thermomécaniques, aptitude au postformage, Thèse de doctorat présentée en cotutelle à la Faculté des Études Supérieures de l'Université Laval, Québec (2003).
17. Gay D. Les matériaux composites, Edition Paris : Hermes (1997).
18. Bledzki AK, Gassan J., *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 221.
19. Naghi K.A., Tajvidi M, S., *Polym. Compos.* 28(2007)273.
20. Stauder F , Des composites renforcés de fibres végétales .Fiche n°63 ,CRCI ARIS (2007).
21. Nourbakhsh A., Ashori A., *Biores. Technol.*101 (2010) 2525.
22. Wang Y.C., Wong P.M.H., Kodur V., *Comp. St.* 80(1) (2007) 131.
23. Bindi H, Léveque J, Parisse A. Les 6^{ème} rencontres technologique.la Valette-du-Var (2006).

24. John M.J.,Anandjiwala R.D., *Polym. Compos.* 29 (2008) 187.
25. Munder F, Fürll Ch, Hempel H., *J. Nat. Fib.*1 (2004) 49.
- 26.Bessadok A, Marais S, Gouanvé F, Colasse L, Zimmerlin I, Roudesli S, Métayer M., *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 685.
- 27.Widsten P., Kandelbauer A., *Biotechnol Adv.* 26 (2008)379.
28. Colonna P. La chimie verte, *Editions TEC et DOC*, Lavoisier (2006).
29. Noël M., Elaboration d'un matériau composite innovant à base de bois et de bio-polymère d'acide lactique, thèse de doctorat présentée à l'université de Poincaré-Nancy 1(2007).
30. Zerhouni A.,Caractérisation des propriétés physico-chimiques des boues issues des principaux procédés papetiers, mémoire présenté à l'université du Québec (2010).
31. Boeriu CG, Bravo D, Gosselink RJA, Van Dam JEG., *Indust. Crops. Prod.* 20 (2004) 205.
- 32.Paiva M.C., Ammar I., Campos A.R., Cheikh R.B., Cunha A.M., *Compos. Sci and Technol.* 67(2007) 1132.
- 33.Gupta BS, Reiniati I, Laborie MPG ., *Coll. Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 302 (2007) 388.
- 34.Aouidi F., Etude et valorisation de feuilles de l'olivier *Olea europaea* dans l'industrie agro-alimentaire Thèse de doctorat, Génie Biologique, Université de Carthage (2012).
- 35.Chafaa S., Bachir A.S.,Boukhadra M., Achi A., *J. A. Pl. Sci.* 23(3) (2014) 3637.
- 36.Henry S., L'huile d'olive, son intérêt nutritionnel, ses utilisations en pharmacie et cosmétique Diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie, Université de Nancy (1972).
- 37.Gigon F., *Phyt.* (2010) 8.
- 38.Breton C, Tersac M., Berville A, *J. Biog.* 33 (2006) 1916.
- 39.Chazan-Gillig S., *Peuples Méd.* (62-63) (1993) 97.
- 40.Veillet S., Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive :Entre Tradition et Innovation, Thèse de Doctorat, spécialité : chimie, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse (2010).
- 41.http://www.huffpostmaghreb.com/2014/07/12/algerie-huile-dolive_n_5580134.html
- 42.Barjol J.L., *O. C. L.* 21 (5) (2014) 1.
- 43.Meziane S., *Ener. Renouvs.*16(2) (2013) 379.
- 44.Kelli A., Chentouf M., Ayadi M, *Renc. Rech. Rumi.* (2009) 16, 58.
- 45.Chaabane K, BergaouiR, Ben Hammouda M., *W. Rab sci.* 5(1) (1997) 17.
- 46.S. Roussas I.Perraud-Gaim', Lakhta H., Aouidi F.,Labrousse Y., Belkace N., Macarie H.,Artaud J. *Olivebioteq* S12.C3 (2009)293.

47. Djadouf S; Tahakourt A; Chelouah N; Merabet D., *Com. Sci. Tech.*. 9 (2011) 1.
48. Houmani M., Tisserand J.L., *Ann. Zootech.* 48 (1999) 199.
49. Chemani H., *21ème Congrès Français de Mécanique Bordeaux* (2013).
50. Ibrahim K., Gaddas F., *J. Fundam. Appl. Sci.*, 7(3) (2015) 322.
51. Siracusa G., La Rosa A.D., Siracusa V., Trovato M., *J. Poly. Emt.* 9(4) (2001) 157.
52. Boukerrou A., Krim S., Djidjelli H., Ihmouchen C., Martinez J. J., *J. Appl. Poly. Sci.* 122 (2011) 1382.
53. Nancib A., Production de l'acide lactique par *Lactobacillus casei* subsp. *Rhamnosus* sur jus de dattes : cinétique et optimisation en cultures discontinues, semi-continues et continues, thèse de Doctorat, Institut National de Polytechnique de Lorraine (2007).
54. Daas Amior S., Etude quantitative des composés phénoliques des extraits de trois variétés de dattes (*Phoenix dactylifera* L.) et évaluation in vitro de leur activité biologique, mémoire de Magister, Université de Batna (2009).
55. Djoudi I, mémoire de magister en sciences agronomiques, option : Agriculture et environnement en régions arides, Université de Biskra (2012).
56. Riahi K., Ben Mammoub A., Ben Thayer B., *J. Haz. Mat.* 161 (2009) 608-
57. Chandrasekaran M., Bahkali A.H., *S. J. Bio. Sci.* 20 (2013) 105.
58. Al-farsi M.A., Chang Y.L., *Crit. Rev. Food. Sci. Nut.* 48 (2008) 877.
59. Gros-Balthazard M., Newton C., Ivorra S., Tengberg M., Pintaud J.C., Terral J.F., *Rev. Eth.* 4 (2013) 1.
60. Daher Meraneh A., Détermination du sexe chez le palmier dattier : Approches histocytologiques et moléculaires, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier 2 (2010).
61. Ashraf Z., Hamidi-esfahani Z., *Food. Rev. Int.* 27 (2011) 101.
62. Estanove P ; Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens. 11 (1990) 301.
63. Mebirouk née Boudechiche L., Thèse de Doctorat, Université de Annaba (2010).
64. Besbes S., Blecker C., Deroanne C., Drira N., Attia H., *J. Food. Chem.* 84 (2004) 577.
65. Al-qaessi F., Abu-farah L., *Ener. Sources.* 32 (2010) 1316.
66. Sekirifa M.L., Hadj-Mahammed M., Pallier S., Baameur L., Richard D., Al-Dujaili A.M., *J. Anal. Appl. Pyr.* 99. (2013) 155.
67. Hossain M.Z., Waly M.I., Singh V., Sequeira V., Rahman M.S., *Pol. J. Food. Nutr. Sci.* 64 (2014) 215.

68. Saifelnasr E. O. H; Mohamdi T.F., El-Tahan A. A. H., *Egyp. J. Sh. Goat. Sci.* 9(3) (2014) 79.
69. Vandepopuliere J.M., Al-Yousef Y., Lyons J.J., *Poultry. Sci.* 74 (1995) 1134.
70. Rahman M.S., Kasapis S., Al-Kharusi N.S.Z., Al-Marhubi I.M., Khan A.J., *J. Food Eng.* 80 (2007) 1.
71. Hamma A., Kaci M., Pegoretti A., *J. Appl. Polym. Sci.* (2013) 4314.
72. Devshony S., Eteshola A., Shani A., *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 69 (1992) 595.
73. Saltonstall K, *Proc. Nat. Ac. Sci.* 99 (4) (2002) 2445.
74. Perez A., Le Roseau Commun (*PHRAGMITES AUSTRALIS*) influence t-il la composition spécifique et le développement larvaire d'amphibiens ? Amélie PEREZ, Mémoire , Université de Montréal (2011).
75. Stephen Ailstock M., Michael Norman C., Bushmann P.J, *Rest. Eco.* 9(1) (2001) 49.
76. Maheu-Giroux M., de Blois S., *Land. Ecol.* 22 (2007) 285.
77. Collin G., Le contrôle du Phragmites (*PHRAGMITES AUSTRALIS*) dans les milieux humides et ses effets, Essai, Université de Sherbrooke (2015).
78. Köbbing J.F., Thevs N. , Zerbe S., *Mires P.* 13 (2013) 1.
79. Gratton C., Denno R.F., *Restor. Ecol.* 13 (2005) 358.
80. Lavoie C., Envahissement du roseau commun le long des corridors routiers : état de situation, causes et gestion, Bibliothèque nationale du Québec (2008).
81. Claude H., Broome W.S., Hoover M.T., *W. Sci. Tech.* 29 (4) (1994) 177.
82. Windham L., *WETLANDS.* 2 (2001) 179.
83. Si Ammar K., Alimentation du lapin de chair : valorisation de sources de fibres disponible en Algérie, Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou (2012).
84. Giroud V., Esser D., Fournet L., Davoli F., *Nov.* 4.2 (2007) 869.
85. M. Vymazal J., *Water.* 2 (2010) 530.
86. Per-Anders H., Hans F., *Agr. Ecos. Env.* 102 (2004) 365.
87. Iital A., Klõga M., Kask Ü., Voronova V. Cahill B., Maritime Institute in Gdansk (2012).
88. Sathitsuksanoh N., Zhu Z., Templeton N., Rollin J.A., Harvey S.P., Zhang Y-H P., *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 6441.
89. Srivastava J., Swinder J. S. Kalra., Naraian R., *Appl. Water. Sci.* 4 (2014) 193.

90. Mercier J.P., polymérisation des monomères vinyliques, presse polytechnique romandes, (1983).
91. Duval C., matière plastique et environnement., *DUNOD*, paris (2004).
92. Hruska Z., Guesnet P., C.salin, Couchoud J.J., Poly(chlorure de vinyle) ou PVC, *Tec. Ing. AM 3325 V3*.
93. Klapiszewski L., Pawlak F., Tamaszewska , T.Jesionowski T., *Polym. 7* (2015) 1767.
94. Boukerrou A., Beztout M, Djidjelli H., Krim S., Hammiche D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 556 (2012) 223.
95. Kiani H., Ashori A., Mozaffari S.A., *Polym. Bull.* 66 (2011) 797.
96. Yue X., Chen F., Zhou X., *BioRes.* 6(2) (2011) 2022.
97. Crespo J.E., Sanchez L., Parres F., Lopez J., *J. Therm. Comp. Mat.* 22 (2009) 259.
98. Tungjitpornkull S., Sombatsompop N., *J. Mater. Process. technol.* 209 (2009) 3079.
99. Wang H., Sheng K., Adl M, Qian X., *J. Bionic. Eng. Suppl.*5(2008)28-33.
100. Saini G., Choudhary V., Bhardwaj R., Narula A.K., *J. Appl. Polym. Sci.*107 (2008) 2171.
101. Djidjelli H., Boukerrou A., Rabouhi A., Founas F., Kaci M., Zefouni O., Djillali N., Belmouhoub L., *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008) 1459.
102. Zheng Y.T., Cao D.R., Wang D.S., Chen J.J., *Compos A.* 38 (2007) 20.
103. Sombatsompop N., Chaochanchaikul K., Phromchirasuk C., Thongsang S., *Polym. Int.* 52(2003) 1847-1855.
104. Nachtigall S.M.B., Cerveira G.S., Rosa S.M.L., *Poly.Test.*26(2007) 619-628.
105. Herrera-Franco P.J., Valadez-González A., *Comp. A* 35(2004) 339.
106. Dixit S., Verma P., *Adv. Appl. Sci. Res.* 3(3) (2012) 1463.
107. Srinivasa C.V. Bharath .K.N., *Inter. J. Mater. Biomat. Appl.* 2(2) (2012) 12.
108. Threepopnatkul P., Kaerkitcha N., Athipongarporn N., *Compos. B.* 40 (2009) 628.
109. *TAPPI. Acid-insoluble lignin in wood and pulp.* T 222 om-02 (2002).
110. *TAPPI. Preparation of wood for chemical analysis.* T 264 cm-97 (2007).
111. *TAPPI. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C*T 211 om-02(2002).
112. Letellier L., Didier M.F., Caractérisation chimique, physique et mécanique de pieux anciens, Mémoire d'Ingénieur, Université de la Lorraine, France (2012).

113. Benyoucef S., Harrache D., *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (3) (2015) 765-772.
114. Annie P.S., Boudenne A. , Ibos L., Candau Y. , Joseph K. , Thomas S., *Comp. A* 39 (2008) 1582–1588.
115. Ghasemi1I. , Farsi M.,*Ir. Poly.J.* 19 (10) (2010) 811-818.
126. Chand N., Das Jhod, B., *BioRes.* 3(4) (2008) 1228.
117. Rabouhi A., Boukerrou A., Kaci M., Djidjelli H.,Vega J. J. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, (2010) 535.
118. Leonard Y., Waikambo M., Martin P.A., *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 2222.
- 119.Singh B., Gupta M., Verma A., *Polym. Compos.* 17(66) (1996) 91.
120. Wang B., Panigrahi S., Crerar W., Tabil L., Application of pre-treated flax fibers in composites. Written for presentation at the CSAE/SCGR Meeting ,Montréal, Québec (2003).
121. Mohanty A.K., Msra L.,Drza T., *Comp. Inter.*8(5) (2001) 313.
122. Milot F. R., Étude de la mouillabilité et de la perméabilité d'un renfort unidirectionnel de Lin-Papier. Mémoire de maîtrise, Université du Québec (2013).
- 123.Martín-Lara M.A.,Pagnanelli F., Mainelli S., Calero M., Torob L., *J. Hazard. Mater.*156 (2008) 448.
- 124.Gañan P., Cruz J., Garbizu S. ,Arbelaiz A., Mondragon I., *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1489.
- 125.Poletto M., Zattera A.J., C. Santana R.M.C., *J. Appl. Polym. Sci.* 126 (2012) 336.
- 126.Bledzki A.K., A. Mamun A.A., Volk J., *Compos. A.* 41 (2010) 480.
- 127.Sgriccia N., Hawley M.C., Misra M., *Compos. A.* 39 (2008) 1632.
128. Alawar A., Hamed A.M., Al-Kaabi K., *Compos. B.* 40 (2009) 601.
- 129.Valadez-Gonzaleza A., Cervantes-Uca J.M., Olayob R., Herrera-Francoa P.J., *Compos. B.* 30 (1999) 309.
- 130.Bodîrlău R., Teacă C.A., *Rom. J. Phys.* 54(2009) 93.

131. Xiao B., Sun X.F., Sun R., *Polym. Degrad. Stabi.* 74 (2001) 307.
132. Britcher L., Kehoe D., Matisons J., Swincer G., *Macrom.* 28 (1995)3110.
- 133.Ronga M.Z., Zhang M.Q., Liu Y., Yang G. C., Zeng H.M., *Compos. Sci. Tech.* 61 (2001)1437.
134. Khan M.A., Hassan M. M., *J. Appl. Polym. Sci.*100 (2006) 4142.
135. Thigaut P., Modification de la structure chimique du bois par des alocoxysilanes diversement substitués, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 (2006).
136. Evans P.D., Owen N.L. , Schmid S., *Polym. Degrad. Stab.*76 (2002) 291.
- 137.Albano C., González J., Ichazo M., Kaiser D., *Polym. Degrad. Stab.* 66 (199) 179.
138. Siracusa G., La Rosa A.D., Siracusa V., Trovato M., *J. Polym. Environ.* 44 (2002) 1766.
- 139.Valcineide O., Tanobe A., Sydenstricker T.H.D., Munaro M., Amico S.C., *Polym. Test.* 24 (2005) 474.
140. Zhou X.P., Li R.K.Y., Xie X.L., Tjong S.C., *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 1055.
141. Arzondo L.M., Vazquez A., Carella J.M., Pastor J.M., *Polym. Eng. Sci.* 44 (2004) 1766.
142. Xie H., Jarvi P., Karesoja M., King A., Kilpelainen I., Argyropoulos D.S., *J. Appl. Polym. Sci.* 11 (2009) 2468.
143. Jakab E., Várhegyi G., Faix O., *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 56 (2000) 273.
144. Araújo J.R., Waldman W.R., De Paoli M.A., *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1770.
145. Yang H., Yan R. , Chen H., Lee D.H. , Zheng C.,*Fuel.* 86 (2007) 1781.
146. Ouajai S., Shanks R.A., *Polym. Degrad. Stab.* 89 (2005) 327.
- 147.Fung K.L., Xing X.S., Lia R.K.Y., Tjonga S.C., Mai Y.W., *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 1255.
- 148.Fung K.L., Li R.K.Y., Tjong S.C., *Appl. Polym. Sci.* 85(2002) 169.

149. Tserkia V., Matzinosa P., Kokkoub S., Panayiotou C., *Compos. A* 36 (2005) 965.
150. Castellano M, Gandini A, Fabbri P, Belgacem MN., *J. Col. Inter. Sci.* 273 (2004) 505.
151. Hornof V., Kokta B.V., Valade J.L., Fassen J.L., *Thermoch. Acta* 19 (1977) 63.
152. Thiebaut S., Borredon M.E., Baziard G., Senocq F., *Bio.Technol.* 59(1997) 103
153. Djidjeli H., Boukerrou A., Founas R., Rabouhi A., Kaci M., Farenc J., Vega J.J.M., Benachour D., *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 3630.
154. Bledzki A.K., Letman A., Viksne A., Rence L., *Comp. A* 36 (2005) 789.
155. Georgopoulos S.Th., Tarantili P.A., Avgerinos E., Andreopoulos A.G., Koukios E.G., *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 303.
156. Crespo J.E., Balart R., Sanchez L., Lopez J., *Int. J. Adh. Adh.* 27 (2007) 422.
157. Maldas D., Kokta V., Daneault C., *J. Vinyl .Technol.* 11(2)1989.
158. Matuana, L. M.; Mengelloglu, F., *J. Vinyl. Addit. Technol.* 7(2001) 67.
159. Dominkovics Z, Danyadi L , Pukanszky B. , *Comp. A* 38 (2007) 1893.
160. Kokta V., Maldas D., Daneault C., Beland P., *J. Vinyl .Technol.* 12(3)(1990)146.
161. Islam Md.N., Rahman Md. R., Haque Md. M., Huque M. M., *Comp. A* 41(2010) 192.
162. Zurina, M., Ismail, H, Bakar A. A., *J. Rein. Plast. Compos.* 23(13) (2004) 1397.
163. Samir K., *Polym. Adv. Technol.* 15(2004) 612.
164. Z., Chen Y., Wang C., Chu Y.L.F., Jin L., *BioRes.* 9(4) (2014) 7389.
165. Abed I., Paraschiv M., Loubar K., Zarouba F., Tazerout M., *BioRes.* 7(1) (2012) 1200.
166. Hammiche D., Boukerrou A., Djidjelli H., Djerrada A., *J. Vinyl. Add. Technol.* 19 (2013) 225.
167. Rowell R.M., Han J.S., Rowell J.S., *Characterization and Factors Effecting Fiber Properties*, Ed Natural Polymers and Agrofibers Composites, Brésil (2000).
168. Bruce S. D., Hans-Joachim G.J., Kenneth P. V., Michael D. C., Joann F.S.L., Loren I., Robert B. M., Gautum S., *Bio. and Bio.* 30 (2006) 880.
169. Bockhorn H., Hornung A., Hornung U., Teepe S., Weichmann J., *Comb. Sci. Tech.* 129 (1996) 117.
170. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, P. Jakobstroer, *Comb. Sci. Tech.* 134 (1998) 7.
171. Garcí'a-Quesada J.C.*, Marcilla A., Gilbert M., *J. Analy. Appl. Pyr.* 60 (2001) 159.
172. Djidelli H., Martinez-Vega J., Farenc J., Benachour D., *Macr. Mater. Eng.* 287 (2002) 611.
173. Aziz S.H., Ansell M.P., *Compos. Sc. Technol.* 64 (2004) 1219.

174. Djidjelli H., Benachour D., Boukerrou A., Zefouni O., Martinez-Véga J., Farenc J., Kaci M., *eXP. Polym. Lett.* 12(2007) 846.
175. Garcia-Quesada J.C. , Marcilla A., Gilbert M., *J. Anal. Appl. Pyr.* 60 (2001) 159.
176. Abu Bakar A, Hassan A, Mohd Yusof AF., *Poly. & Poly. Compos.* 13 (2005) 607.
177. Guo C.G., Song Y.M., Wang Q.W., Shen C.S., *J. For. Res.* 17(2006)315.
178. Liu H., Wu Q., Han G., Yao F., Kojima Y., Suzuki S., *Comp. A.* (39)2008 1891.
179. Indra Reddy M., Srinivasa ReddyV., *Int. J. Eng. Res. Tech.*. 3 (9) (2014) 410.
180. Da Róz A.L., Carvalho A.J.F., Gandini A., Curvelo A.A.S., *Carbohydr. Polym.* 63(2006).
- 181..Rana A.K., Mitra B.C., Banerjee A.N., *J. Appl. Polym. Sci.*7 (1999) 531.
182. Ray D., Sarkar B., Das S., Rana A., *Comp. Sci. Technol.* 62 (2002) 911.
183. Saha A., Das S., Bhatta D., Mitra B., *J. Appl. Polym. Sci.* 71. (1999) 1505.
184. Mei Chan Sin M., Ping Tan I.K., Mohd Annuar M.S., Neon Gan S.,*Int. J. Polym. Sci.* (2014) 10.
185. Billy F., Benoit G., Lafarie-Frenot M.C., van der Veen S., École Centrale Nantes, *Comptes Rendus des JNC* 18 (2013).
186. Kazemi Y., Cloutier A., Rodrigue D., *Poly. Comp.*34. (2013)387.
187. Crespo J.E., Sanchez L., Garcia D., Lopez J., *J. Reinf. Plas.Comp.* 3(27(2008) 229.
188. Xu B., Simonse, J., Rochefort W. E., *J. Appl. Poly. Sci.* 79(3) (2001) 418.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1: Résumé des avantages et inconvénients des fibres et charges végétales	P07
Tableau I.2: Exemple de quelque fibre avec leur origine dans la plante	P08
Tableau I.3: Propriétés mécaniques spécifiques des principales fibres naturelles et synthétiques utilisées comme renforts dans les matériaux composites	P14
Tableau I.4: Classement des pays producteurs de l'huile de d'olive de 2011/2013, et estimation de la production pour l'année 2013/2014.	P15
Tableau I.5 : Production mondiale de la datte (de 2007 à 2010)	P17
Tableau II.1 : Différentes formulations du PVC/Charges.....	P23
Tableau II.2 : Formulations du composite PVC/ cellulose N ou cellulose H	P28
Tableau II.3 : Formulations des composites utilisés	P31
Tableau II.4 : Teneur des différentes formulations utilisées.....	P33
Tableau IV.1 : Teneur des différentes formulations en farines.	P58
Tableau IV.1 : Analyse chimique du GO.	P62
Tableau IV.2 : relevé des température T_d , T_{10} et T_{50} de la farine du grignon d'olive.....	P72
Tableau IV.3 : Comparaison du module de Young en % entre les formulations à farine de GO modifiée par apport celles à farine non modifiée	P75
Tableau IV.4 : Comparaison de allongement à la rupture en % des formulations à charge de GO modifiée par apport celles à charge non modifiée	P78
Tableau IV.5 : Comparaison de la contrainte à la rupture en % des formulations à charge de GO modifiée par apport celles à charge non modifiée	P80
Tableau IV.6 : Comparaison du module de traction en % des formulations à farine modifiée de GO farine et non modifiée par apport au PVC P.....	P87
Tableau IV.7 : Comparaison du module en % entre des formulations à farine de GO modifiée par apport à celles à farine non modifiée.....	P88
Tableau IV.8 : Comparaison de l'allongement à la rupture en % des formulations à charge de GO modifiée par apport celles à charge non modifiée.....	P91
Tableau IV.9 : Comparaison de la contrainte à la rupture en % des formulations à charge modifiée de GO par apport à celles à charge non modifiée.....	P92
Tableau IV.10 : Analyse chimique des N.D.....	P102
Tableau IV.11 : relevé de la température T_d , T_{10} et T_{50} de la farine des noyaux de datte.....	P111

Tableau IV.12 : Comparaison du module de Young entre les formulations à farine de ND modifiée par apport celles à farine non modifiée.....	P114
Tableau IV.13 : Comparaison de l'allongement et contrainte à la rupture (en %) des formulations à farine modifiée par apport à celles à farine non modifiée.....	P117
Tableau IV.14 : Comparaison du module de Young des formulations à farine modifiée et à farine non modifiée par apport au PVC P.....	P123
Tableau IV.15 : Comparaison de l'allongement à la rupture des formulations à farine modifiée comparativement à celles à farine non modifiée	P126
Tableau IV.16 : Comparaison de la contrainte à la rupture en % des formulations à farine modifiée comparativement à celles à farine non modifiée	P128
Tableau IV.17 : Le résultat de l'analyse chimique du roseau	P140
Tableau IV.18 : relevé des température T_d , T_{10} et T_{50} de la farine du roseau	P149
Tableau IV.19: Comparaison du module de Young entre les formulations à farine du roseau modifiée par apport à celles à farine non modifiée	P151
Tableau IV.20 : Comparaison de l'allongement à la rupture entre les formulations à charge modifiée par apport à celles charge non modifiée	P154
Tableau IV.21 : Comparaison de la contrainte à la rupture (en %) entre les formulations à charge du roseau modifiée par apport à celles à charge non modifiée	P155
Tableau IV.22 : Comparaison en % du module de Young entre les formulations à farine modifiée et celles à farine non modifiée avec le PVC P	P160
Tableau IV.23 : Comparaison du module de Young en % entre les formulations à farine non modifiée et celles à farine modifiée	P161
Tableau IV.24 : Comparaison de l'allongement à la rupture entre les formulations à farine du roseau modifiée et celles à farine non modifiée	P163
Tableau IV.25 : Comparaison de la contrainte à la rupture entre les formulations à farine modifiée et celles à farine non modifiée	P164
Tableau IV.26 : Relevé des principales températures de dégradation	P179
Tableau IV.27: Déplacement de la température de transition vitreuse et $T_{\text{ang } \delta_{\text{max}}}$ en fonction de la modification de la charge de ND.	P180

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1: Production mondiale des WPC's en 2010,2012 et les prévisions pour 2015	P04
Figure I.2: Classement mondial des thermoplastiques les plus employés dans le domaine des WPC's avec 1-PE,2-PP,3-PVC	P05
Figure I.3: Structure d'une fibre végétale	P09
Figure I.4: Molécule de la cellulose	P10
Figure I.5: Molécule d'hémicellulose	P10
Figure I.6: Monomères constitutifs de la lignine	P11
Figure I.7: Structure de quelques agents de pontage ou de couplage avant et après greffage	P15
Figure I.8 : grignon d'olive	P16
Figure I.9 Noyaux de date	P18
Figure I.10 : Image du roseau commun	P19
Figure I.11 : Carte du monde montrant la répartition des <i>Phragmites australis</i> (en vert) sur les continents.	P19
Figure I.12 : Schéma de polymérisation du chlorure de vinyle	P20
Figure II.1 Figure II.1 : Chemin de synthèse de lignine aminée par la réaction de Mannich	P34
Figure III.1 : Broyeur de type RZ662.....	P49
Figure III.2 : machine POLYMIX 80T de calandrage.	P50
Figure III.3 : Éprouvette de type H.	P50
Figure IV.1 : Organigrammes des étapes d'obtention des farines végétales	P52
Figure IV.2 : Schéma simplifié de l'extraction au Soxhlet.	P54
Figure IV.1 : coupe transversale du grignon d'olive	P61
Figure IV.2 : Comparaison du taux d'absorption d'eau entre la farine du grignon non traitée (NT) et de la farine traitée.	P63
Figure IV. 3 : IRTF de la farine du grignon d'olive non modifiée et modifiée avec la soude	P64
Figure IV. 4 : Schéma réactionnel avec la soude	P65
Figure IV.5 : IRTF de la farine du grignon d'olive non modifiée et modifiée avec DMDMS	P66
Figure IV.6 : IRTF de la farine du grignon d'olive non modifiée et modifiée avec le SDMDMS.....	P66
Figure IV.7 : Schéma réactionnel avec le DMDMS	P68
Figure IV.8 : IRTF de la farine du grignon d'olive modifiée et modifiée avec le C.B.....	P68
Figure IV.9 : Schéma de la réaction d'estérification entre la farine et le chlorure de benzoyle	P69

Figure IV.10 : ATG de la farine du grignon d'olive non modifiée et de la farine modifiée au D.M.D.M.S. et au S.D.M.D.M.S	P70
Figure IV.11 : ATG de la farine du grignon d'olive non modifiée et modifiée au C.B.....	P70
Figure IV.12 : Évolution du module de Young du composite PVC/farine du GO modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine.	P74
Figure IV.13 : Évolution de l'allongement à la rupture des différentes formulations à matrice PVC SR et à farine du GO modifiée et non modifiée en fonction de la teneur en charge.....	P79
Figure IV.14 : Évolution de la contrainte à la rupture des différentes formulations à matrice PVC SR et à farine du GO modifiée et non modifiée en fonction de la teneur en charge.....	P82
Figure IV.15 : Évolution de l'absorption d'eau des formulations du composite PVC SR/charge de GO modifié ou non en fonction de la teneur en charge.	P82
Figure IV.16 : Évolution du module de Young du composite PVC P/farine du GO modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine.....	P86
Figure IV.17 : Évolution de l'allongement à la rupture des différentes formulations à matrice PVC P et à farine du GO modifiée et non modifiée en fonction de la teneur en charge.....	P90
Figure IV.18 : Évolution de la contrainte à la rupture des différentes formulations à matrice PVC P et à farine du GO modifiée et non modifiée en fonction de la teneur en charge.....	P92
Figure IV.19 : Évolution de l'absorption d'eau des formulations du composite PVC P/charge de GO modifié ou non en fonction de la teneur en charge.....	P94
Figure IV.20 Comparaison entre les différentes formulations du composites PVC SR/charge de GO non modifiée et celles du composite PVC P/charge de GO non modifiée.....	P95
Figure IV.21 : coupe transversale d'un noyau de datte.....	P102
Figure IV.22 : Comparaison de l'absorption d'eau entre la farine du ND non traitée et celle traitée.....	P103
Figure IV.23:IRTF de la farine de noyaux de datte non modifiée et modifiée avec la soude.....	P104
Figure IV. 24 : IRTF de la farine de noyaux de datte non modifiée et modifiée avec DMDMS.....	P106
Figure IV. 25 : IRTF de la farine de noyaux de datte non modifiée et modifiée avec le SDMDMS	P106
Figure IV. 26 : IRTF de la farine de noyaux de datte modifiée et modifiée avec le C.B.....	P108
Figure IV.27 : ATG de la farine de noyaux de datte non modifiée et modifiée au DMDMS et au SDMDMS.....	P109
Figure IV.28 : ATG de la farine de noyaux de datte non modifiée et modifiée CB.....	P109
Figure IV.29 : Évolution du module de Young du composite PVC SR/farine de ND modifiée et celui à farine non modifiée en fonction de la teneur en farine.....	P112

Figure IV.30 : Évolution de l'allongement à la rupture du composite PVC SR/charge de ND modifiée et non en fonction du taux de charge.....	P115
Figure IV.31 : Évaluation de la contrainte de la rupture du composite PVC SR/charge de ND modifiée et non en fonction du taux de charge.....	P116
Figure IV.32 : Évolution de l'absorption d'eau du composite PVC SR/Charge de ND non modifié et modifiée en fonction de la teneur en charge.....	P118
Figure IV.33 : Évolution du module de Young du composite PVC P/farine de ND modifiée ou non en fonction de la teneur en farine.....	P122
Figure IV.34 : Évolution de l'allongement à la rupture du composite PVC P/charge de ND non modifiée et modifiée en fonction de la teneur de la charge.....	P125
Figure IV.35 : Évolution de la contrainte à la rupture du composite PVC P/charge de ND non modifiée et modifiée en fonction de la teneur de la charge.	P127
Figure IV.36 : Évolution de l'absorption d'eau des différentes formulations du composite PVC P/charge de ND modifiée ou non en fonction de la teneur en charge	P130
Figure IV.37 : Comparaison entre les différentes formulations du composites PVC SR/charge de ND non modifiée et celles du composite PVC P/charge de ND non modifiée	P131
Figure IV.38 : Image de la section transversale à deux agrandissements d'une tranche de roseau	p139
Figure IV.39 : Comparaison de l'absorption d'eau entre la farine du roseau non traitée et celle traitée.....	P141
Figure IV.40 : IRTF de la farine du roseau (Ro) non modifiée et modifiée avec la soude	P142
Figure IV. 41: IRTF des farines de noyaux de datte non modifiées et modifiées avec D.M.D.M.S.	P144
Figure IV. 42 : IRTF des farines de noyaux de datte non modifiées et modifiées avec le SDMDMS	P144
Figure IV.43 : IRTF des farines de noyaux de datte modifiées et modifiées avec le C.B.....	P145
Figure IV.44 : ATG de la farine du roseau non modifiée et modifiée au DMDMS et au SDMDMS	P147
Figure IV.45 : ATG de la farine du roseau non modifiée et modifiée CB	p147
Figure IV.49 : Évolution de l'absorption d'eau du composite PVC SR/farine du Ro modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine.	P157
Figure IV.53 : Évolution de l'absorption d'eau du composite PVC P/farine du Ro modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine	P166

Figure IV.54 : Comparaison entre les différentes formulations du composites PVC SR/charge de Ro non modifiée et celles du composite PVC P/charge de Ro non modifiée	P167
Figure IV.55 : Analyse thermogravimétrique des formulations F_0 et F_{20} à charge non modifiée.....	P176
Figure IV.56 : Analyse thermogravimétrique des formulations à farine modifiée	P176
Figure IV.57 : Schéma su mécanisme de stabilisation du PVC P/charge de ND modifiée par le chlorure de benzoyle	P178
Figure IV.58 : Évolution de Tang δ en fonction de la température pour les différentes formulations.	P182
Figure IV.59 : Image MEB de PVC P/ charge de ND non modifiée	P183
Figure IV.60 : a- Imagerie MEB du PVC P chargé par le ND modifié par : a,b- le SDMDMS.	P183
Figure IV.61 :Imagerie MEB du PVC P/ND modifié par le DMDMD.	P183

Annexes

Annexe A.

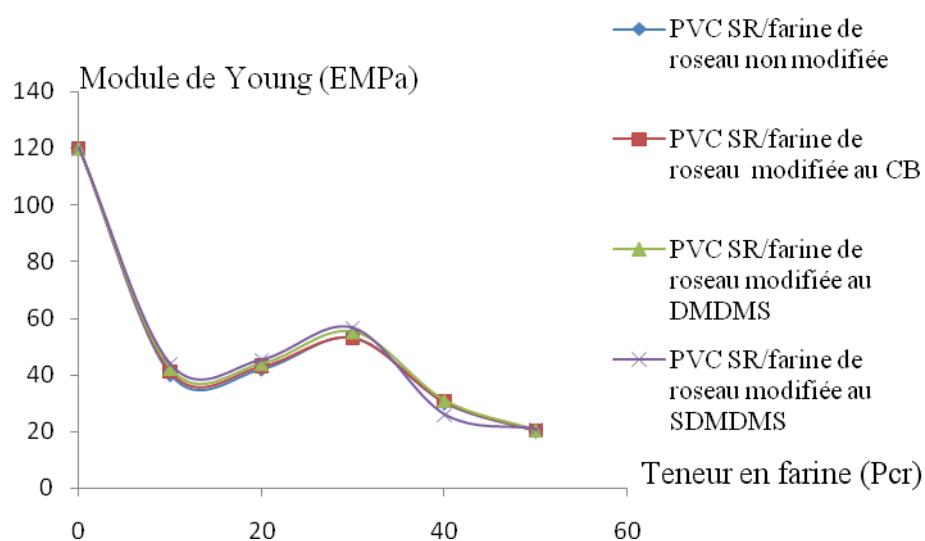


Figure A.1 : Evolution du module de Young du composite PVC SR/farine du Ro modifié et non modifié en fonction de la teneur de la farine.

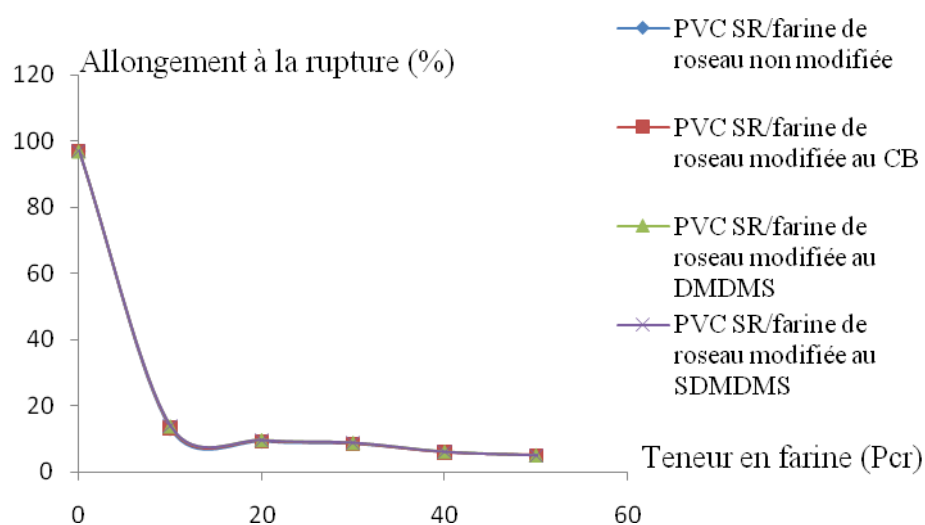


Figure A.2 : Evolution de l'allongement à la rupture du composite PVC SR/farine du Ro modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine.

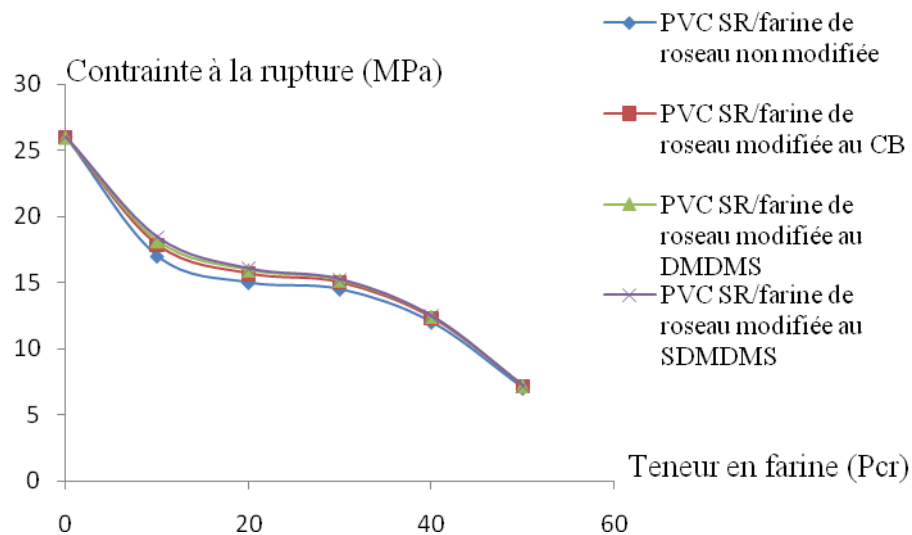


Figure A.3 : Evolution de la contrainte à la rupture du composite PVC SR/farine du Ro modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine.

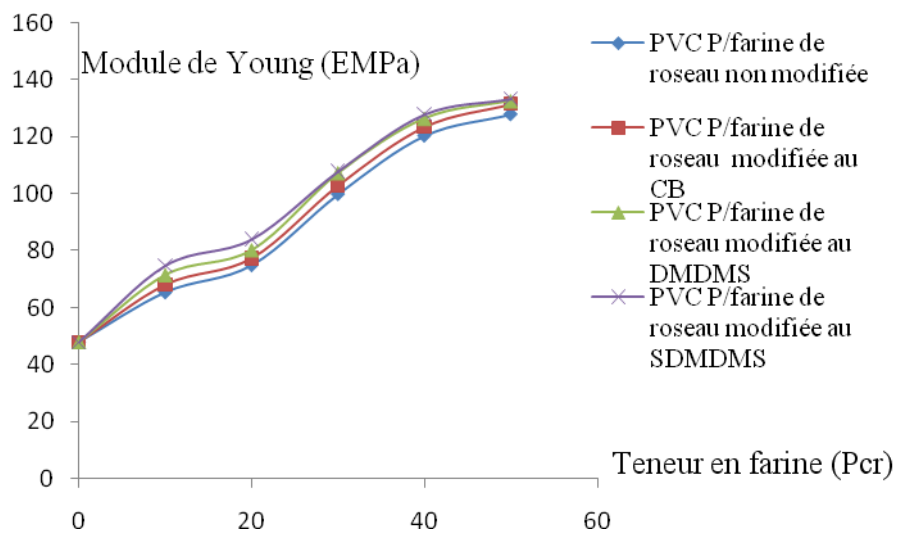


Figure A.4 : Evolution du module de Young du composite PVC P/farine du Ro modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine.

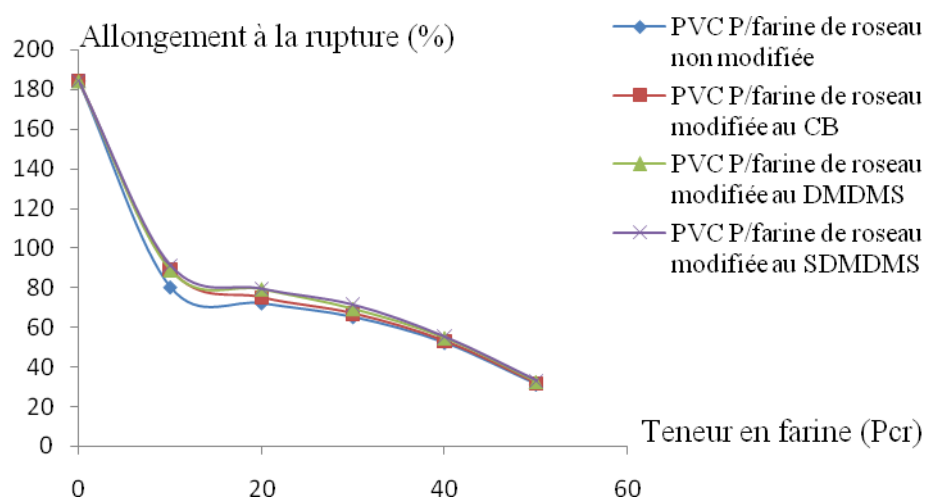


Figure A.6 : Evolution de l'allongement à la rupture du composite PVC P/farine du Ro modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine

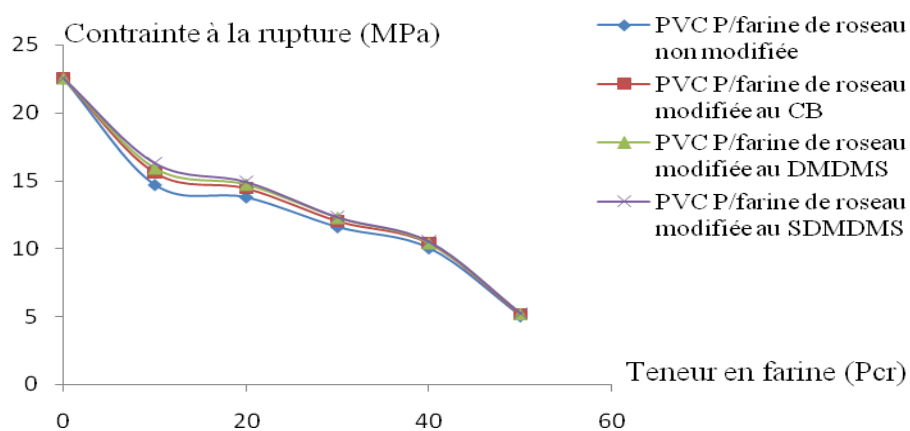


Figure A.6 : Evolution de la contrainte à la rupture du composite PVC P/farine du Ro modifiée et non modifiée en fonction de la teneur de la farine

Annexe B: Comparaison des modules de Young des différents composites PVC SR/charges utilisées.

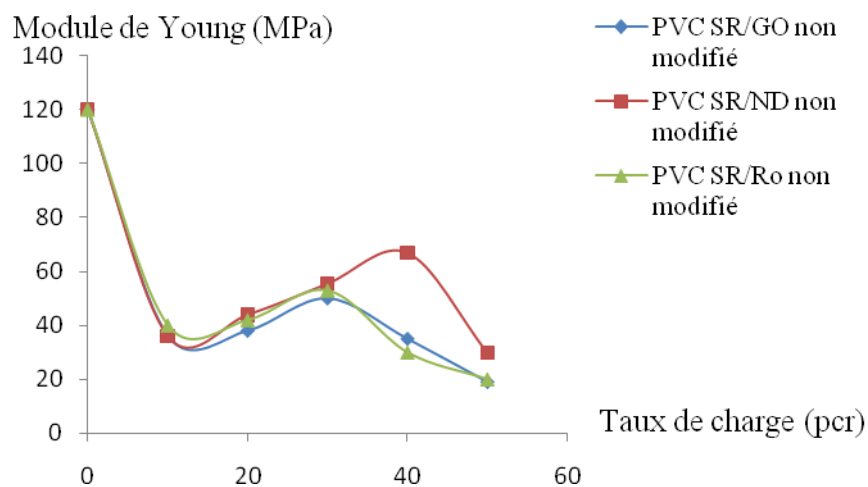


Figure B.1 : Comparaison des modules de Young des différents composites PVC SR/charges non modifiées

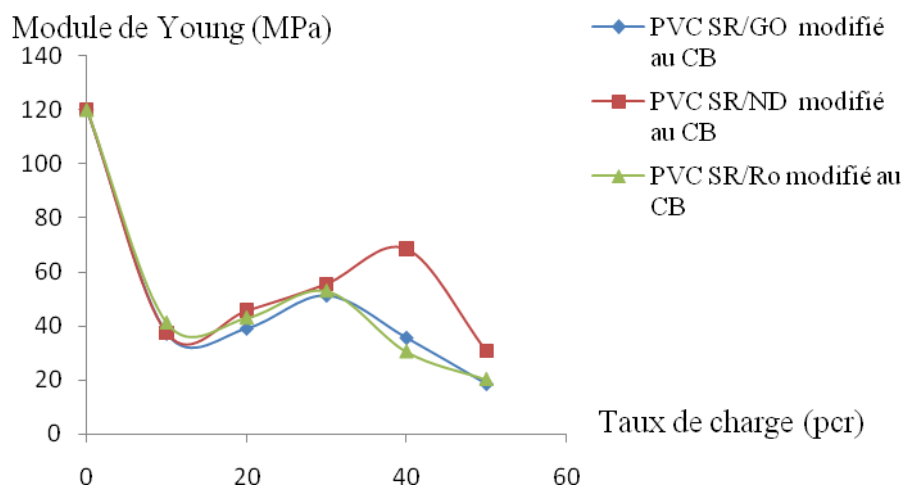


Figure B.2 : Comparaison des modules de Young des différents composites PVC SR/charges modifiées au CB.

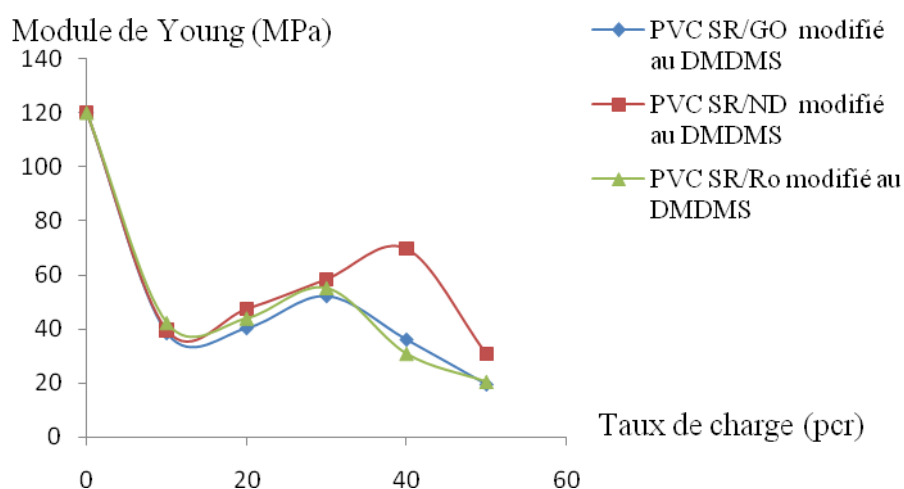


Figure B.3 : Comparaison des modules de Young des différents composites PVC SR/charges modifiées au DMDMS.

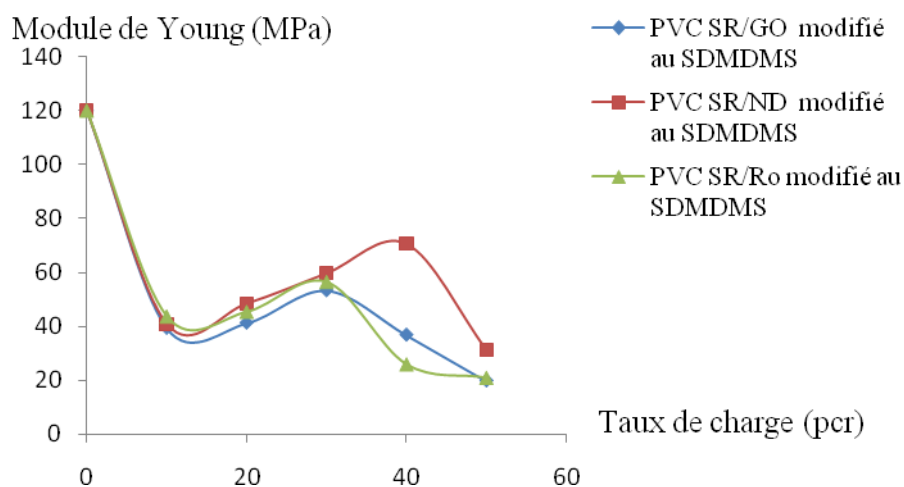


Figure B.4 : Comparaison des modules de Young des différents composites PVC SR/charges modifiées au SDMDMS.

Annexe C: Comparaison des allongements à la rupture des différents composites PVC SR/charges utilisées.

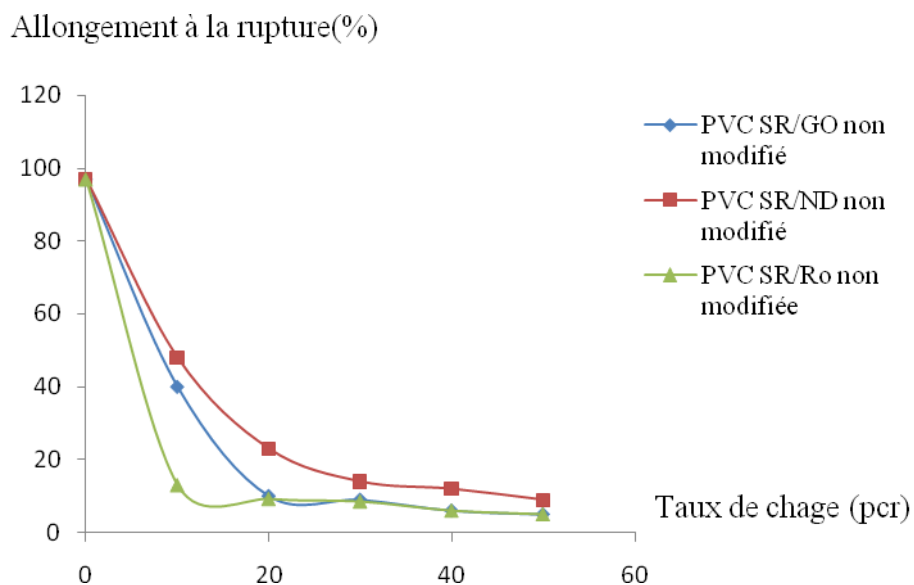


Figure C.1: Comparaison des allongements à la rupture des différents composites PVC SR/charges non modifiées

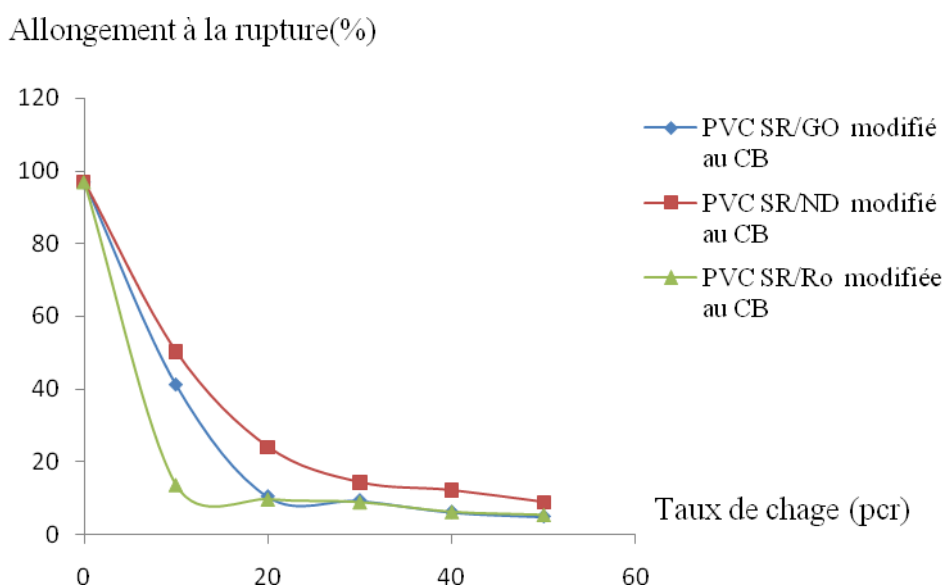


Figure C.2: Comparaison des allongements à la rupture des différents composites PVC SR/charges modifiées au CB.

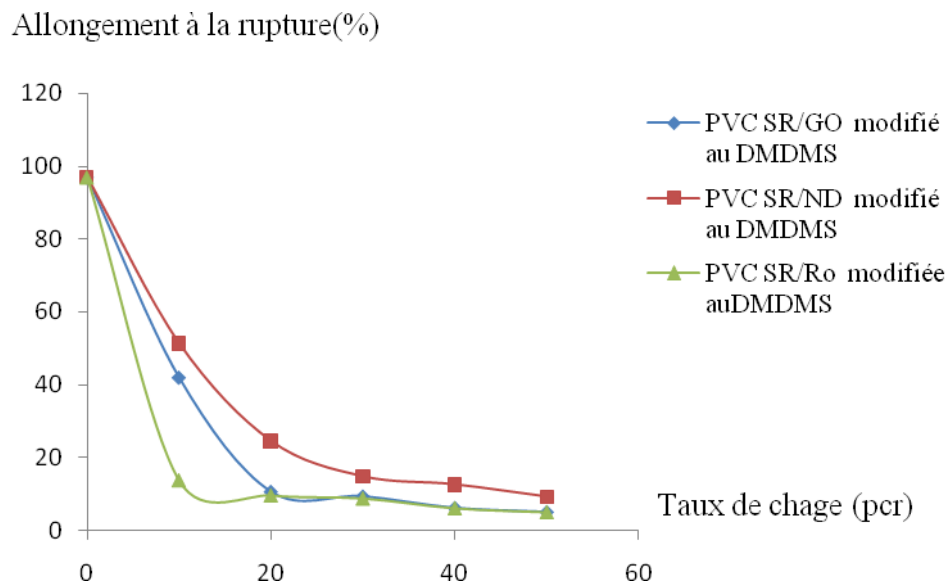


Figure C.3: Comparaison des allongements à la rupture des différents composites PVC SR/charges modifiées au DMDMS.

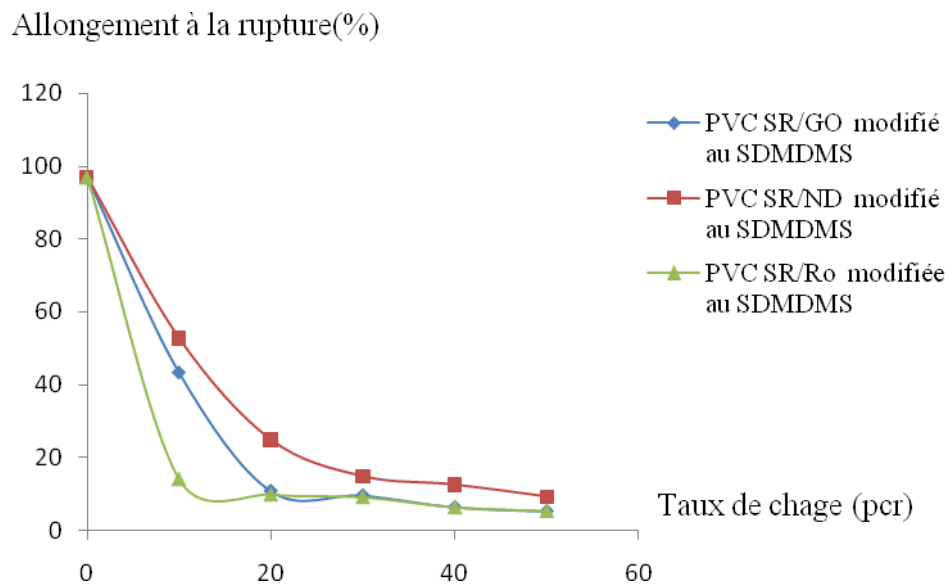


Figure C.4: Comparaison des allongements à la rupture des différents composites PVC SR/charges modifiées SDMDMS.

Annexe D: Comparaison des contraintes à la rupture des différents composites PVC SR/charges utilisées.

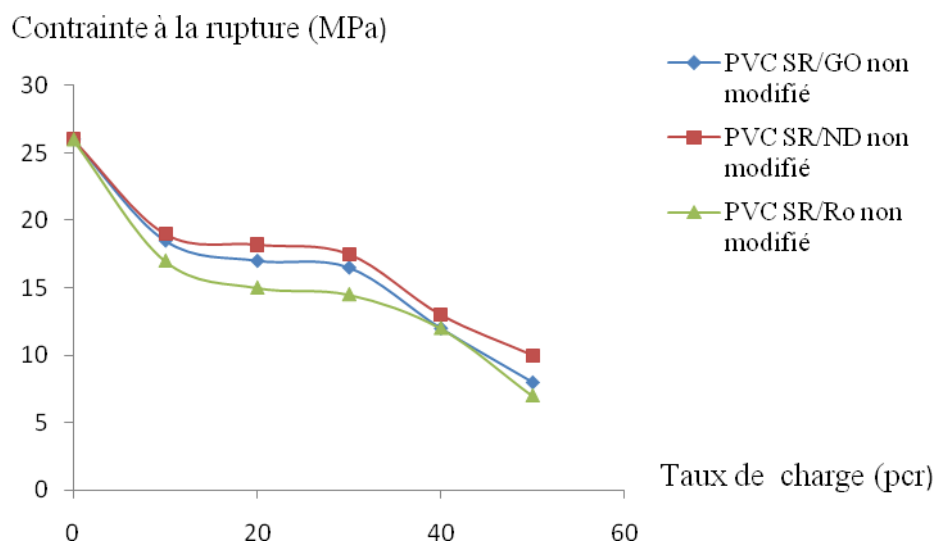


Figure D.1: Comparaison des contraintes à la rupture des différents composites PVC SR/charges non modifiées.

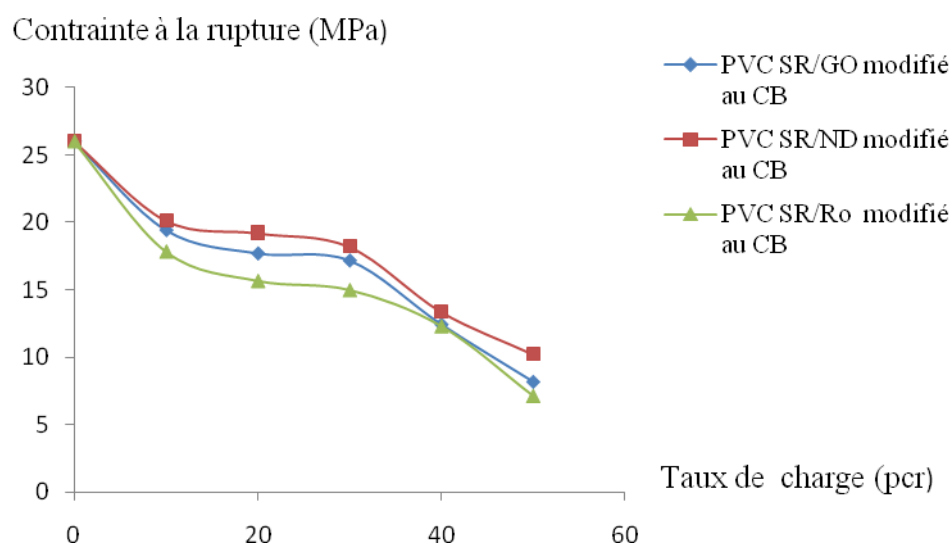


Figure D.2: Comparaison des contraintes à la rupture des différents composites PVC SR/charges modifiées au CB.

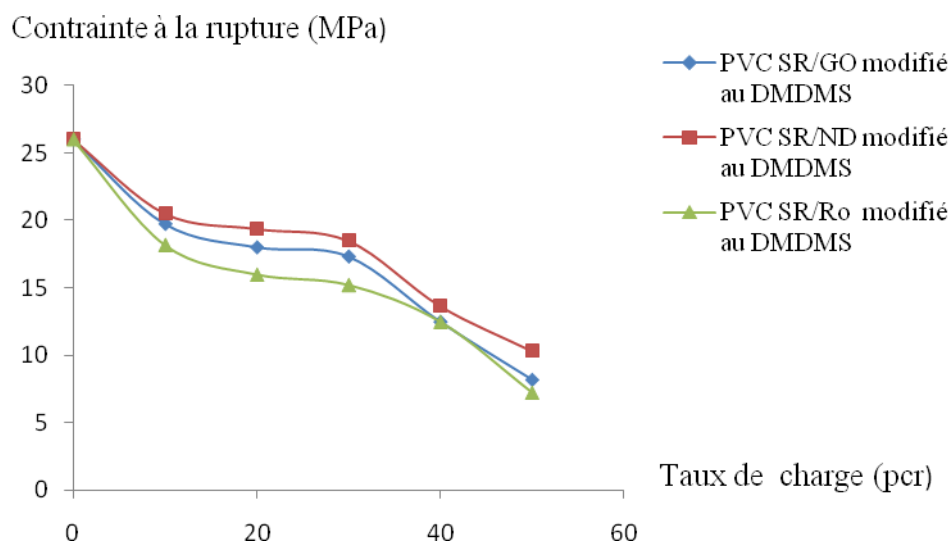


Figure D.3: Comparaison des contraintes à la rupture des différents composites PVC SR/charges modifiées au DMDMS.

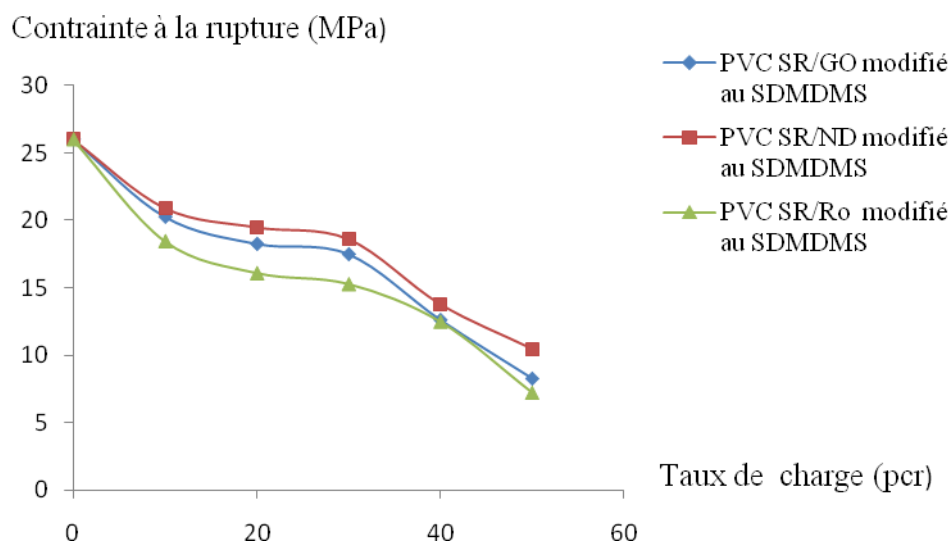


Figure D.4: Comparaison des contraintes à la rupture des différents composites PVC SR/charges modifiées SDMDMS.

Annexe E: Comparaison des modules de Young des différents composites PVC P/charges utilisées.

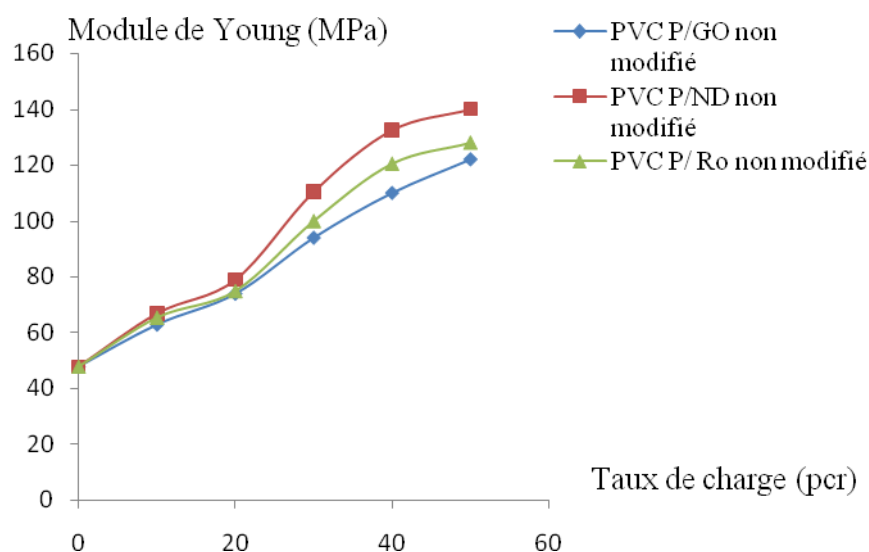


Figure E.1: Comparaison des modules de Young des différents composites PVC P/charges non modifiées

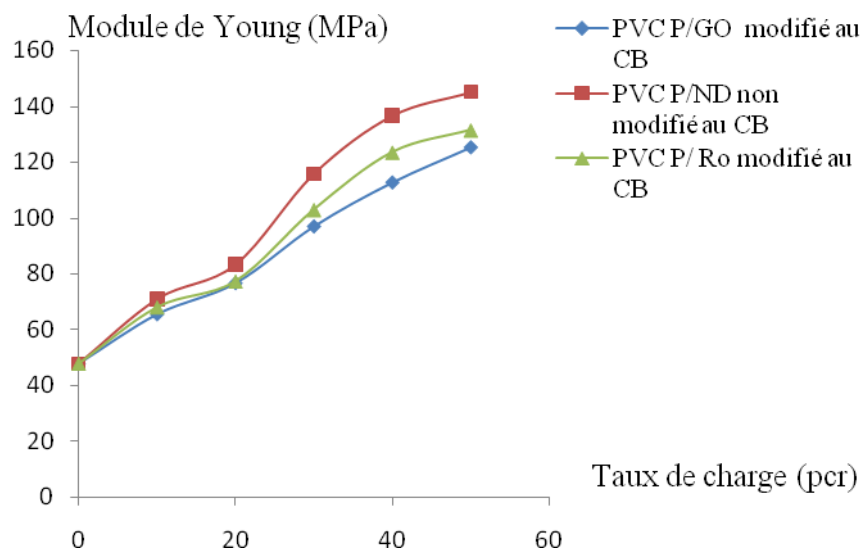


Figure E.2: Comparaison des modules de Young des différents composites PVC P/charges modifiées au CB.

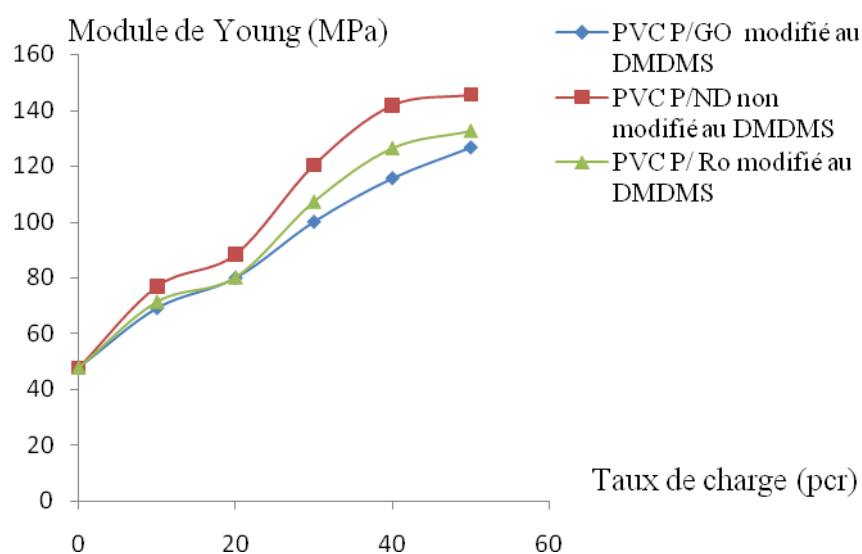


Figure E.3: Comparaison des modules de Young des différents composites PVC P/charges modifiées au DMDMS.

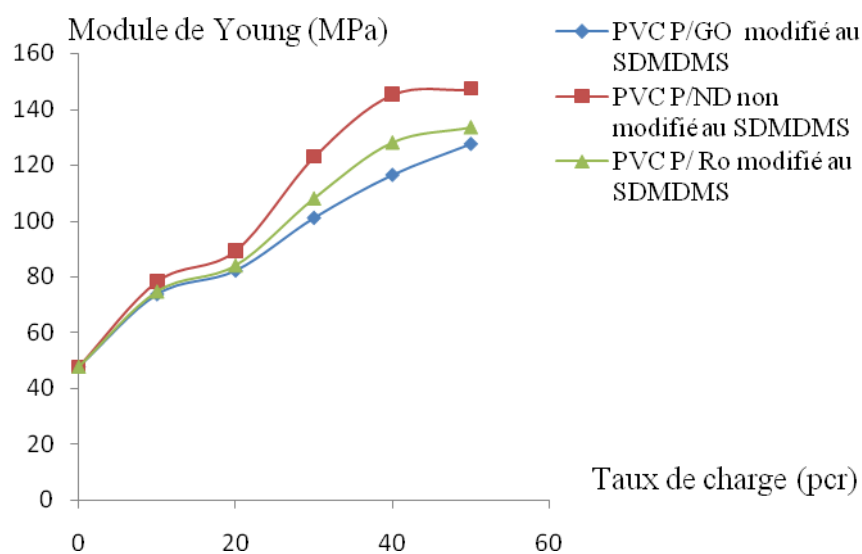


Figure E.4: Comparaison des modules de Young des différents composites PVC P/charges modifiées au SDMDMS.

Annexe F: Comparaison des allongements à la rupture des différents composites PVC P/charges utilisées.

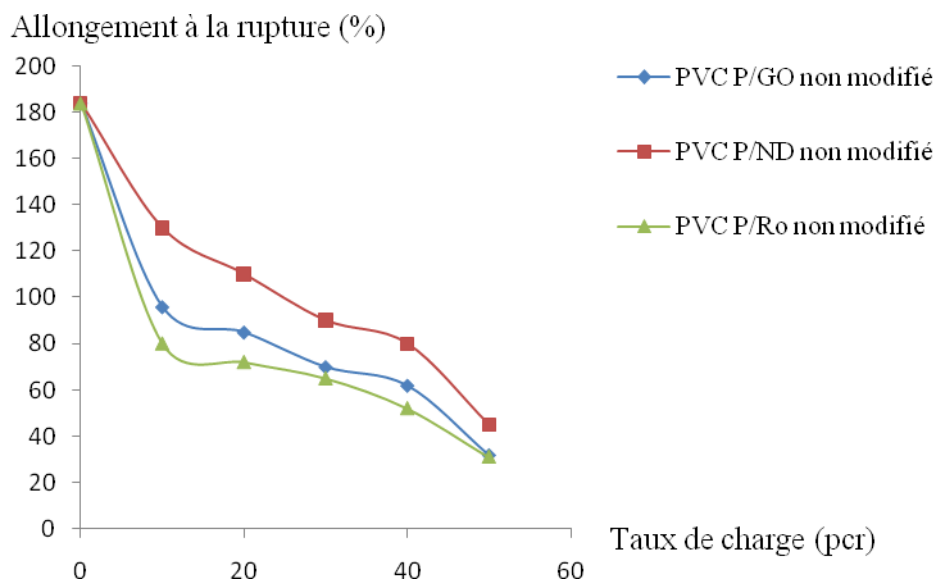


Figure F.1: Comparaison des allongements à la rupture des différents composites PVC P/charges non modifiées.

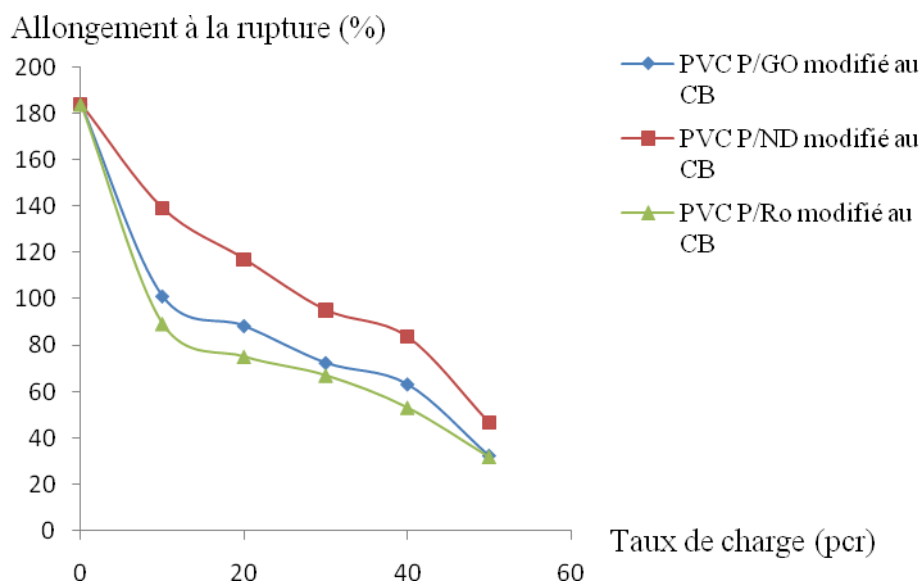


Figure F.2: Comparaison des allongements à la rupture des différents composites PVC P/charges modifiées au CB.

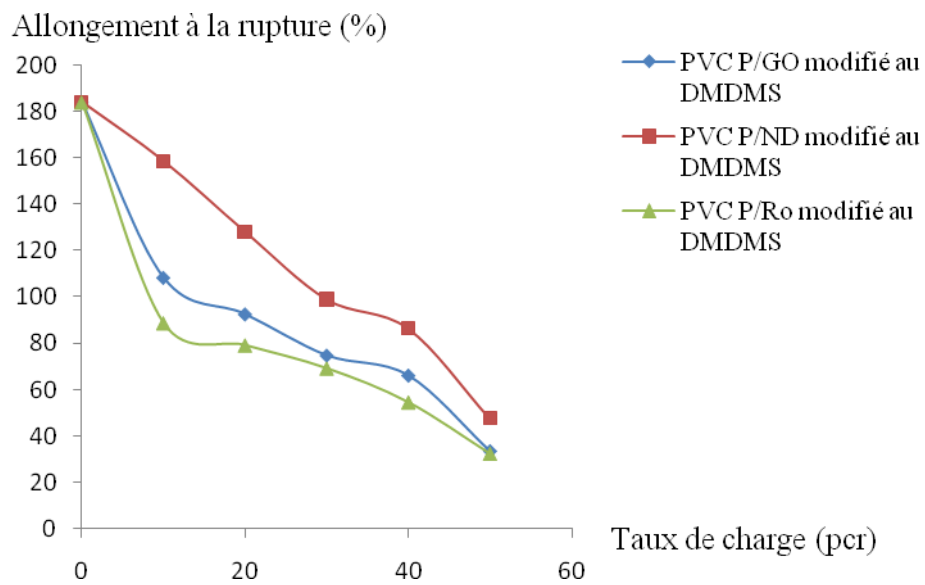


Figure F.3: Comparaison des allongements à la rupture des différents composites PVC P/charges modifiées au DMDMS.

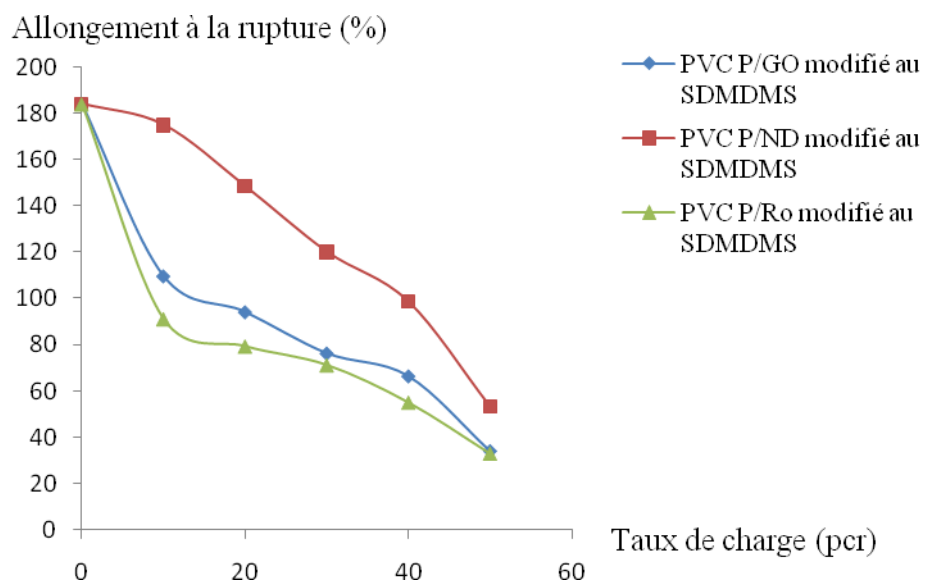


Figure F.4: Comparaison des allongements à la rupture des différents composites PVC P/charges modifiées au SDMDMS.

Annexe G: Comparaison des contraintes à la rupture des différents composites PVC P/charges utilisées.

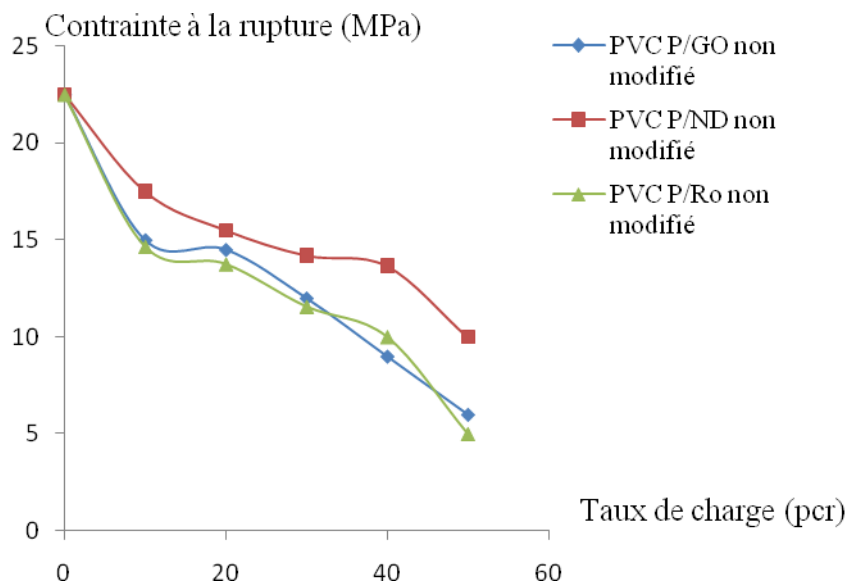


Figure G.1: Comparaison des contraintes à la rupture des différents composites PVC P/charges non modifiées.

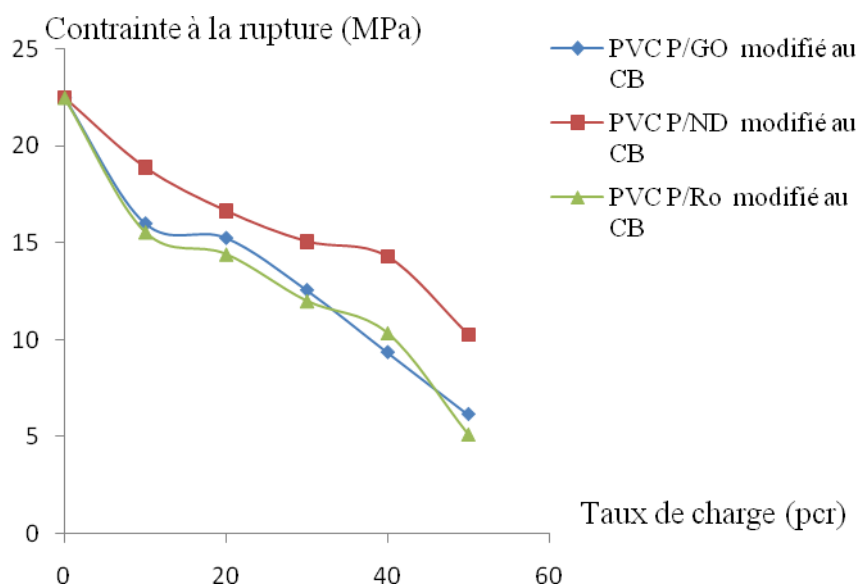


Figure G.2: Comparaison des contraintes à la rupture des différents composites PVC P/charges modifiées au CB.

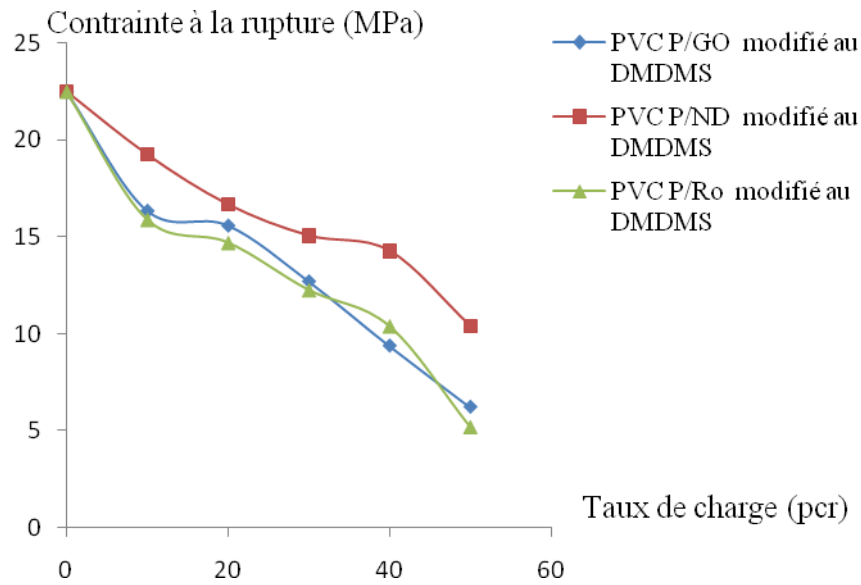


Figure G.3: Comparaison des contraintes à la rupture des différents composites PVC P/charges modifiées au DMDMS.

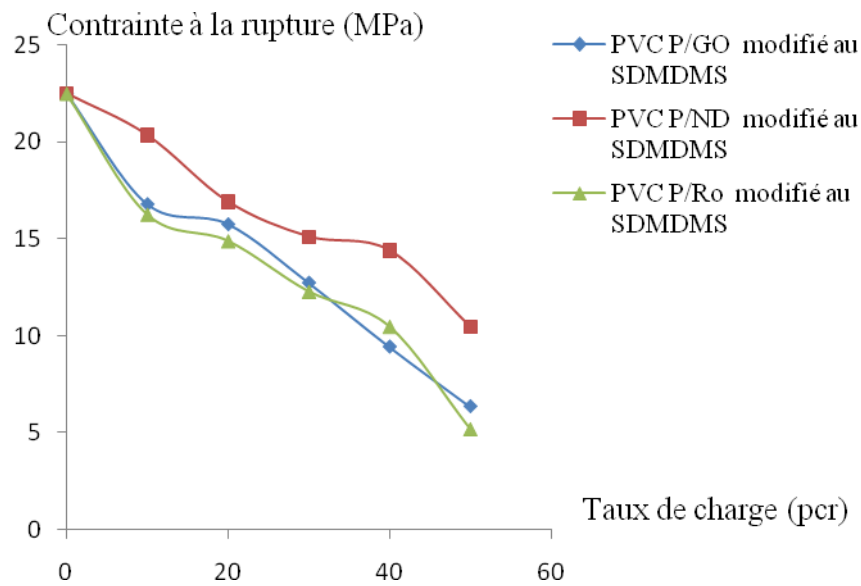


Figure G.4: Comparaison des contraintes à la rupture des différents composites PVC P/charges modifiées au SDMDMS.

Annexe H.

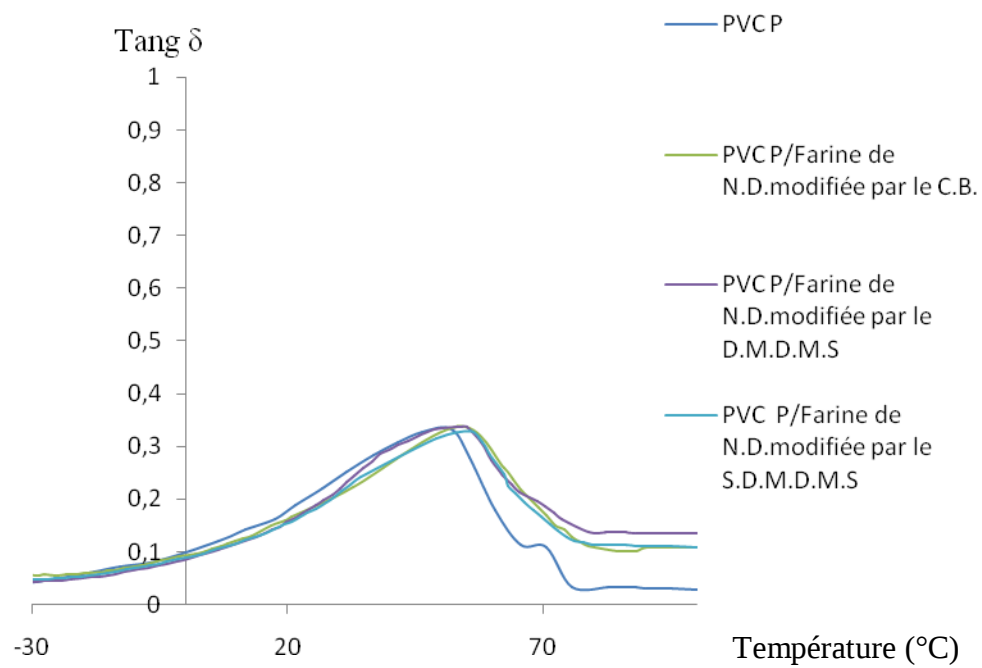


Figure H.1 : Evolution de Tang δ en fonction de la température pour les différentes formulations.