

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté de Technologie

Département Génie Mécanique



Numéro de série :

Numéro d'inscription :

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT SCIENCES

Spécialité : Génie Mécanique

Option : Mécanique

Présenté par

MOUSSAOUI Nafissa

THEME

**Etude de l'amélioration de l'interface fibres
naturelles/résine par différents traitements.**

Soutenue le :/...../.....

Devant le jury composé de :

<u>Nom & Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
Osmani Hocine	Professeur	Université de Sétif	Directeur de thèse
Rokbi Mansour	MCA	Université de M'sila	Co-rapporteur

Année Universitaire : 2020/2021

Au nom d'Allah

Dédicace

Remerciement

Résumé :

Actuellement, de nombreux efforts de recherche sont consentis dans les domaines académiques et industriels, afin d'améliorer les propriétés des composites à renfort végétal et d'accéder à des produits et utilisations à plus forte valeur ajoutée.

L'avancement des matériaux composites a d'abord été lié au développement de l'industrie aéronautique et aérospatiale, puis plus récemment le champ d'application s'est élargi et de nombreux domaines sont concernés : sport de compétition, construction mécanique, stockage des fluides sous pression, systèmes de freinage, prothèses osseuses, etc. Ainsi, une compréhension fondamentale des propriétés interfaciales et une caractérisation quantitative de la force d'adhésion interfaciale peuvent aider à évaluer le comportement mécanique et les capacités des matériaux composites. Un grand nombre de techniques analytiques ont été développées pour comprendre l'adhésion interfaciale des polymères renforcés de fibres cellulosiques.

L'objectif principal de notre travail est l'évaluation quantitative des propriétés de l'interface des composites à base de fibres végétales qui ont été étudiées pour la première fois, issues d'une plante appelée *Inula Viscosa* (ou Magraman) et qui pousse dans la région de M'sila (l'Algérie) dans un contexte d'éco conception. Le but de ces travaux est de trouver le traitement de la cellulose le plus adéquat afin d'améliorer la compatibilité entre la résine époxy et un renfort de type fibre cellulosique qui a été étudiée pour la première fois. Afin d'avoir un matériau facile à mouler dans lequel l'infusion se fait facilement, il est primordial de changer la structure de la cellulose. Pour ce faire, plusieurs traitements ont été effectués sur la cellulose pour ensuite tester cette dernière par diverses méthodes. Les traitements étudiés ont été le traitement alcalin, le permanganate, l'acétylation et le greffage d'anhydride acétique. Deux séries de travaux pour les traitements ont été effectuées. La première s'est les différentes analyses pour nos fibres tel que : les analyses par spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X, tests mécaniques et micromécaniques par le test pull out. Dans la deuxième série c'est la caractérisation mécanique des composites modèles qui ont été réalisés par différentes fibres d'*Inula Viscosa* traitées auparavant. Le choix de cette fibre est bien justifié du fait que très peu de travaux sur cette fibre existent dans la littérature et d'autre part de sa disponibilité en abondance en Algérie. Cette ressource naturelle renouvelable mérite d'être valorisée du fait qu'elle est très utile pour l'élaboration des matériaux écologiques.

Mots clés : Fibres végétales, *Inula Viscosa*, composite, traitement chimique, pull-out.

Abstract :

Currently, many research efforts are being made in academic and industrial fields, in order to improve the properties of plant-reinforced composites and to access products and uses with higher added value.

The advancement of composite materials was first linked to the development of the aeronautics and aerospace industry, then more recently the field of application has widened and many areas are concerned: competitive sports, mechanical construction, storage of pressurized fluids, brake systems, bone prostheses, etc. Thus, a fundamental understanding of interfacial properties and a quantitative characterization of interfacial adhesion strength can help to assess the mechanical behavior and capabilities of composite materials. A large number of analytical techniques have been developed to understand the interfacial adhesion of polymers reinforced with cellulosic fibers.

The main objective of our work is the quantitative evaluation of the interface properties of composites based on plant fibers which were studied for the first time, from a plant called *Inula Viscosa* (or Magraman) and which grows in the region of M'sila (Algeria) in an eco-design context. The aim of this work is to find the most suitable treatment of cellulose in order to improve the compatibility between the epoxy resin and a reinforcement of cellulose fiber type which has been studied for the first time. In order to have an easy to mold material in which infusion is easy, it is essential to change the structure of the cellulose. To do this, several treatments were carried out on the cellulose in order to then test the latter by various methods. The treatments studied were alkaline treatment, permanganate, acetylation and acetic anhydride grafting. Two series of work for the treatments were carried out. The first is the different analyzes for our fibers such as: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyzes, X-ray diffraction, mechanical and micromechanical tests by the pull out test. In the second series, it is the mechanical characterization of the model composites that were produced by different *Inula Viscosa* fibers treated previously. The choice of this fiber is well justified owing to the fact that very little work on this fiber exists in the literature and on the other hand because of its availability in abundance in Algeria. This renewable natural resource deserves to be valued because it is very useful for the development of ecological materials.

Keywords: Plant fibers, *Inula Viscosa*, composite, chemical treatment, pull-out.

Table des matières

Page de garde.....	Erreur ! Signet non défini.
Au nom d'Allah.....	1
Dédicace.....	3
Remerciement.....	4
Avant-propos.....	Erreur ! Signet non défini.
Table des matières.....	Erreur ! Signet non défini.
Index des figures.....	10
Index des tableaux.....	10
Listes des abréviations.....	13
Introduction générale.....	14
Chapitre I : synthèse bibliographique.....	19
Le comportement de l'interface fibre-matrice d'un matériau composite et notion d'adhésion.....	19
I.1 Introduction.....	19
I.2 Les constituants des composites à renforts naturels.....	20
I.2.1 Les renforts fibreux naturels.....	21
I-2.2 Les matrices polymères.....	24
Généralités.....	24
Mise en œuvre.....	25
I.3. L'interface et l'adhésion au cœur du composite.....	27
I.3.1. Définition.....	27
I.3.2. Les Théories d'adhésion.....	28
I.4. Bilan de théories d'adhésion.....	34
I.5. Méthodes d'amélioration de l'interface fibre /matrice.....	34
I.5.1. Traitement alcalin à la soude.....	35
I.5.2. Traitement par acétylation.....	36
I.5.4. Traitement au silane.....	37
I.6. Caractérisation de l'adhésion, de l'interface et des surfaces.....	37
Chapitre II La fibre d'Inula Viscosa.....	47
II.1. Introduction.....	47
II.4.3. Lignine.....	53
II.4.4. Extractibles.....	54
II.5. Caractéristiques des fibres végétales.....	55
II.6. Méthodes d'extraction des fibres.....	57

II.6.1. Procédé mécanique	57
II.6.4. Procédé physique	58
II.7. Applications des fibres végétales.....	58
II.8. Présentation des fibres d’Inula Viscosa :	60
II.8.1. Description botanique de la plante.....	60
II.8.2. De la plante à la fibre d’Inula Viscosa.....	61
II.8.2.2. Structure de la tige d’Inula Viscosa.....	62
II.8.2.3. Le faisceau de fibres	63
II.8.2.4. La fibre unitaire	63
II.8.3. Extraction des fibres d’Inula Viscosa	65
Chapitre III L’état de l’art de l’effet des traitements chimiques sur l’interface fibres végétales/matrice	67
III.1. Introduction	67
III.2. Traitement Alcalin.....	67
III.3. Traitement au Permanganate	71
III.4. Traitement à l’acétylation.....	72
III.5. Traitement à l’anhydride maléique.....	76
III.6. Traitement au peroxyde.....	77
III.7. Conclusion.....	79
Chapitre IV Matériels et Méthodes de caractérisation	81
IV. 1. MÉTHODOLOGIE DE L’ÉTUDE	81
IV.2.3. Les produits chimiques.....	82
IV.3. Techniques et méthodes de caractérisation des fibres lignocellulosiques modifiées	83
IV.3. 1. Modification chimique appliquée aux fibres.....	83
IV.4. 1. La caractérisation morphologique	87
IV.4. 2. Caractérisation spectroscopique des rayons X à dispersion d’énergie (EDX)	88
IV.4. 3. Caractérisation Spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	88
IV.4. 4. caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	89
IV.4. 5. La caractérisation thermogravimétrique (ATG).....	90
IV.4. 7. Mesure de diamètre	92
IV.4.8. Essai mécanique	93
IV.4.8.1. Essai de traction	93
IV.4.8.2. Préparation des éprouvettes de traction.....	94
IV.4.8.3. Essai de traction sur les fibres mono-filamentaires	95
IV.4.9. Essai micromécanique.....	96
IV.4.9.1. Déchaussement des microgouttes.....	96

Chapitre V Résultats et discussions.....	99
V.1. Introduction	99
V.2. Caractérisation de la fibre d’Inula Viscosa traitée et non traitée.....	99
V.2.1. Mesure de la densité	99
V.2.2. Diamètre	100
V.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	101
V.2.4. Analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	103
V.2.5. Analyse thermogravimétrique	105
V.2.6. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	107
V.2.7. Analyse XRD.....	109
V.2.8. Essai de traction.....	111
V.2.9. Test de gouttelettes	114
Conclusion générale	115
Références bibliographiques	116
Annexes.....	120

Index des figures

Figure. I. 2 : Facteurs liés à la qualité d'un composite i	19
Figure. I. 3 : Développement de la production des WPC entre 2000 et 2010 [10].	21
Figure.I. 4 : Différentes formes de renforts continus [8]	22
Figure.I. 5 : Gradient de concentration entre deux milieux	27
Figure.I. 6 : Schéma représentatif de la formation d'un ancrage mécanique à l'interface.....	29
Figure.I. 7 : : Interactions sur les molécules dans un liquide	30
Figure.I. 8 : Goutte de liquide à l'équilibre sur une surface solide avec γ_{SL} la tension.....	31
Figure. I. 9 : Schéma de principe des interfaces fibre végétale-matrice [6].....	34
Figure.I. 10 : Schéma représentatif du test déchaussement « pull-out » d'une seule fibre.	39
Figure. I. 11 : Représentation schématique du principe de l'essai de microgoutte.....	40
Figure. I. 12 : Courbe typique de pull-out.....	40
Figure. I. 13 : Schémas de l'essai d'indentation ; avant (a), pendant (b) et après (c). D'après MARSHALL [1984].	41
Figure. I. 14 : a) Représentation schématique du principe de l'essai de fragmentation. b) Rupture par décohésion interfaciale induite par fragmentation.	43
Figure. I. 15 : Essai de compression a) test de MC Garry b) test de broutman.....	43
Figure. I. 16 : Schémas de technique expérimentale de mesure de l'effort et du déplacement de la fibre sous sollicitation mécanique de compression.	44
Figure. II. 2 : a) Classification des fibres végétales selon l'origine [Saha <i>et al.</i> , 2010].....	49
Figure. II. 3 : Structurel des cellules fibreuses [Amar <i>et al.</i> , 2005].	50
Figure. II. 4 : Schéma de la structure d'une fibre végétale [19].....	51
Figure. II. 5 : Schéma de molécules de cellulose, avec ses liaisons hydrogène [12].	52
Figure. II. 6 : Exemple de Structure hémicellulose [26].	53
Figure. II. 7 : Les monomères de la lignine [5].	54
Figure. II. 8 : Les différents usages des fibres végétales dans le passé ; a) corde artisanale, b) couffins artisanaux, c) cordes, d) tapis artisanal, e) voiles de bateaux.....	59
Figure. II. 9 : Fibres végétales pour isolation dans le bâtiment.....	60
Figure. II. 10 : La plante d'Inula Viscosa.....	61
Figure. II. 11 : : Représentation schématique de la section d'une tige de lin (Baley, 2013a)..	63

Figure. II. 12 : Définition des notions de diamètre et section apparents et réels ; schématisation du profil réel d'une fibre unitaire [7].....	64
Figure. II. 13 : Arrangement des fibres unitaires au sein d'un faisceau de fibres [26].	64
Figure. II. 14 : (a) <i>Inula Viscosa</i> under the retting process, and (b) extracted fibers.....	66
Figure. IV. 2 : . Fibres d' <i>Inula Viscosa</i> traitées par 3% de NaOH.....	84
Figure. IV. 3 : Fibres d' <i>Inula Viscosa</i> traitées par le permanganate de potassium.....	84
Figure. IV. 4 : Les fibres d'IV traitées par l'anhydride acétique	85
Figure. IV. 5 : Broyage Des fibres : a) Broyeur planétaire b) les billes du broyeur c) la poudre des fibres broyées.	86
Figure. IV. 6 : . MEB	88
Figure. IV. 7 : FTIR	89
Figure. IV. 8 : Balance électronique : masse de (pycnomètre + Méthanol).....	92
Figure. IV. 9 : Machine de traction	93
Figure. IV. 10 : éprouvette de traction, (a) avant (b) après l'essai.de traction.	94
Figure. IV. 11 : la microgoutte	97
Figure. IV. 12 : Le système de test de microgoutte.....	98
Figure V. 2 : Images de diamètres au microscope optique de R-IVF (a), A-IVF (b) et.....	101
Figure V. 3 : a) SEM de R-IVF, b) A-IVF et c) P-IVF	102
Figure .V. 4 : Analyse EDX pour a) R-IVF, b) A-IVF et c) P-IVF.	105
Figure .V. 5 : Courbes a) TGA et b) DTG de R-IVF, A-IVF et P-IVF.....	107
Figure .V. 6 : Spectres FTIR de R-IVF, A-IVF et P-IVF.	109
Figure .V. 7 : Modèle XRD de R-IVF, A-IVF et P-IVF	111
Figure. 8 : Propriétés de traction de la résistance à la traction (a), du module de traction (b) et de la déformation à la rupture (c) de RIVF, A-IVF et P-IVF.....	113
Figure. 9 : Les propriétés IFFS de R-IVF, A-IVF et P-IVF.....	114

Index des tableaux

Tableau I. 1 **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau V. 1 **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau V. 2 : (a) La composition des éléments trouvés à la surface de la R-IVF. 103

Listes des abréviations

\mathcal{E} : Déformation à la rupture en traction (%).

σ : Contrainte à la rupture de traction (MPa).

E : Module de Young de traction (MPa) ou bien (GPa).

F : Force maximale (N).

$Dép$: Déplacement maximal (mm).

V : Vitesse d'essai (mm/min).

h : L'épaisseur des éprouvettes (mm).

L : Longueur totale des éprouvettes (mm).

l : La distance entre appuis des éprouvettes (mm).

b : Largeur des éprouvettes (mm).

S : Section des éprouvettes (mm²).

!FPD : Enthalpie pour la fibre de palmier dattier.

rd : Le niveau de chargement.

d_{max} : Déplacement maximum pendant le chargement cyclique.

d_{rup} : Déplacement à la rupture en statique.

d_{moy} : Déplacement moyen.

d_{min} : Déplacement minimal.

A : Amplitude.

R : Rapport de chargement ou de sollicitation.

F/F_0 : Perte de rigidité (perte de charge).

N : Nombre de cycles

E_d : Energie dissipée en mJ .

E_0 : Module de Young caractéristique.

Introduction générale

Aujourd'hui, et plus que jamais, la demande énergétique mondiale est colossale et continuera de s'intensifier au cours des prochaines décennies. Elle est étroitement liée au développement économique et en particulier à l'augmentation de nos besoins en mobilité. Ainsi, le secteur du transport, représentant environ 30% de la consommation d'énergie totale, est devenu un moteur puissant d'innovation et de développement social. Afin de prendre en compte les enjeux environnementaux actuels, de nombreuses avancées technologiques sont apportées, notamment dans le secteur de l'automobile. Les émissions de gaz à effet de serre ainsi que l'incertitude quant à la disponibilité des ressources fossiles, sont à l'origine d'un regain d'intérêt pour le développement de matériaux bio-sourcés, et en particulier des composites renforcés par des fibres végétales.

D'un autre côté, face aux difficultés de recyclage des composites ayant des constituants pétro-sourcés, les chercheurs s'intéressent à la valorisation de matières renouvelables végétales ou naturelles. Les matériaux bio-composites, dont le renfort et/ou la résine sont d'origine végétale, répondent ainsi aux défis écologiques et économiques.

Les composites à renfort végétal sont utilisés en remplacement des traditionnels composites à renfort synthétique (fibre de verre principalement) et destinés à des applications non structurales telles que l'habillage intérieur des véhicules par exemple.

Pour ce type d'application, les composites sont le plus souvent renforcés par des fibres végétales courtes, imprégnées, sans orientation privilégiée, dans une matrice organique. Actuellement, de nombreux efforts de recherche sont consentis dans les domaines académiques et industriels, afin d'améliorer les propriétés des composites à renfort végétal et d'accéder à des produits et utilisations à plus forte valeur ajoutée.

L'avancement des matériaux composites a d'abord été lié au développement de l'industrie aéronautique et aérospatiale, puis plus récemment le champ d'application s'est élargi et de nombreux domaines sont concernés : sport de compétition, construction mécanique, stockage des fluides sous pression, systèmes de freinage, prothèses osseuses, etc.

De nombreux facteurs impactent les caractéristiques des matériaux composites tels que, par exemple, la nature des fibres et de la matrice ou encore le procédé de mise en œuvre, mais il est certain que l'interface entre la fibre et la matrice joue un rôle prédominant, car le transfert des contraintes s'effectue via cette interface et une bonne compatibilité entre les deux parties

est nécessaire. L'influence de la qualité de l'interface sur les propriétés d'un matériau composite renforcé en fibres naturelles a beaucoup été étudiée, et cette qualité est étroitement liée à la présence d'un traitement de surface soit chimique ou physique.

Ainsi, une compréhension fondamentale des propriétés interfaciales et une caractérisation quantitative de la force d'adhésion interfaciale peuvent aider à évaluer le comportement mécanique et les capacités des matériaux composites. Un grand nombre de techniques analytiques ont été développées pour comprendre l'adhésion interfaciale des polymères renforcés de fibres cellulosiques. Les tests d'adhérence courants comprennent la traction ou la compression de blocs de polymère de forme spéciale contenant une seule fibre (pull-out), le test de retrait d'une seule fibre, le test de fragmentation d'une seule fibre, les tests de cisaillement à faisceau court et de traction transversale, et le test d'amortissement des vibrations. Parmi ces techniques, la technique de pull-out présente l'avantage d'évaluer la région interfaciale, et elle peut permettre à l'industrie des matériaux de déterminer rapidement le comportement et les propriétés mécaniques des composites modèles.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent mes travaux de thèse intitulée « Etude de l'amélioration de l'interfaces fibres naturelles / résine par différents traitements ». L'objectif principal de notre travail est l'évaluation quantitative des propriétés de l'interface des composites à base de fibres végétales qui ont été étudiées pour la première fois, issues d'une plante appelée *Inula Viscosa* (ou Magraman) et qui pousse dans la région de M'sila (l'Algérie) dans un contexte d'éco conception.

Dans cette optique, nous avons eu recours à la modification par différents traitements chimiques qui sont un moyen de modifier et de rendre la fibre hydrophobe. En corollaire, il nous a fallu plusieurs défis à relever afin d'atteindre cet objectif :

1- la récolte de la plante d'*Inula Viscosa* et mettre en place un procédé d'extraction des fibres de la nouvelle plante, puis examiner l'effet des traitements sur ces fibres et cela en caractérisant leurs propriétés mécaniques physiques et chimiques.

2- Très peu d'informations sont disponibles sur l'influence que peut avoir la surface de la nouvelle fibre sur le processus de polymérisation de la résine thermodurcissable (en présence des catalyseurs et activateurs), sur les interactions chimiques (réactivité) ou physico-chimiques qui peuvent être établies à l'interface, et sur les répercussions que peuvent induire de tels phénomènes sur la micromécanique interfaciale et les propriétés finales des matériaux.

L'enjeu est alors de limiter l'influence de la surface sur le procédé, si celle-ci s'avère négative.

3- Les fibres et la matrice doivent être compatibles. La compatibilité dépend entre autres de l'énergie de surface (mouillabilité) et de l'état de surface (nature chimique) des constituants. C'est pourquoi la fonctionnalisation de la surface de fibres se présente comme une approche intéressante pour améliorer l'interface fibre – matrice. Il est alors nécessaire d'envisager plusieurs types de traitements chimiques et de vérifier leur efficacité.

4- C'est grâce à l'interface que les contraintes pourront être efficacement transmises de la matrice vers les fibres. Afin d'être capable de déterminer l'efficacité de cette transmission de propriétés, il est dans un premier temps nécessaire de connaître et maîtriser les propriétés de chaque élément de manière séparée. Il est actuellement difficile d'obtenir une évaluation quantitative des propriétés de l'interface (adhésion, transfert de contraintes, ...) ou d'observer l'interface. Même s'il est reconnu que l'interface possède une influence sur les propriétés macroscopiques des composites, cette influence est difficile à quantifier. Le dernier objectif est donc la compréhension des mécanismes d'adhésion à l'interface fibre – matrice dans les composites et leur influence sur les propriétés d'usage des composites résultants.

En réponse à la problématique posée, ce mémoire de thèse est divisé en cinq sections.

Le **chapitre 1** présente une synthèse bibliographique sur le comportement de l'interface fibre-matrice d'un matériau composite et notion d'adhésion pour mieux comprendre le contexte de la présente recherche. Il contient des définitions sur les matériaux composites structuraux avec la présentation des différentes matrices et renforts, l'interface de sa formation à sa rupture avec l'intégralité des mécanismes et théories d'adhésion, méthodes d'amélioration de l'interface fibre / matrice par différents traitements proposés et à la fin la caractérisation de l'adhésion, de l'interface et des surfaces par plusieurs façons soit chimiques, physiques, mécaniques ou micromécaniques dont deux dispositifs ont été spécialement développés au laboratoire pour réaliser des essais : l'extraction "pull-out par gouttelette" et "fragmentation " et cela pour comprendre l'adhésion interfaciale des polymères renforcés de fibres végétales.

Le **chapitre 2** est consacré en premier temps à une analyse bibliographique sur les fibres végétales et comporte des généralités sur les fibres végétales, leurs classifications, leurs compositions chimiques, les différentes méthodes d'extraction et leurs avantages et inconvénients. En second temps, c'est la présentation des fibres de notre nouvelle plante qui est l'*Inula Viscosa*. Nous présentons la description botanique de cette plante, l'endroit où nous l'avons récolté, l'analyse anatomique, et finalement une description des deux méthodes et les techniques expérimentales adaptées pour l'extraction des fibres d'*Inula Viscosa*.

Le **chapitre 3**, présente une revue bibliographique des travaux réalisés sur l'effet des traitements chimiques sur l'interface fibres végétales/matrice.

Puis le **chapitre 4** illustre tous les moyens expérimentaux utilisés lors des travaux de thèse en allant des matériaux et produits utilisés jusqu'aux dispositifs de caractérisation et d'analyse des nouvelles fibres cellulosiques extraites de l'écorce d'*Inula Viscosa*. Les fibres d'*Inula Viscosa* obtenues ont également été caractérisées après avoir été traitées avec des différents traitements chimiques tel que : NaOH, KMnO₄ et l'anhydride acétique. L'effet des traitements chimiques sur les propriétés mécaniques, physiques, chimiques et thermiques des fibres d'*Inula Viscosa* a été étudié en utilisant la diffraction des rayons X, la thermogravimétrie, l'analyse au microscope électronique à balayage, le test au microscope optique, les tests de traction et de gouttelettes.

Chapitre 5. Présente la discussion des résultats.

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

Chapitre I : synthèse bibliographique

Le comportement de l'interface fibre-matrice d'un matériau composite et notion d'adhésion

I.1 Introduction

La qualité d'un composite dépendent fortement des caractéristiques physicochimiques des constituants primaires : renfort (fibres, particules, etc.) et matrice. Mais le comportement résultant du composite ne peut pas être représenté comme une combinaison simple des propriétés de chacun des constituants. D'autres facteurs aussi importants que le choix des constituants sont liés directement à la qualité du composite (Fig. I.1.) : la méthode d'élaboration de ce composite et la nature de l'interface entre les fibres et la matrice.

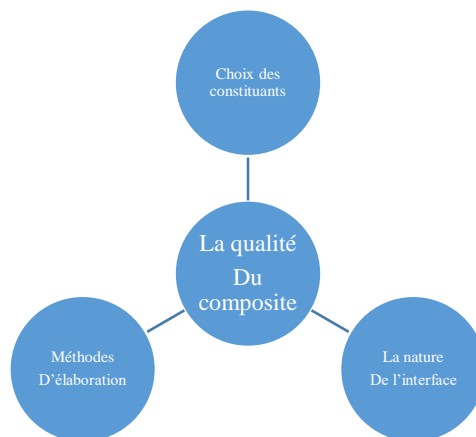


Figure. I. 1 : Facteurs liés à la qualité d'un composite i

L'utilisation de fibres lignocellulosiques a augmenté ces dernières années pour satisfaire la demande de fibres naturelles comme renfort pour les composites à matrices polymères. Les fibres celluloses sont beaucoup plus avantageuses que les fibres inorganiques.

La difficulté principale de l'utilisation des fibres lignocellulosiques dans les matrices polymères est leur caractère fortement hydrophile, qui provoque une faible adhésion avec les matrices hydrophobes. Pour remédier à ce problème, on fait appel à des modifications chimiques soit de la fibre ou bien de la matrice. La modification chimique appropriée réduit la

tendance d'absorption d'humidité et facilite les interactions entre la matrice et la fibre, ce qui a pour conséquence l'amélioration des propriétés mécaniques des composites.

Tout au long de cette synthèse bibliographique qui compose le premier chapitre de ce manuscrit, les différents constituants d'un matériau composite sont présentés, le type de défauts susceptibles d'apparaître et leurs origines, ainsi que l'intérêt industriel de la mise en évidence de l'interface fibre/matrice seront décrits.

I.2 Les constituants des composites à renforts naturels

Les matériaux composites sont des matériaux solides hétérogènes et anisotropes, constitués par l'association d'au moins deux matériaux non miscibles aux caractéristiques complémentaires [12]. Ils ont des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. On les appelle de façon courante des arrangements de renforts (appelés aussi charges), qui sont noyés dans une matrice qui assure la cohésion et l'orientation de la charge et qui permet également de transmettre à la charge les sollicitations auxquelles est soumis le composite [1].

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

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

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

Les matériaux composites présentent plusieurs propriétés :

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

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

Les deux constituants de base de ces composites sont :

I.2.1 Les renforts fibreux naturels

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

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

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

Le développement de la production des WPC entre 2000 et 2010 dans les différents pays du monde est présenté en Fig. I.2.

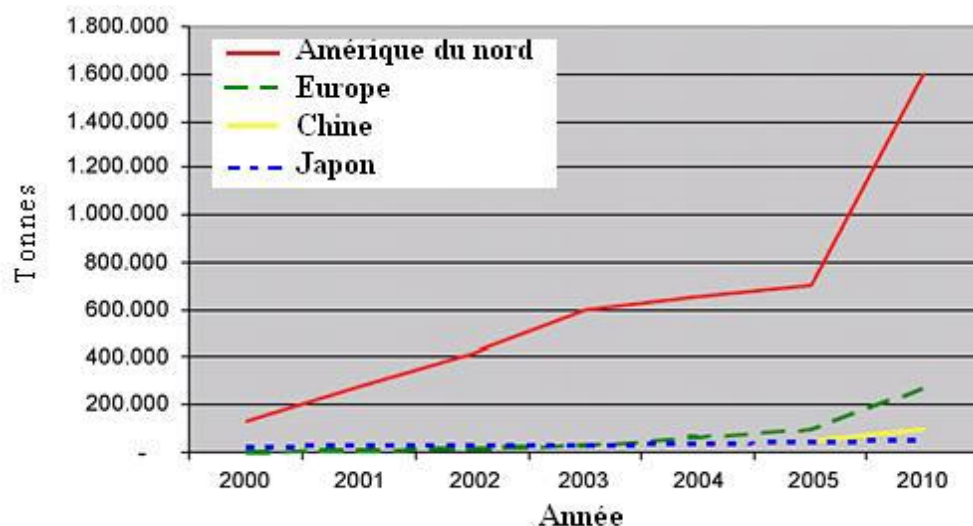


Figure. I. 2 : Développement de la production des WPC entre 2000 et 2010 [10].

Les propriétés physiques et mécaniques sont fortement influencées par la nature des fibres. La forme du renfort est fonction de l'application et du volume de pièces à réaliser, elle permet de distinguer deux grandes familles.

I.2.1.1. Renfort en fibres discontinues :

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

I.2.1.2. Renfort continu :

Sous forme de fibres longues qui sont généralement utilisées pour des composites HP. Cette forme fibreuse offre une résistance à la rupture et souvent un module d'élasticité beaucoup plus élevée que ceux du même matériau massif, avec une augmentation de la longueur de 10000 fois [7]

Ces renforts ont le rôle d'assurer la bonne tenue mécanique des composites et sont disposés au sein du matériau en fonction des propriétés recherchées. Pour créer une structure résistante adaptée aux contraintes mécaniques, il existe plusieurs architectures de renforts : Unidirectionnelle (nappes ou roving), bidirectionnelle (tissus ou complexes 2D), tridimensionnelle (fibres orientées suivant trois directions).

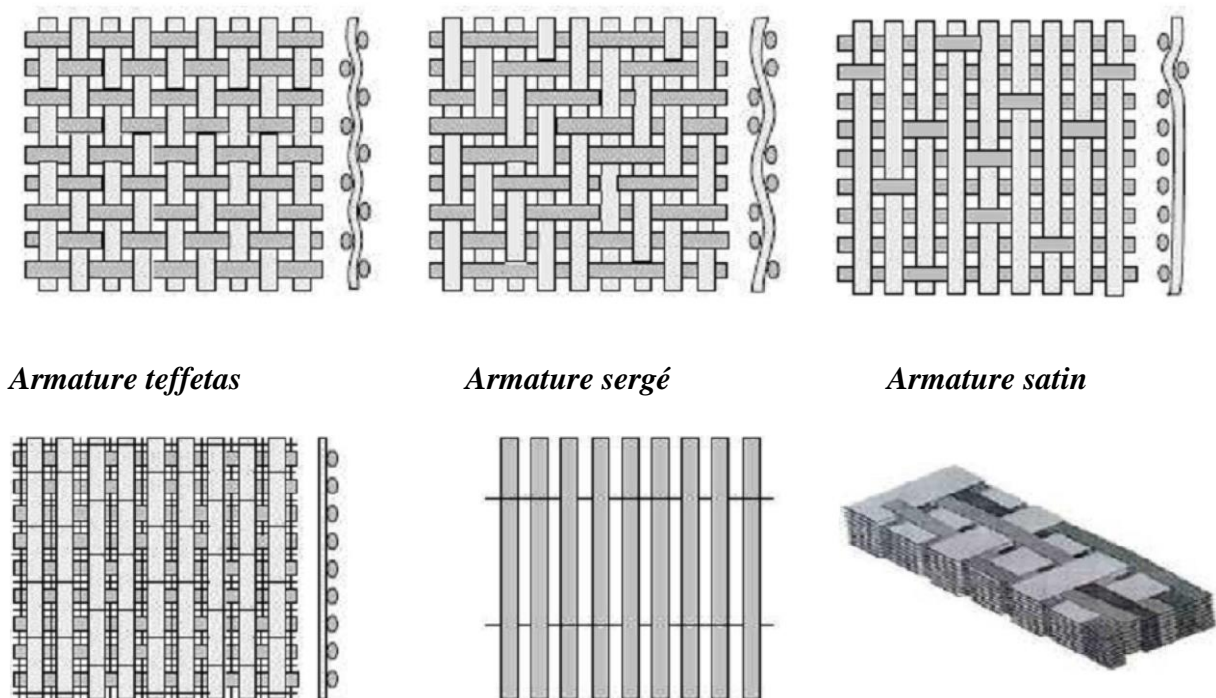


Figure.1. 3 : Différentes formes de renforts continus [8]

Armature croisé (non tissé) Armature unidirectionnelle armature multidirectionnelle

Cas des renforts tissés

Les tissus sont réalisés sur des métiers à tisser. Ils sont obtenus par entrecroisement des mèches selon deux directions perpendiculaires, chaîne et trame. Ils peuvent avoir différentes armures ; on distingue : la toile ou le taffetas, le sergé nm et le satin (figure I.3.).

Unidirectionnels (1D)

Dans une nappe 1D, les fibres sont assemblées parallèlement les unes par rapport aux autres à l'aide d'une trame très légère.

Les tissus se composent de fils de chaîne et de trame perpendiculaires entres eux. Le mode d'entrecroisement ou armure les caractérise

Toile ou taffetas

Chaque fil de chaîne passe dessus puis dessous chaque fil de trame, et réciproquement. Le tissu présente une bonne planéité et une relative rigidité, mais est peu déformable pour la mise en œuvre. Les nombreux entrecroisements successifs génèrent un embuvage important et réduisent les propriétés mécaniques.

Serge

Chaque fil de chaîne flotte au-dessus de plusieurs (n) fils de trame et chaque fil de trame flotte au-dessus de (m) fils de chaîne. Armure de plus grande souplesse que le taffetas ayant une bonne densité de fils. Ci-dessous, un sergé 2/2.

Satin

Chaque fil de chaîne flotte au-dessus de plusieurs (n-1) fils de trame et réciproquement. Ces tissus ont des aspects différents de chaque côté. Ces tissus sont assez souples et adaptés à la mise en forme de pièces à surfaces complexes. Ce type de tissus présente une forte masse spécifique. [9]

L'armure contrôle la rigidité du tissu ; on obtient respectivement un tissu relativement rigide, souple et dense et très souple et déformable. Il est important de souligner la grande variété des renforts tissés. Par ailleurs, il est possible de construire des tissus mixtes en utilisant des matériaux différents dans les directions chaîne et trame, ou des tissus hybrides en employant des fils de natures différentes dans la même direction, ce qui permet d'obtenir des tissus aux caractéristiques spécifiques dans chaque direction Un tissu est dit équilibré lorsque les fils de chaîne et de trame sont identiques ou très semblables et que le motif du tissage est symétrique [10].

Le comportement du renfort tissé dépend fortement des constituants et de leur agencement, on le caractérise par :

- le type de fibres utilisées, au il y a:

Fils de chaîne : sont les fils parallèles à la longueur du tissu ;

Fils de trame : sont les fils perpendiculaires à la longueur du tissu.

- Le type d'armure: c'est-à-dire le mode d'entrecroisement des fibres. Pour les définir, deux chiffres sont utilisés : n_c , qui indique qu'un fil de trame est entrecroisé avec chaque n_c -ième fil de chaîne, et n_t , précisant qu'un fil de chaîne est entrecroisé avec chaque n_t -ième fil de trame.

- Type de mèches: une mèche est un assemblage de fibres (de milliers voire dizaine de milliers) plus ou moins cohérentes entre elles suivant le mode de fabrication. Par exemple, on peut rencontrer des mèches à fibres uniques, juxtaposées, courtes, entrelacées, torsadées.

Les tissus diffèrent par : Le taux de renfort exprimé en mèches/mm de tissu pour chaque direction.

I-2.2 Les matrices polymères

Dans l'industrie on trouve deux types de résines : les thermodures (TD) et les thermoplastiques (TP). Actuellement, les résines TD restent les plus employées [2]. Cependant, grâce aux progrès de la recherche sur les résines TP, leur part dans la production mondiale de composites est en constante augmentation. Elle est passée de 30% à 37% en volume entre 2002 et 2007. Des études récentes montrent que cette tendance perdure pour la période 2009-2014[3].

I.2.2.1 Les matrices thermodurcissables

Généralités

Elles sont obtenues à partir de pré-polymères de faible poids moléculaire qui sont réticulés sous l'effet de la chaleur en présence de catalyseurs et de durcisseurs. Les principales résines thermodurcissables utilisées dans l'industrie composite sont les résines époxydes, polyesters et vinylesters (tableau I-1). Elles présentent une bonne résistance à la chaleur, un vieillissement lent et une bonne tenue aux agressions extérieures mais des durées de stockage avant mise en œuvre limitées, des temps de cuisson élevés ou encore des difficultés de recyclage.

Mise en œuvre

Dans l'industrie composite les principaux procédés de mise en forme des résines TD sont : le moulage par injection basse pression de résine liquide (procédé RTM : Resin Transfer Molding), le moulage au contact, la pultrusion, l'enroulement filamentaire ou encore l'infusion. Le procédé RTM est la technique la plus courante pour réaliser des pièces de structures en série de bonne qualité. Il consiste à remplir l'empreinte d'un moule rigide et fermé par injection de résine en un ou plusieurs points. Outre sa productivité importante le procédé RTM donne une grande flexibilité aux industriels de par sa souplesse de mise en œuvre et sa facilité de réglage des paramètres procédés (temps de cycle, forme des pièces, positions d'injection, taux de renforts...).

Tableau I. 1 : Les principales résines thermodurcissables utilisées dans l'industrie

	Polyesters	Phénoliques	Epoxydes	Polyimides
Caractéristiques mécaniques	Moyennes	Faibles	Très bonnes	Excellentes
Tenue aux chocs	Très bonne	Très faible	Bonne	Très bonne
Tenue en fatigue	Faible	Faible	Moyenne	Bonne
Pouvoir adhésif	Moyen	Moyen	Très bon	Très bon
Température maxi d'utilisation	140°C	130°C	190°C	260°C
Tenue au feu	Mauvaise	Bonne	Moyenne	Très bonne
Retrait	Important	Faible	Très faible	Très faible
Durée de polymérisation	Courte	Courte	Longue	moyenne
Mise en œuvre	Très facile	Difficile	Facile	Difficile

1.2.2.2 Les matrices thermoplastiques

Généralités

Elles sont constituées d'un ensemble de macromolécules longues, linéaires ou ramifiées et enchevêtrées entre elles. Les résines TP sont mises en forme à l'état liquide à une température

supérieure à leur température de transition vitreuse (T_g) pour les polymères amorphes (exemple : le Polyétherimide) ou à leur température de fusion (T_f) pour les polymères semi-cristallins (exemple : le polyamide). Elles sont susceptibles d'être ramollies par chauffage ou durcies par refroidissement, et cela de manière répétée. Comme cela a été évoqué précédemment, les résines thermoplastiques sont de plus en plus fréquemment employées dans l'industrie composite : actuellement le développement de matériaux à matrice TP est deux fois supérieur à celui basé sur des matrices TD. On classe généralement en trois catégories distinctes, les résines TP entrant dans la fabrication de composites :

- Les polymères dits de "grande diffusion", dont les propriétés mécaniques sont plus faibles mais bénéficient d'un coût compatible avec une production en grande série.
- Les polymères dits "d'utilisation technique", dont les propriétés mécaniques sont supérieures aux polymères de grande diffusion et qui sont utilisés pour des objets industriels courants comme les pièces de structures.
- Les polymères dits de "hautes performances", présentant des propriétés mécaniques spécifiques élevées et un coût unitaire important.

Propriétés des résines TP

Ces résines présentent des atouts indéniables : une meilleure ténacité, des cycles de traitement plus rapides et surtout une meilleure recyclabilité. La récupération s'effectue simplement en refondant le matériau et en le remoulant [5], [6]. Néanmoins des carences subsistent toujours vis-à-vis des résines TD comme : une tenue à la température limitée, une résistance aux agressions chimiques faible ou encore un vieillissement mal connu et plus rapide. Le tableau I-2 présente les propriétés mécaniques de certaines résines TP. A titre comparatif nous avons ajouté les propriétés mécaniques du poly méthacrylate de méthyle (PMMA) qui est une résine acrylique de nature chimique proche de celle utilisée dans le projet « résine idéale ». Les résines acryliques possèdent des propriétés thermomécaniques supérieures aux polymères de grande diffusion (GD) mais une tenue en température moindre que celle des polymères haute performance (environ 60-100°C).

Tableau I-2 : Caractéristiques thermomécaniques moyennes de quelques résines TP [2].

Mise en œuvre

Les composites à résine TP sont généralement mis en forme par des techniques analogues aux composites à base de thermodurcissables (enroulement filamentaire, pultrusion) ou par des techniques analogues à la mise en œuvre de polymères TP comme le thermoformage. Toutefois pour les matériaux à résine acrylique, les récentes avancées techniques ont permis de produire des pièces de structure par le procédé RTM [7].

I.3. L'interface et l'adhésion au cœur du composite

I.3.1. Définition

L'élaboration des matériaux composites, c'est-à-dire la présence des fibres et de la matrice qui sont deux composants distincts induit une zone de contact. Cet endroit particulier du matériau peut être défini comme un gradient de concentration entre les fibres et la matrice, qui se manifestant par une force de liaison. L'intensité de cette dernière caractérise l'adhésion entre fibre et matrice et est primordiale dans l'intégrité du matériau tant d'un point de vue mécanique que chimique.

Il est important de faire la distinction entre l'interface qui est une partie immatérielle entre la fibre et la matrice et de l'interphase qui est une mince couche continue qui se trouve dans la partie interfaciale. (Fig. I.3.) C'est une zone qui contient des propriétés différentes et parfois meilleures que celles des matériaux qui l'entourent. L'interphase est donc considérée comme un composant à part entière des matériaux, ayant une influence sur leurs propriétés, et étudiée au même titre que les autres constituants.

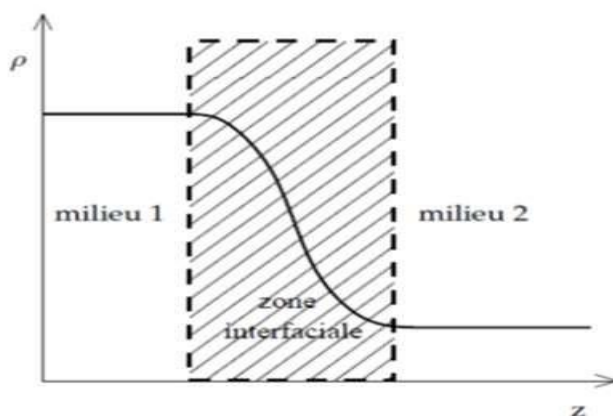


Figure.I. 4 : Gradient de concentration entre deux milieux

I.3.2. Les Théories d'adhésion

Le transfert de propriétés entre le renfort et la matrice dans un composite est une notion complexe car elle peut mettre en jeu de manière simultanée un grand nombre de phénomènes. Par exemple, la théorie de l'ancrage mécanique mise en avant par McBain et Hopkins [93] considère qu'un ancrage adhésif dans des pores ou cavité en surface permet un transfert efficace des propriétés. Ce phénomène a été mis en avant entre autres pour des mélanges élastomère / époxy [94] ou encore des composites polymères / métal [95]. Il existe aussi la théorie électrique à la surface de couches à caractère ionique [96] ou la théorie de l'interdiffusion, résultant de l'interdiffusion des molécules entre deux surfaces [97].

Toutes ces théories présentent un intérêt théorique important. Les théories développées ici seront la théorie d'encrage mécanique (mécanique), la théorie thermodynamique (physique), couramment la plus employée ainsi que la théorie chimique, pour l'intérêt qu'elle peut présenter lorsque le traitement d'une surface par greffage d'un agent de couplage est envisagé.

I.3.2.1. Théorie mécanique

Le modèle mécanique fait appel à un phénomène d'accrochage, d'ancrage mécanique de la matrice dans les pores et aspérités du renfort après solidification (Fig.I.4). Des relations quantitatives montrent que l'adhésion d'un composite est directement proportionnelle, toutes choses égales par ailleurs, à la rugosité du renfort. Dans le cas d'un composite fibre de graphite/résine époxy, un accroissement de la rugosité de la fibre par oxydation se traduit par une augmentation des caractéristiques mécaniques du composite.

Dans le cas des composites à matrice métallique, de nombreuses fibres minérales sont mal mouillées par les métaux liquides, ce qui rend difficile l'élaboration de ceux-ci par voie d'infiltration liquide. C'est le cas, par exemple, des fibres de carbone qui subissent un traitement de surface assez complexe (immersion dans du sodium puis de l'étain liquide, dépôt chimique en phase vapeur, traitement par des métaux à l'état colloïdal) pour être mouillées par aluminium liquide.

Dans le cas où le liquide (résine ou prépolymère par exemple en fusion) n'est pas capable de pénétrer dans les interstices du substrat, il y a création de porosités interfaciales pouvant constituer des amorces de rupture.

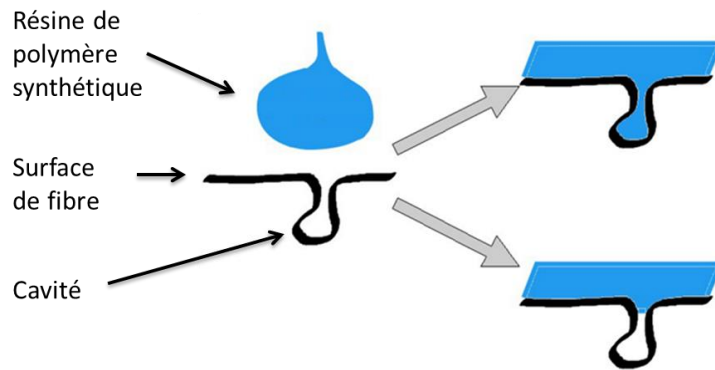


Figure.I. 5 : Schéma représentatif de la formation d'un ancrage mécanique à l'interface

I.3.2.2. Théorie thermodynamique

Le modèle thermodynamique de l'adhésion [98] concerne l'étude de la mouillabilité des solides, actuellement l'approche la plus utilisée en science de l'adhésion. La théorie repose sur le principe que l'adhésion est le résultat des forces interatomiques et intermoléculaires existant à l'interface, communément les interactions de van der Waals et les interactions acide-base au sens de Lewis. Il est possible de définir quantitativement les critères de mouillabilité ainsi que les énergies libres de surface et d'interface. En effet, une bonne adhésion ne saurait être obtenue que s'il existe un contact intime entre les matériaux destinés à être assemblés. L'adhésion devient donc un critère de mouillabilité. Ainsi, des corrélations entre les caractéristiques mouillages telles que l'angle de contact ou les énergies superficielles et interface renfort/matrice et les performances des composites, sont-elles utilisées.

I.3.2.2.1. Energie libre de surface et tension de surface

L'état localement différent de la matière en surface implique l'existence d'une énergie par unité de surface à l'interface, qui s'oppose à la diminution de la surface et dont l'origine est l'énergie de cohésion entre molécules (Figure I.5).

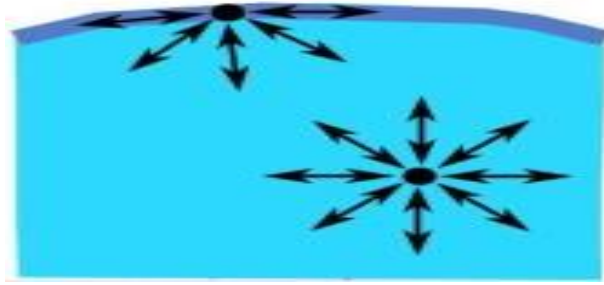


Figure.I. 6 : : Interactions sur les molécules dans un liquide

A gauche les forces s'exercent sur une molécule au sein d'un liquide, à droite les forces s'exercent sur une molécule en surface.

L'équilibre des forces n'est pas le même sur une molécule au sein du liquide et sur une molécule en surface. Ce déséquilibre entraîne une tendance à la réduction de la surface libre totale du liquide. La tension de surface γ d'un liquide se définit alors comme le travail réversible nécessaire pour augmenter la surface du liquide d'une unité d'aire A , c'est-à-dire le travail nécessaire pour amener une molécule depuis le centre du liquide jusqu'à sa surface.

En effet, les molécules dans un liquide à l'équilibre sont dans une configuration qui permet de minimiser l'enthalpie libre totale. Lorsqu'une molécule est amenée à la surface, le système s'éloigne du minimum et l'environnement n'est plus optimal. Pour amener une molécule à la surface, il faut donc fournir de l'énergie. Un bilan d'énergie à faibles variations sur le système permet de définir, à température T , au volume V et à un nombre de molécules n constants, la tension de surface comme la dérivée de l'enthalpie libre par rapport à l'aire A de la surface libre [99] (Équation I.2).

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,V,n}$$

Équation I.2

L'équilibre des forces au sein d'un liquide, malgré des forces différentes en surface et dans le milieu, est rendu possible par l'existence des forces de cohésion. Celles-ci résultent des forces intermoléculaires qui s'exercent entre les molécules à la surface ou à l'interface entre deux composés, et sont à l'origine de la tension de surface [99–101].

Afin de définir ce que sont les forces de cohésion, considérons deux phases différentes 1 et 2 en contact séparées par une distance interatomique ou intermoléculaire λ (Figure I.6.).

Figure I.6. : Définition du travail d'adhésion, avec γ_1 et γ_2 les tensions de surface des phases 1 et 2 et γ_{12} la tension interfaciale entre les phases 1 et 2

Entre deux phases différentes existe une tension interfaciale ou énergie interfaciale γ_{12} . Afin de séparer les deux phases, il est nécessaire de fournir le travail de création de deux surfaces : γ_1 et γ_2 . L'énergie alors récupérée correspond à l'énergie préexistante : γ_{12} . Le travail d'adhésion entre deux phases est ainsi défini comme la force par unité de surface nécessaire pour les séparer, d'un point de vue thermodynamique, cela revient à l'équation de Dupré [102] :

$$W_{adh} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \text{Équation I.3}$$

En considérant une application dans les composites, dans laquelle l'interface se situe entre le renfort et la matrice, il existe une corrélation entre le travail d'adhésion, la distance entre les phases et la résistance au cisaillement interfacial [103].

Le travail de cohésion décrira le travail requis pour séparer deux phases identiques. De la même manière que pour le travail d'adhésion, considérons une phase 1 que l'on sépare en deux phases identiques. Il se créera alors deux énergies de surface égales à γ_1 . Toutefois, dans la phase 1 il n'existait pas de tension interfaciale, les forces étant à l'équilibre au cœur d'une phase. Le travail de cohésion thermodynamique nécessaire pour séparer deux phases identiques revient donc à :

$$W_{coh} = 2 \gamma_1 \quad \text{Équation I.4}$$

I.3.2.2.2. Mouillabilité

Le mouillage d'un liquide sur un solide est similaire à celui d'une résine sur une fibre, et les différentes interactions se produisant peuvent être estimées en considérant un modèle plus simple : celui d'une goutte sur une surface plane (Figure I.7.).

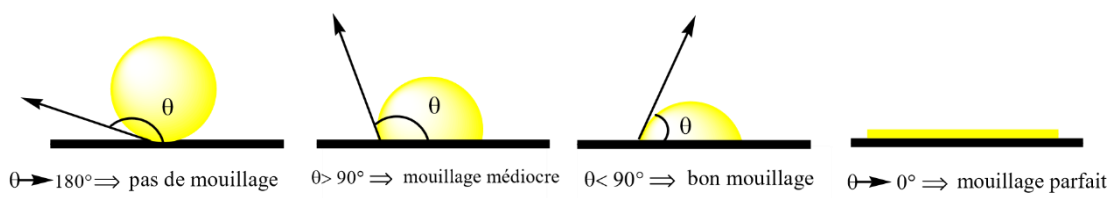


Figure.I. 7 : Goutte de liquide à l'équilibre sur une surface solide avec γ_{SL} la tension

Figure I.7. : Goutte de liquide à l'équilibre sur une surface solide avec γ_{SL} la tension surface/liquide, γ_{SV} la tension surface/vapeur et γ_{LV} la tension liquide/vapeur.

L'équation de Young [104] met en évidence la notion d'équilibre au point triple, la résultante des forces s'appliquant sur la goutte est nulle à l'équilibre pour un angle de contact θ . En projetant γ_{LV} sur l'axe x, il est possible d'écrire que (Équation I.5) :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad \text{Équation I.5}$$

Avec γ la tension de surface ou tension interfaciale et S, L et V faisant référence respectivement à solide, liquide et vapeur. L'énergie libre de surface du substrat après adsorption de vapeur provenant du liquide (γ_{SV}) est inférieure à l'énergie de surface libre du solide dans le vide γ_S , ce qui permet de définir la pression d'étalement π de la vapeur sur la surface solide telle que $\pi = \gamma_S - \gamma_{SV}$. Toutefois, cette pression peut être négligée dans la plupart des cas, notamment pour les polymères.

Lorsqu'un liquide est mis au contact d'un solide, il peut s'étaler ou former une goutte avec un angle de contact (Figure I.7.). L'étalement, représenté par le coefficient d'étalement S, se produit lorsque le travail d'adhésion solide / liquide est supérieur au travail de cohésion du liquide, c'est-à-dire lorsque $S > 0$ avec :

$$S = W_{SL} - W_{LV} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad \text{Équation I.6}$$

Le coefficient d'étalement peut aussi se définir comme la différence d'énergie dU provenant du recouvrement d'une surface dA par le liquide : $S = dU / dA$.

Ce critère est toutefois influencé par la rugosité du solide, la viscosité du liquide et les pressions internes appliquées, ce qui peut restreindre sa validité.

La tension de surface peut être décomposée en utilisant deux termes : la composante dispersive, représentant les forces de London et notée γ_D , et la composante polaire (ou non dispersive) notée γ_P ou γ_{ND} [105]. La composante polaire représente toutes les forces non dispersives, entre autres les force de Debye et de Keesom, ainsi que les liaisons hydrogène. La tension de surface est alors représentée telle que (Équation I.7) :

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_{ND} \quad \text{Équation I.7}$$

Le travail d'adhésion peut donc être décomposé de la même manière (Équation I.8) :

$$W = W_D + W_{ND} \quad \text{Équation I.8}$$

Les travaux de Fowkes [106] ont démontré que le travail d'adhésion dispersif peut être défini comme la moyenne géométrique de ses composantes. Dans le cas d'un contact entre un solide et un liquide, il est possible d'écrire (Équation I.9) :

$$W_{SL} D = 2 \sqrt{\gamma_S D \gamma_L D}$$

Équation I.9

Avec γ_{SD} la composante dispersive de l'énergie de surface du solide et γ_{LD} la composante dispersive de l'énergie de surface du liquide. L'hypothèse d'Owens-Wendt [107] permet d'établir de façon empirique que le travail d'adhésion non dispersif peut se décrire lui aussi comme la moyenne géométrique de ses composantes.

D'un point de vue expérimental, la connaissance de l'angle de contact permet de déterminer l'énergie de surface et ses différentes composantes selon les équations de Young-Dupré [102,104] et de Fowkes [106] (Équation I.10) :

$$\cos \theta = 2 \sqrt{\gamma_{sd} \gamma_{Ld}} + W_{SLND} \gamma_L - 1$$

Équation I.10

Avec $\cos \theta$ l'angle de contact, γ_{sd} la composante dispersive de l'énergie de surface du solide, γ_{Ld} la composante dispersive de l'énergie de surface du liquide, γ_L l'énergie de surface totale du liquide et W_{SLND} le travail d'adhésion non dispersif entre le solide et le liquide.

I.3.2.3. Théorie de la liaison chimique

Le modèle de la liaison chimique postule la formation de liaisons covalentes ou ioniques entre le renfort et la matrice, appelées aussi liaisons primaires (Fig.I.9.). Ce modèle est celui généralement adopté pour expliquer le mécanisme d'action des agents de couplage tels les titanates ou les silanes [87]. Par exemple, les travaux de Ahagon et Gent [108] sur l'adhésion entre le polybutadiène et le verre *via* des liaisons chimiques établies grâce à des agents de couplage de type silane, ont permis d'établir un lien entre l'énergie de rupture intrinsèque et la densité de liaisons primaires.

Il est toutefois important de signaler que malgré une énergie de liaison importante, les liaisons chimiques ne permettent pas nécessairement d'obtenir une meilleure interface que dans le cas de la présence de liaisons faibles. En effet, un paramètre important à prendre en compte est la densité des liaisons à l'interface. L'intérêt particulier des liaisons chimiques est de former une interface durable.

Par ailleurs, à température suffisamment élevée (1500°C), la plupart des fibres minérales réagissent chimiquement avec la matrice métallique, aux dépens de leur pouvoir renforçant. Il y a incompatibilité thermodynamique.

Pour certain composite, notamment les composites à matrice métalliques, l'adhésion résulte de la couche de diffusion créée à l'interface renfort/matrice. En effet, lors de l'élaboration, il y a interdiffusion entre les atomes et les molécules des plans superficiels, créant ainsi une couche forte couche de transition entre les deux matériaux. Pour ce faire, les fibres peuvent être modifiées par greffage, enrobage ou revêtement (afin d'améliorer ou de limiter les

réactions chimiques et les phénomènes de diffusion) : les fibres de bore, lorsqu'elles sont noyées dans une matrice métallique liquide, sont préalablement recouvertes d'un revêtement de carbure de bore (B₄C) ou de silicium (SiC), afin d'assurer la compatibilité chimique à haute température et d'éviter ainsi des réactions chimiques qui dégradent les propriétés des fibres.

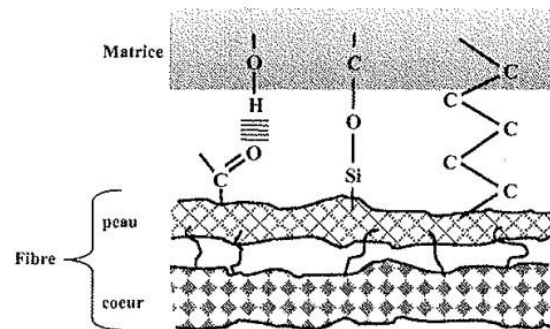


Figure. I. 8 : Schéma de principe des interfaces fibre végétale-matrice [6]

I.4. Bilan de théories d'adhésion

Après l'examen des différentes théories de l'adhésion qui trouve chacune un type d'application spécifique et dans le cadre de cette thèse, on peut conclure que les théories présentant un intérêt particulier sont (i) la théorie thermodynamique car elle permet de transformer un critère d'adhésion en critère de mouillabilité, et car dans le cas étudié les fibres sont en contact avec un mélange réactionnel liquide, et (ii) la théorie des liaisons chimiques pour l'intérêt qu'elle présente dans le cadre de l'utilisation d'agents de couplage.

I.5. Méthodes d'amélioration de l'interface fibre /matrice

Les fibres végétales doivent être traitées afin d'améliorer leur accrochage et leur dispersion dans les matrices polymères. Les méthodes de modifications (traitements) sont différemment efficaces en ce qui concerne l'adhésion entre la matrice et les fibres [12]. Il existe de nombreuses techniques afin de rendre compatible la fibre cellulosique et la matrice polymérique. Ces diverses techniques peuvent être divisées en deux catégories : les méthodes de traitement physiques et les méthodes de traitement chimiques [13]. On s'intéresse dans cette partie plutôt au traitement chimique qui permet d'abaisser la rétention de l'humidité, de nettoyer la surface de la fibre, de modifier les propriétés mécaniques, de modifier sa composition chimique, d'augmenter sa rugosité, et d'améliorer sa stabilité thermique.

Le traitement chimique des fibres végétales revient en réalité à modifier la cellulose, composant majoritaire des fibres. La conformation spatiale de la cellulose contrôle ses propriétés chimiques et physiques. En effet, la zone amorphe est beaucoup plus accessible à l'attaque des réactifs que la zone cristalline (Regiani *et al.*, 1998).

Les traitements chimiques qui ont été menés sur les fibres naturelles dans la littérature, ont entraîné une amélioration de la qualité de surface qui adhère bien à la matrice polymère (Kalia *et al.*, 2009). Nous citons ici, à titre d'exemples, le traitement à la soude (NaOH), l'acétylation, le traitement au permanganate ou au silane et les prétraitements avec différents agents de couplage.

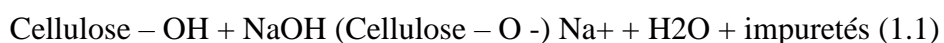
Les fibres non traitées semblent posséder de bonnes propriétés mécaniques, mais une fois incorporées dans une matrice, conduisent à l'obtention d'un composite beaucoup moins performant mécaniquement, donc inintéressant (Kalia *et al.*, 2009). C'est la raison pour laquelle il convient de traiter les fibres végétales. En effet la modification chimique des fibres non seulement diminue l'absorption de l'humidité mais augmente aussi la mouillabilité des fibres par la matrice polymère ; elle améliore les forces de liaisons inter-faciales. Le composite ainsi obtenu présente de bien meilleures propriétés mécaniques (Mohanty *et al.*, 2000).

Plus de détails, concernant l'effet de l'ajout des fibres naturelles traitées et non traitées sur le comportement mécanique des composites, seront donnés plus loin.

I.5.1. Traitement alcalin à la soude

Le traitement alcalin c'est le traitement le plus connu et employé avec les fibres naturelles lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les polymères [34, 35, 38] (Ray *et al.*, 2001 ; Mwaikambo *et Ansell*, 1999 ; Sreekala *et al.*, 1997. Appelé aussi mercerisation inventé par John Mercer en 1844).

Le schéma de la réaction de l'hydroxyde de sodium avec la cellulose est le suivant :



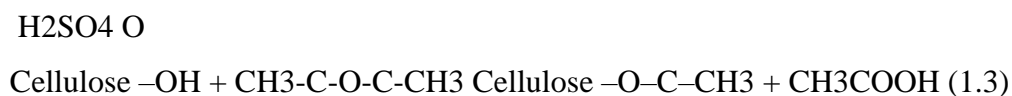
La modification apportée par un traitement alcalin est de provoquer un gonflement important résultant en une diminution des liaisons hydrogène entre la cellulose et les deux autres principaux constituants hémicellulose et lignine. et par conséquent des changements dans la structure fine, la dimension, la morphologie et les propriétés mécaniques [23, 35] (Alvarez *et Vazquez*, 2006 ; Arrakhiz *et al.*, 2012 ; Qin *et al.*, 2008). La texturation de surface par apparition des microfibrilles provoque une rugosité. Ceci peut faciliter l'accrochage physique et générer une meilleure imprégnation de la matrice.

Après traitement alcalin, le taux de cristallinité de la fibre augmente à cause de l'élimination des parties amorphes (Le Troedec *et al.*, 2008 ; Jayaramudu *et al.*, 2011). Néanmoins, la soude à certaines concentrations a tendance à diminuer la cristallinité des fibres. Or, l'amélioration des propriétés mécaniques de ces dernières après traitement alcalin dépend étroitement de la conservation de leur cristallinité (Mwaikambo *et al.*, 2000).

En effet, si le traitement est réalisé à haute concentration de soude ou pendant un temps long, il peut y avoir une extraction excessive de l'hémicellulose et de la lignine. Ceci, peut provoquer l'endommagement et la dégradation des parois des cellules et par conséquent un abaissement des propriétés thermiques et mécaniques de la fibre (Rodriguez *et al.*, 2007).

I.5.2. Traitement par acétylation

L'acétylation est une technique d'estérification des fibres naturelles. Les fibres sont acétylées avec l'acide acétique ou l'anhydride acétique en présence ou non d'un catalyseur acide pour greffer des groupements acétyles sur la cellulose (Figure I.10). Le groupement acétyle (CH₃CO) remplace le groupement hydroxyle (OH) hydrophile de la fibre. Ainsi, la nature hydrophile de la fibre diminue [46]. (Haseena *et al.*, 2007 ; Hil *et al.*, 1998). Les fonctions hydroxyles engagées dans la réaction appartiennent aussi bien aux composants minoritaires de la fibre (hémicelluloses et lignine) qu'à la cellulose amorphe. Les groupes hydroxyles des zones cristallines de la fibre sont étroitement compactés grâce à des liaisons intermoléculaires fortes, et sont inaccessibles aux réactifs chimiques. Les réactions d'acétylation, avec (1.2) et sans catalyseur acide (1.3), sont respectivement représentées ci-après (Sreekala *et al.*, 1997 ; Li *et al.*, 2007) :



Comme l'acide acétique ne réagit pas facilement avec la cellulose, il convient de le remplacer par l'anhydride acétique. Afin d'accélérer la réaction, les fibres peuvent être préalablement trempées dans l'acide acétique ensuite traitées avec l'anhydride acétique pendant 1 à 3 heures.

Le traitement d'acétylation permet d'améliorer la stabilité thermique des fibres végétales (Rana *et al.*, 1997 ; Albano *et al.*, 1999) et de réduire significativement l'hygroscopicité des fibres naturelles (Li *et al.*, 2007, Bessadok *et al.*, 2008).

I.5.3. Traitement au permanganate

Le principe du traitement au permanganate (ions MnO_4^-) consiste en la création de sites radicalaires dans la cellulose des fibres naturelles, ce qui va permettre d'accroître sa réactivité avec les matrices polymères (Li *et al.*, 2007 ; Kalia *et al.*, 2009).

D'une manière générale ce type de traitement est réalisé en utilisant le permanganate de potassium ($KMnO_4$) en solution (dans l'acétone) à différentes concentrations avec une durée de trempage de 1 à 3 minutes, après un prétraitement alcalin (Paul *et al.*, 1997 ; Joseph *et al.*, 1996 ; Li *et al.*, 2007 ; Kalia *et al.*, 2009). Ainsi, le caractère hydrophile des fibres naturelles diminue et par conséquent, l'absorption d'eau du composite renforcé par ces fibres se réduit. La tendance hydrophile de la fibre s'amenuise avec l'augmentation de la concentration du $KMnO_4$. Néanmoins, aux concentrations supérieures à 1%, on induit la dégradation de la fibre naturelle (Li *et al.*, 2007).

I.5.4. Traitement au silane

La modification des fibres végétales par les silanes est une technique qui a été largement étudiée (Agrawal *et al.*, 2000 ; Pickering *et al.*, 2003 ; Li *et al.*, 2007). Un alcoxyde de silicium fonctionnalisé appelé à défaut silane, représenté par $R'-Si(OR)_3$, est l'un des meilleurs agents de couplage, utilisés dans les composites polymère- fibres cellulosiques. Ce sont des composés hydrophiles avec différents groupements associés au silicium tels qu'une extrémité va interagir avec la matrice et l'autre avec la fibre hydrophile, agissant comme un pont entre eux.

L'absorption de silane dépend de plusieurs facteurs, comme la température et le pH, le temps d'hydrolyse et la fonctionnalité.

I.6. Caractérisation de l'adhésion, de l'interface et des surfaces

L'adhésion se situe à l'interface entre les constituants. Pour se renseigner sur cette adhésion avant ou après l'avoir modifiée, il existe différents moyens qui fournissent une information plus ou moins directe de l'efficacité de cette dernière. La mise en relation des caractéristiques d'interface et des propriétés des composites est, de par son intérêt, l'objet d'études axées sur l'analyse de l'interface.

La caractérisation de l'interface entre fibre et matrice détermine leurs interactions et la force d'adhésion entre elles.

I.6.1. Les techniques de caractérisation microscopiques : Dites directes, sont nombreuses et nous renseignent sur la nature physique de l'adhésion. Il s'agit, pour partie, d'imagerie de l'interface (la microscopie électronique à balayage (SEM), microscopie par

fluorescence ou optique, et la microscopie stéréoscopique). Elles sont suffisamment puissantes, pour permettre une observation détaillée des fibres, de leurs surfaces, de leurs parois, ainsi que de la morphologie de l'interface avec une très grande résolution. C'est certainement la technique la plus largement utilisée lors de l'étude des composites à fibres végétales. La mesure de l'angle de contact peut être utilisée pour les études de mouillabilité et d'énergie de surface de la surface de la fibre [7]. Parmi les autres techniques d'imagerie, la tomographie à rayons X est utilisée pour détecter des défauts dans le volume d'un matériau composite, mais reste limitée pour des raisons de coût élevé et de longs délais d'analyses.

I.6.2. Les techniques de caractérisation physico-chimiques : Sont aussi très utilisées dans les composites pour caractériser les interfaces. Parmi ces techniques il est possible de citer la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ou encore la spectroscopie des électrons Auger (AES), qui permettent principalement d'analyser les surfaces ou l'extrême surface des renforts et d'en extraire des informations permettant d'optimiser l'élaboration du composite par la suite [1].

Les techniques d'analyses indirectes, telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermomécanique (TMA) ou la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) permettent aussi de caractériser les interfaces en ciblant plus particulièrement les transformations des matrices au niveau de l'interface en terme de cristallinité et de plasticité [134-136].

I.6.3. Les techniques de caractérisation mécaniques : Les essais auxquels les industriels ont le plus recours sont les techniques de caractérisation mécaniques qui sollicitent particulièrement l'interface dans les composites, et certaines de ces techniques sont généralement assez délicates à mettre en œuvre.

Parmi les plus connues il est possible de citer les tests de traction, compression, flexion trois points, qui nécessitent souvent l'élaboration d'une pièce composite sous forme de plaques et ensuite la découpe des éprouvettes à tester. Ces essais nécessitent une rigueur et une homogénéité au niveau de l'élaboration des éprouvettes afin d'obtenir des résultats pertinents [130, 132-133].

I.6.4. Les techniques de caractérisation micromécaniques : Pour mieux analyser le comportement mécanique d'un matériau composite, il est nécessaire de comprendre ce qui se passe localement au niveau de l'interface et caractériser l'adhésion fibre/matrice. Le transfert de charge entre la fibre et la matrice peut être quantifié par résistance au cisaillement interfacial

(IFSS). Cette caractéristique peut être déterminée en utilisant des essais micromécaniques tel que :

I.6.4.1. Le test déchaussement «Pull-out»

A l'origine, ce test a été développée pour les essais sur fibres enrobées par des matrices polymères [BROUTMAN, 1969]. Le principe de cet essai consiste à soumettre une fibre, dont une partie est enchâssée dans une gaine de matrice, à une contrainte de traction uniaxiale (Fig. I.10.), jusqu'à provoquer la décohésion à l'interface, puis l'extraction complète de la fibre.

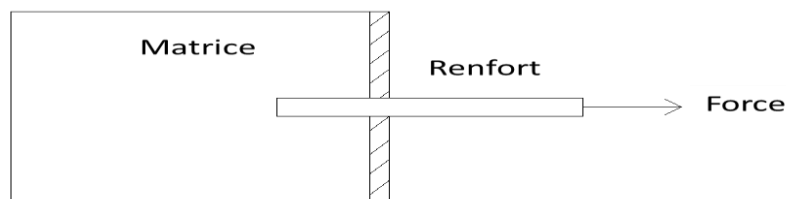


Figure.I. 9 : Schéma représentatif du test déchaussement « pull-out » d'une seule fibre.

I.6.4.2. Le test de la microgoutte

L'essai de déchaussement d'une micro-goutte est un développement de l'essai pull-out précédant (Fig.I.11.). Il a été suggéré par Miller *et al.* [110] pour faciliter l'obtention de résultats dans le cas de fibres plus fines.

Une goutte ellipsoïde de résine est déposée de façon concentrique autour de la surface d'une fibre unitaire. L'essai de déchaussement de microgoutte consiste à appliquer un effort de traction sur une fibre en retenant la résine entre deux couteaux de faible dimension (Drzal *et al.*, 2000). La contrainte de traction est transmise directement à l'interface qui devient une contrainte de cisaillement. Cette contrainte est supposée uniforme sur toute la longueur de la fibre en contact avec la résine. Lorsque la force de cisaillement atteint sa valeur limite, le déchaussement se produit et la goutte peut être déplacée sur la longueur de la fibre.

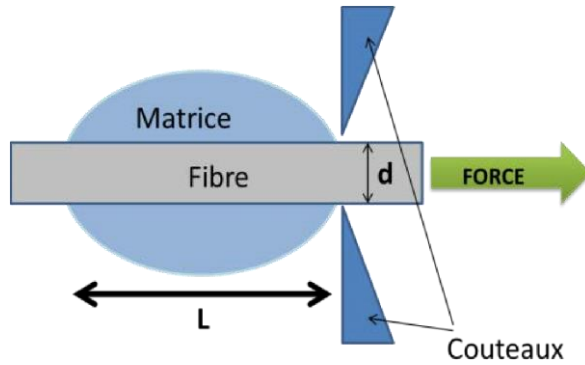


Figure. I. 10 : Représentation schématique du principe de l'essai de microgoutte.

Durant l'essai, on peut enregistrer la courbe Force appliquée - Déplacement (Fig. I.12.) Cette courbe peut se décomposer en deux domaines : un premier domaine (A) qui correspond à la déformation élastique de la partie libre de la fibre qui provoque la décohésion ; la charge maximale (F_d) correspond à la décohésion complète. La décohésion est suivie par une chute de la force et ensuite l'extraction de la fibre va commencer à partir de la force (F_0), mettant en jeu un frottement. La sortie de la fibre de la matrice est accompagnée par une décroissance continue de la force appliquée car l'aire des surfaces frottantes diminue.

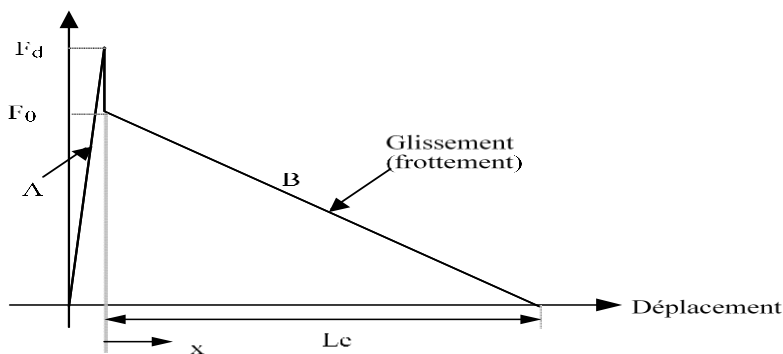


Figure. I. 11 : Courbe typique de pull-out

La qualité de l'interface est évaluée en utilisant la résistance interfaciale (IFSS). Celle-ci est calculée à partir de la charge maximale de déchaussement (F_{max}) et de la géométrie de l'échantillon de microgoutte.

$$(Eq. II.3) \tau = IFSS = F_d / \pi dL$$

Où d et L sont respectivement le diamètre de la fibre et la longueur incluse (de contact fibre/matrice).

Il faut rappeler que cette technique est délicate à réaliser surtout avec des fibres ayant des petits diamètres. Les résultats présentent une dispersion importante, mais ils permettent néanmoins d'avoir accès à divers paramètres caractéristiques de l'interface comme les contraintes de décohesion et de frottement, le coefficient de frottement et aussi l'évolution de la résistance de l'interface (l'usure à l'interface).

I.6.4.3. Le test d'indentation : l'indentation classique et le "push-out" et le "pushback"

Cette méthode a été développée à l'origine pour les composites à matrice céramique par MARSHALL [1984]. Il s'agit d'une technique de micro indentation qui consiste à appliquer, à l'aide d'un indenteur Vickers, une charge sur une fibre qui se présente perpendiculairement à la surface du matériau poli (Fig. I.13.).

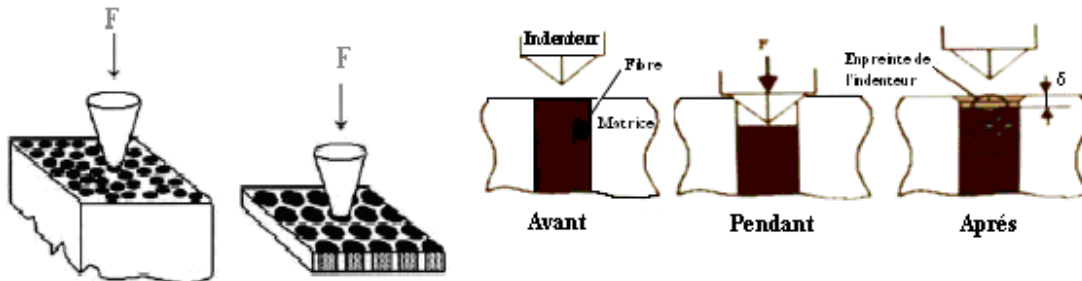


Figure. I. 12 : Schémas de l'essai d'indentation ; avant (a), pendant (b) et après (c). D'après MARSHALL [1984].

A partir de la charge appliquée (F) ainsi que du déplacement (U) de la fibre et en considérant que la charge appliquée est supportée totalement par les contraintes de friction à l'interface, tandis que l'effet de dilatation radiale de la fibre (effet de Poisson) pendant l'essai est négligé, on peut déterminer la contrainte interfaciale par l'équation [MARSHALL et EVANS, 1985] :

$$\tau = F^2 / (4 \pi^2 U R^3 E_f) \quad (I.9)$$

Où F est la force appliquée, R le rayon de la fibre et E_f module de Young de la fibre.

Mais avec cet essai, on ne peut pas obtenir la décohesion totale de la fibre et l'effet de

Poisson ne peut pas être négligé. Pour ces raisons il est difficile de savoir si les valeurs obtenues reflètent la contrainte interfaciale de décohésion, la contrainte de frottement ou une combinaison des deux. MARSHALL et OLIVER [1987] ont modifié ce test en utilisant un nanoindenteur qui permet de mesurer la force appliquée en fonction du déplacement au cours d'un chargement et d'un déchargement. Les contraintes de frottement et d'une combinaison frottement - décohésion ont alors été analysées par la prise en compte d'un seuil de décohésion interfaciale. Ceci a permis, en outre, de calculer l'énergie de rupture et la contrainte interfaciale de frottement τ_f à l'aide de l'équation :

$$U = F^2/4 \pi^2 R^3 E_f \tau_f - 2 G_c / \tau_f \quad (I.10)$$

Où G_c est l'énergie de rupture en mode II à l'interface.

I.6.4.4. Le test de fragmentation

Le test de fragmentation est l'un des essais les plus couramment utilisés pour la détermination de la résistance interfaciale. Cet essai consiste en l'application de contrainte axiale croissante à un échantillon contenant une seule fibre noyée dans une matrice polymère (Drzal et al., 2000). La matrice doit être transparente et doit avoir une déformation à la rupture au moins trois fois plus importante que celle des fibres. La charge est transférée de la matrice vers la fibre par cisaillement au niveau de l'interface. Lorsque la contrainte atteint la contrainte limite de traction de la fibre, celle-ci se rompt. Ce processus continue jusqu'à la saturation et obtention de fragments de fibres qui n'atteignent plus leur contraintes limites vu que la longueur de transfert de charge devient trop courte. La longueur de saturation, qui correspond à la plus grande longueur pouvant être sollicitée jusqu'à la rupture, est la longueur critique (L_c) (Fig.I.13.). La distribution des longueurs de fibres après la fragmentation de la fibre est donc entre $L_c/2$ et L_c , vu que chaque fragment de longueur supérieure à L_c sera divisé en deux.

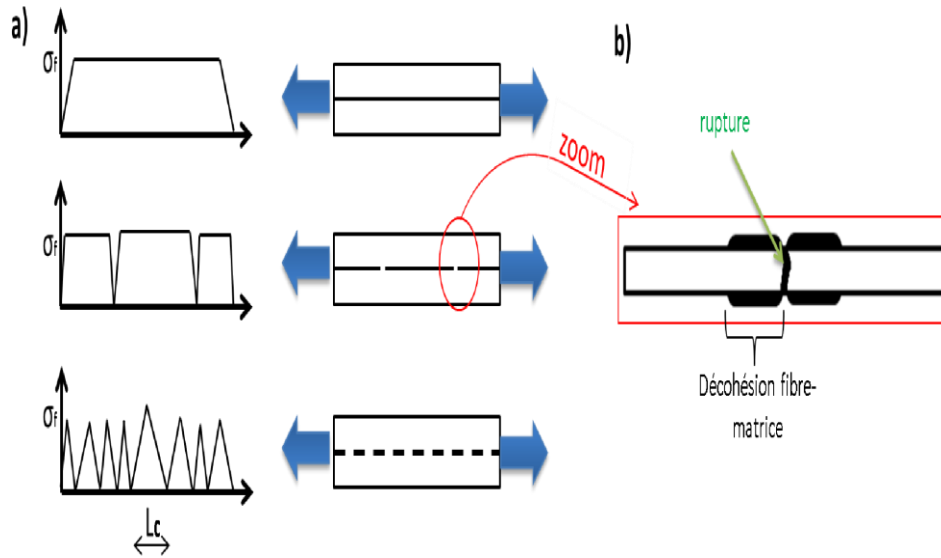


Figure. I. 13 : a) Représentation schématique du principe de l'essai de fragmentation. b) Rupture par décohesion interfaciale induite par fragmentation.

Le degré de transfert de charge pour chaque système fibre/matrice peut être évalué en termes de la résistance interfaciale (τ) :

$$(Eq. II.2) \quad \tau = \sigma_{fc} / 2dL_c$$

Où d est le diamètre de la fibre et est la contrainte limite en traction pour une fibre de longueur L_c , σ_{fc} .

I.6.4.5. Le test "slice" : (compression d'un composite modèle entre deux plaques : inférieur rigide et supérieur ductile), (Fig. I.14.).

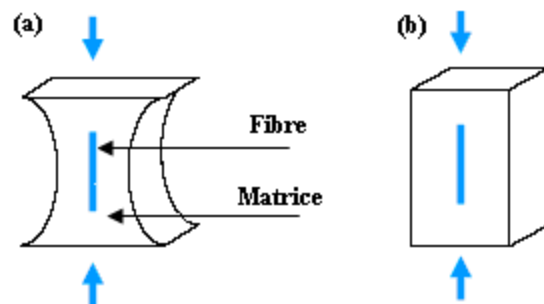


Figure. I. 14 : Essai de compression a) test de MC Garry b) test de broutman.

Cette méthode consiste à solliciter en compression des éprouvettes parallélépipédiques ou en forme d'haltères afin de déterminer la contrainte de compression σ_c pour laquelle un début de décohésion est détecté [Bro69]. Ce test sollicite à la fois les fibres et la matrice et interposer entre la surface du composite et les éléments de la machine de compression, une plaque métallique généralement en aluminium.

La décohésion aux interfaces est détectée soit au niveau de l'étranglement (Fig.I.14. a) [BC05] soit au niveau des extrémités de la fibre et se propage sur une longueur critique L_c à vitesse constante qui croit ensuite brusquement (Fig.I.14.b) et s'amorce pendant le chargement. Si les fibres sont plus rigides que la matrice, la déformation de cette dernière est plus grande pendant le déplacement imposé de la traverse. Les fibres débordent de la matrice et laissent des empreintes sur la plaque métallique supposée parfaitement plastique (Fig.I.15.) [Cha98]. La profondeur de ces empreintes correspond au déplacement maximal des fibres pendant le chargement du composite, leur déplacement résiduel est mesuré directement sur le composite.

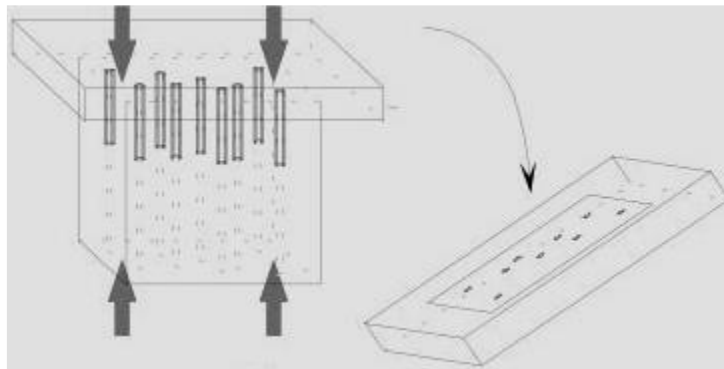


Figure. I. 15 : Schémas de technique expérimentale de mesure de l'effort et du déplacement de la fibre sous sollicitation mécanique de compression.

I.7. Conclusion

Ce travail bibliographique nous a permis d'avoir un aperçu global des principales techniques permettant d'étudier le comportement mécanique des composites à fibres végétales aux différents traitements chimiques. Nous avons accordé une attention particulière à la caractérisation de la zone interfaciale et à l'influence de la résistance fibre-matrice sur les

propriétés macroscopiques des composites. Ce travail nous a essentiellement permis de sélectionner les techniques expérimentales que nous avons utilisées pour étudier nos matériaux.

Les tests micromécaniques les plus pratiques pour étudier l'interface fibre/matrice dans les composites sont le test d'extraction " Pull-out" et les tests de fragmentation. Nous décrirons par la suite ces méthodes en détail.

Toutes ces méthodes de caractérisation peuvent être associées afin d'optimiser les résultats obtenus. Elles sont complémentaires, et même si elles fournissent parfois des informations similaires, les moyens employés diffèrent. La complexité des mécanismes d'adhésion nécessite cette diversité qui peut, à l'occasion, ne pas s'avérer totalement efficace.

II.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter la relation entre la structure et les propriétés des fibres végétales afin de mieux comprendre leur comportement dans les applications envisagées dans le domaine des matériaux composites.

Indépendamment des variations anatomiques propres à chaque espèce, les fibres végétales de sources botaniques multiples, partagent la cellulose comme composante commune [1]. La performance d'une fibre dans une application bien précise dépend de plusieurs facteurs : (i) sa composition chimique (source), (ii) ses propriétés de surface, (iii) ses dimensions et la présence ou l'absence de courbures et d'entortillements (traitement). Ces facteurs affectent la performance d'une fibre dans une application donnée [2].

II.2. Descriptif de la fibre végétale

Le monde végétal est une source inépuisable de matériaux naturels, qui peuvent concurrencer les matériaux d'origine fossile. Les fibres végétales naturelles sont des parois cellulaires ayant une structure fibrillaire, constituées essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine en plus de composés en faibles proportions à savoir les cires, les lipides, les matières minérales et les composés solubles dans l'eau [3]. Le pourcentage de ces différents constituants dépend énormément des organes, de l'âge et de l'espèce de la plante [4-6]. Cependant, la plupart des propriétés de la plante végétale sont régies par les trois composantes polymériques principales (cellulose, hémicellulose et lignine) [7]. Compte tenu de ces trois principaux constituants organiques, les fibres végétales sont donc collectivement dénommées fibres lignocellulosiques, matériels lignocellulosiques, ou simplement lignocellulose. La fibre lignocellulosique est parmi les matériaux naturels les plus étudiés en raison de ses caractéristiques remarquables sur les plans environnemental et économique. Cependant, son utilisation comme alternative aux composés pétroliers nécessite une connaissance approfondie de sa structure, de la composition très variable et les attributs résultants de différences entre les espèces, ainsi que la variation souvent considérable entre les individus d'une espèce et même au sein de plantes individuelles [1].

II.3. Classification des fibres végétales

La classification des fibres végétales est assez complexe. Selon la littérature, les fibres végétales peuvent être classées en trois catégories selon [8] :

- L'origine des fibres : de tige (kéraf, chanvre, jute, lin, ramie, etc.), de feuilles (Diss, Alfa, sisal, abaca, agave etc.), de fruits (noix de coco) ou de graines (coton, kapok, etc.). Fig.II.1

- La longueur des fibres : qui est fonction du procédé technologique utilisé pour son extraction. La plupart des fibres libériennes et les fibres issues de feuilles, considérées comme fibres longues, présentent des longueurs supérieures à 120-150mm. En revanche, les fibres ayant une longueur de fibres comprise entre 20 et 60mm, par exemple le coton, sont considérées comme étant des fibres courtes-discontinues.

- Les critères fonctionnels : (i) les fibres de faible rigidité, généralement issues de plantes annuelles pauvres en lignine (coton, chanvre, jute, lin), se caractérisent par un toucher doux ; (ii) les fibres plus grossières présentant une rigidité en torsion et en flexion plus importante, sont plus dures et se caractérisent par une teneur en lignine plus importante. Des exemples typiques sont le bois, le sisal et l'abaca.

Malgré ces justifications, les classifications de fibres restent quelque peu arbitraires bien que souvent sont assez utiles.

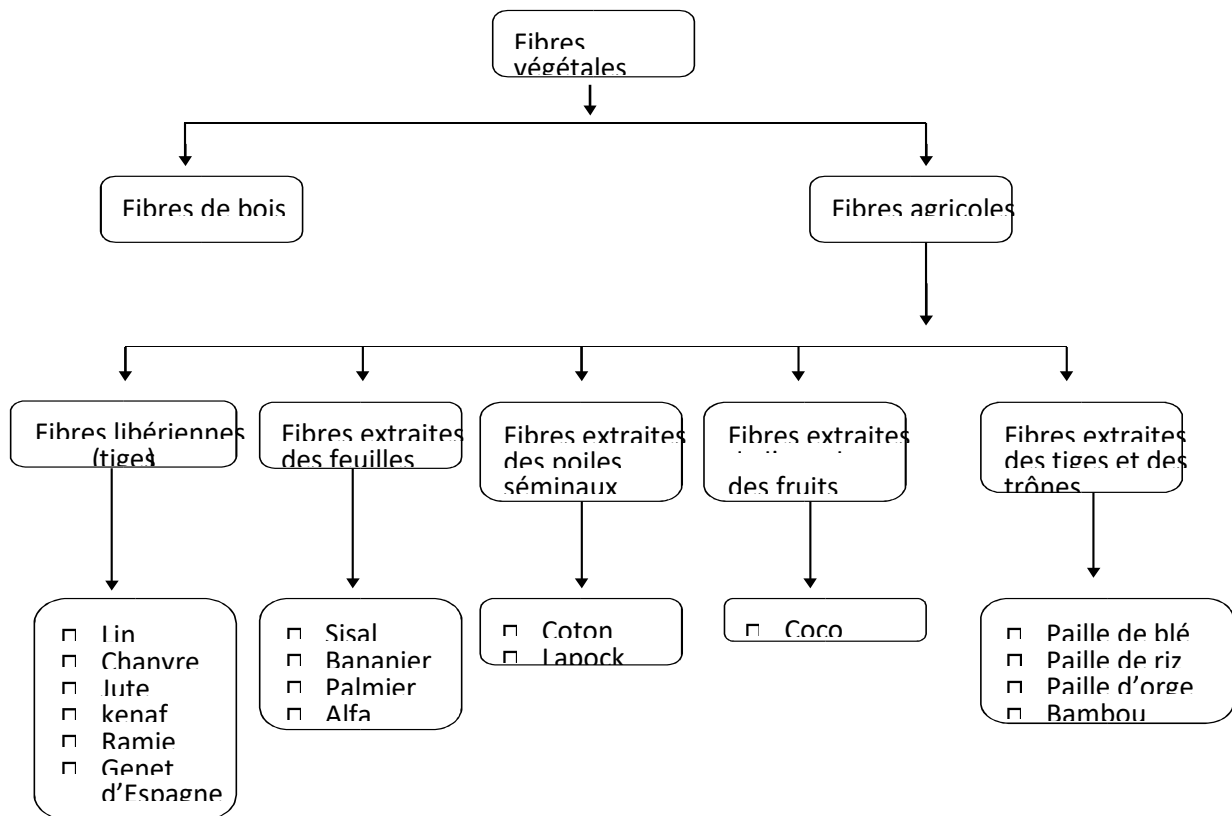


Figure. II. 1 : a) Classification des fibres végétales selon l'origine [Saha *et al.*, 2010]

Quelques plantes, origine des fibres utilisées comme renfort dans les matrices polymères

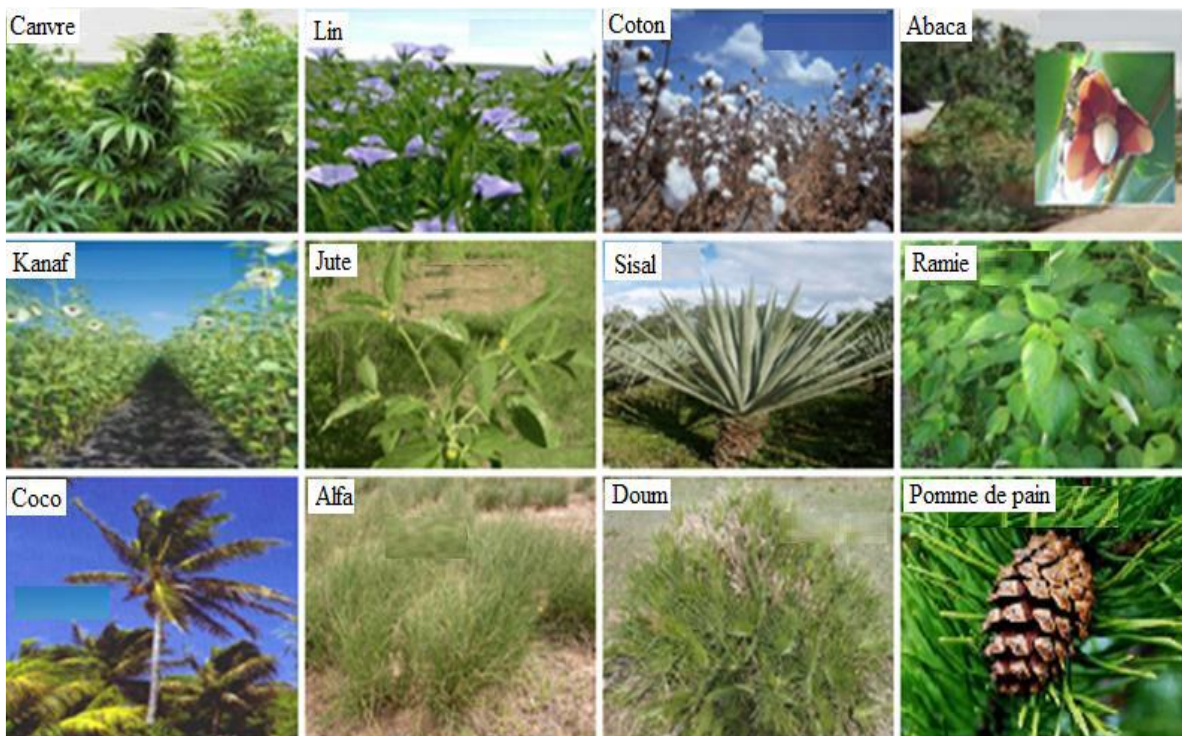


Figure. II. 1 : b) : Quelques plantes, origine des fibres utilisées comme renfort dans les matrices polymères.

II.4. Structure et composition chimique de la cellule végétale

La fibre végétale tire sa structure de l'architecture et la composition biochimique de sa paroi dont celle-ci est composée de trois couches superposées dans le sens radial, et elles sont parallèles à l'axe de la fibre. De l'extérieur à l'intérieur sont localisées : la lamelle moyenne, dont son rôle est de coller les cellules l'une avec l'autre pour former le faisceau fibrillaire ; suivi par la paroi primaire et en dernier la paroi secondaire. Cette dernière borde un lumen de diamètre variable suivant l'espèce végétale (Fig. II.2.).

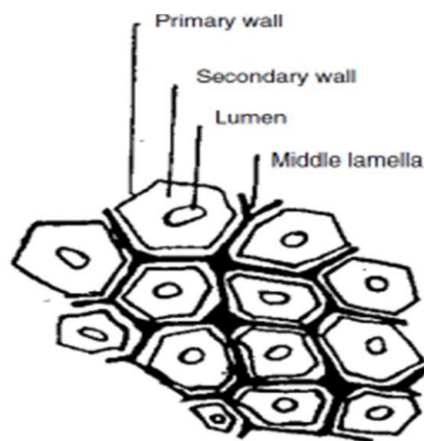


Figure. II. 2 : Structurel des cellules fibreuses [Amar et al., 2005].

Une fibre végétale est assimilable dans une première approche, à un matériau composite renforcé par des fibrilles de cellulose (Fig.II.3.) [17]. La matrice est principalement composée d'hémicellulose et de lignine. Les fibrilles de cellulose sont orientées en hélice suivant un angle nommé angle micro fibrillaire.

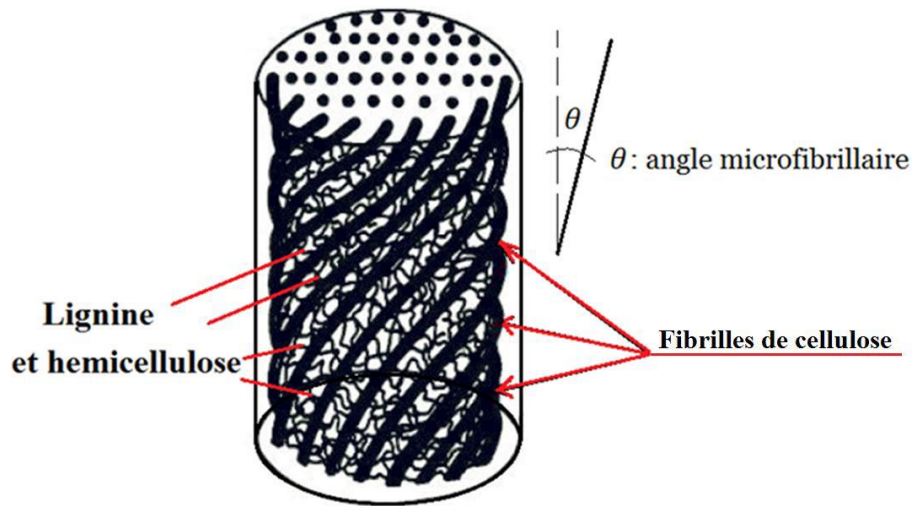


Figure. II. 3 : Schéma de la structure d'une fibre végétale [19].

Habituellement, dans un matériau composite, le taux de renfort et l'orientation des fibres conditionnent les caractéristiques élastiques et de résistance à la rupture. De même, dans une fibre végétale, les propriétés physiques des fibres naturelles sont principalement déterminées selon la composition chimique et physique, la structure, le pourcentage de cellulose, l'angle micro fibrillaire, la section et le degré de polymérisation [18]. Autrement dit, pour un pourcentage de cellulose donné, plus l'angle micro fibrillaire sera faible et plus la rigidité et la résistance de la fibre seront élevées ; plus l'angle micro fibrillaire sera important, plus l'allongement à la rupture sera important. Le tableau.1.1, présente, pour différentes fibres, le pourcentage de cellulose, l'angle micro fibrillaire, les dimensions des fibres et le rapport d'aspect L/d (longueur/diamètre). Le rapport L/d est un paramètre important pour permettre le transfert de contraintes entre les fibres et la matrice.

La plupart des fibres végétales sont composées de cellulose, hémicellulose, lignine, cires et certains composés solubles dans l'eau, où la cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont les principaux constituants [10].

II.4.1. Cellulose

Dès 1838, Anselme Payen établit que la composante principale de la plupart des fibres végétales se caractérise par une structure chimique unique nommée « cellulose ». La nature macromoléculaire de la cellulose a été démontrée vers les années 1930. Par la suite, il a été montré que la cellulose est un polymère de motifs glucidiques. La cellulose est composée d'unités de D-anhydroglucose reliées entre elles par des liaisons $\sim(I-4)$. Toutefois, le motif

répétitif de base de la cellulose est le dimère « cellobiose » qui comprend deux unités de glucose liées par la liaison β (1-4) [11]. Une structure typique de cellulose est représentée sur (Fig.II.4.).

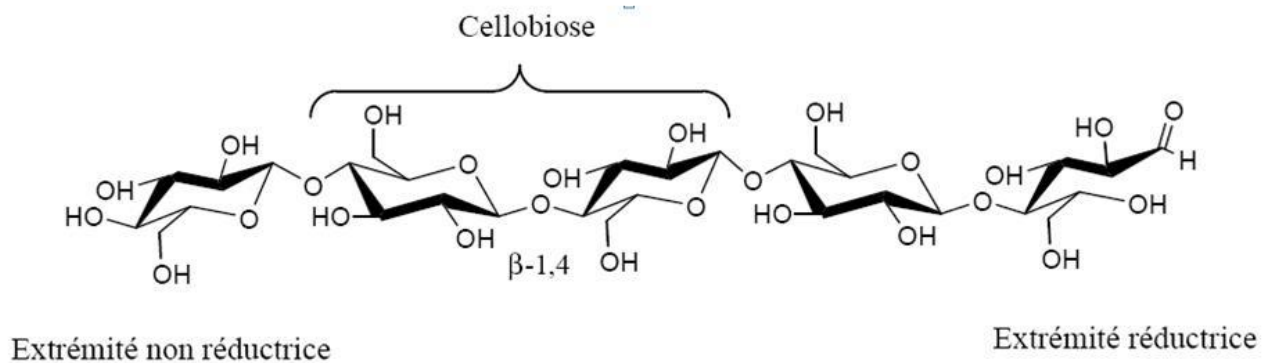


Figure. II. 4 : Schéma de molécules de cellulose, avec ses liaisons hydrogène [12].

La manière dont les unités de glucose sont liées dans le polymère linéaire détermine les propriétés de la cellulose [3]. La cellulose, qui se compose de milliers d'unités de glucose, peut s'empiler pour établir des formes cristallines avec des liaisons hydrogènes intramoléculaires fournissant un polymère stable avec une haute résistance à la traction. Les groupements hydroxyles et leur habilité à former des liaisons hydrogènes jouent un rôle majeur dans l'orientation du réseau cristallin et gouvernent les propriétés physiques de la cellulose [13]. En plus des régions ordonnées ou cristallines de la cellulose, il existe d'autres régions moins ordonnées, ou régions amorphes. Ces différences peuvent avoir une influence énorme sur les caractéristiques et les fonctionnalités de la fibre [3].

II.4.2. Hémicellulose

L'hémicellulose est considérée comme étant le glucide le plus abondant dans les parois cellulaires des plantes. Elle est composée d'une association de groupes de polysaccharides très hétérogènes, différant en structure et en composition en fonction de leurs origines. Des polysaccharides non cellulosiques tels que les glucanes $(C_6H_{12}O_6)_n$, les mannanes $(C_6H_{12}O_6)_n$, les galactanes $(C_6H_{12}O_6)_n$, les arabinanes $(C_5H_{10}O_5)_n$ et les xylanes $(C_5H_{10}O_5)_n$ représentent l'hémicellulose (Fig.II.5.) [3].

Les hémicelluloses, non linéaires, sont associées aux pectines, aux constituants aromatiques et à la cellulose dans les parois cellulaires des plantes [3]. Elles représentent la matrice support pour les microfibrilles de cellulose. Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose est très hydrophile, soluble en milieu alcalin, et facilement hydrolysable dans

les acides [23]. les chaines d'hémicellulose sont ramifiées et beaucoup moins longues (DP=50-300) par rapport à la cellulose [13].

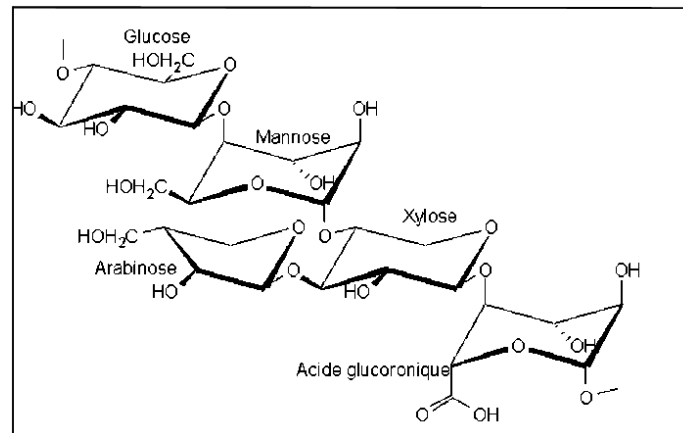


Figure. II. 5 : Exemple de Structure hémicellulose [26].

II.4.3. Lignine

La lignine est un copolymère tridimensionnel complexe constitué de composés aromatiques et aliphatiques à très haut poids moléculaire. Elle est constituée de trois unités différentes de type phénylopropane à savoir les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (Fig.II.6.) [3]. C'est un matériau amorphe et hydrophobe de nature. Sa chimie n'a pas encore été précisément établie, mais la plupart de ses groupes fonctionnels et les unités structurales de la macromolécule ont été identifiés. Elle est caractérisée par la forte teneur en carbone mais une faible teneur en hydrogène [13].

La lignine confère la résistance et la rigidité aux parois cellulaires en plus d'une protection contre les agents pathogènes microbiens. La teneur de la lignine dans les plantes est très variée étant donné qu'elle dépend souvent de la méthode d'analyse. Les lignines sont intimement associées à l'hémicellulose et la cellulose dans les parois cellulaires des plantes [3]. Elle joue le rôle d'agent incrusté dans la matrice cellulose/hémicellulose, pour cette raison, la lignine est souvent dénommée l'adhésif de la paroi cellulaire végétale [2].

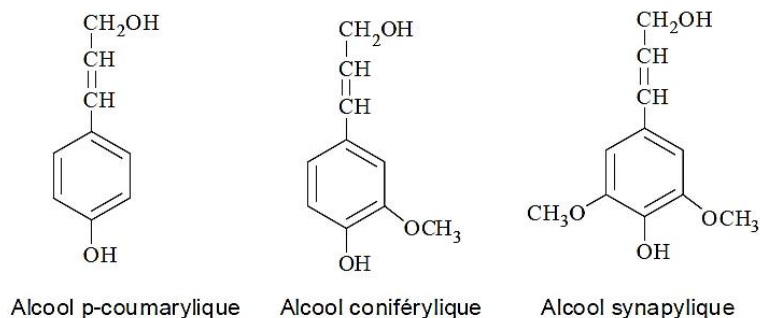


Figure. II. 6 : Les monomères de la lignine [5].

II.4.4. Extractibles

Ces matériaux sont considérés comme non structuraux, autrement dit, bien que présents au sein de la paroi cellulaire, ils ne forment pas la structure fondamentale de la paroi comme la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Néanmoins, ils ont un effet considérable sur les matériaux lignocellulosiques. Ces substances chimiques naturelles peuvent être enlevées ou extraites de la matière végétale à l'aide d'un traitement chimique relativement doux, étant donné qu'ils sont généralement solubles dans l'eau et/ou solvants organiques, d'où leur dénomination. La composition en extractibles varie en fonction de l'essence considérée et influe sur la couleur et l'odeur [1]. Le tableau II.1 présente la composition chimique de quelques fibres végétales.

Tableau II. 1 : Composition chimique (% massique) de quelques fibres végétales (15-251).

Fibres	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Cendres
Bambou	42.3-49.1	24.1-.27.7	23.8	1.3-2
Chanvre (<i>Cannabis sativa</i> L.)	70-78	17.9-22	3.7-5	2-5
Jute (<i>Corchorus capsularis</i>)	51-72	12-20.4	5-13	0.8
Halfa (<i>Stipa tenacissima</i>)	46.1- 47.6	22.1- 22.2	17.7- 22.3	3.1
Diss (<i>Ampelodesmos mauritanicus</i>)	44.1	27	16.8	3.9
Lin (<i>Linum usitatissimum</i>)	60-81	14-18.6	2-3	0.8-2
Cotton (<i>Gossypium</i> spp.)	82.7-92	2-5.7	0.5-1	0.5-2
Sisal	66-78	10-14	10-14	2
Kenaf (<i>Hibiscus cannabinus</i>)	43-57	21	15-19	2-5
Genet d'Espagne	44.5	18.5	16.3	4
Ramie (<i>Boehmeria nivea</i> Gaud)	53	13.1-15	0.6-1	-
Bagasse	40-46	24.5-29	12.5-20	1.5-2.4
Agave americana	68.4-71.7	15.7-22.2	4.9-6.1	-

II.5. Caractéristiques des fibres végétales

Les fibres végétales combinent plusieurs avantages qui sont les suivants :

Elles présentent un faible impact environnemental (moins énergivore que les fibres de verre et les fibres de carbone), par ailleurs, les composites à fibres naturelles utilisent, au cours de leur cycle de vie, 45% de moins d'énergie que les composites à fibre de verre, et conduisent à moins d'émissions atmosphériques [Joshi *et al.*, 2004].

Elles sont issues des parties renouvelables des plantes et elles marquent une grande disponibilité et faciles à extraire.

En comparaison avec la fibre de verre, des études ont montré que les fibres végétales présentent des solutions mécaniques intéressantes. Ces performances dépendent généralement de la plante et de l'organe d'où les fibres sont extraites [Charlet *et al.*, 2009].

Elles présentent aussi un faible coût : jusqu'à neuf fois moins chères que les fibres de verre et jusqu'à cinq cent fois moins chères que les fibres de carbone [Li, 2009].

En plus de leur faible coût, elles possèdent une faible densité, ce qui les a rendus très recherchées. Aussi, elles sont recyclables ; leur réintégration dans le cycle du carbone est assurée par des microorganismes pourvus d'un système enzymatique capables d'hydrolyser les polymères en unités digestibles.

En plus, elles sont non abrasives pour les équipements. Sur le cadre de santé, elles n'ont aucune toxicité, non-irritable à la peau moins et pas de risques pour la santé humaine [Li, 2009]. Les différentes propriétés exposées par les fibres végétales varient selon le type de plante, l'origine des fibres et les conditions de croissance. Les performances mécaniques des fibres naturelles dépendent de la teneur en cellulose dans la fibre, le degré de polymérisation de la cellulose et de l'angle de microfibrilles [Mukherjee *et al.*, 1986 ; Morlier *et al.*, 1991 ; Sanadi *et al.*, 2004 ; Djoudi *et al.*, 2009; Sena Neto *et al.*, 2013]. Sur l'échelle microscopique la structure, les dimensions des cellules, les défauts, et la composition chimique des fibres sont des facteurs jouant sur la variabilité des performances des fibres végétales et qui conditionnent l'ensemble des propriétés des fibres. En règle générale, la résistance à la traction et le module d'Young des fibres croît avec l'augmentation de la teneur en cellulose.

Tableau ii. 2 : Fibres naturelles comparées à la fibre de verre [Gonzalez, 1999]

Propriétés	Fibres naturelles	Fibres de verre
Densité	Faible	Deux fois plus que les fibres naturelles
Coût	Faible	Faible, mais plus élevée que les fibres naturelles
renouvellement	Oui	Non
recyclabilité	Oui	Oui
Consommation d'énergie	Faible	Elevée
Distribution	Large	Large
neutre en CO2	Oui	Non
Abrasion de machines	Non	Oui
Risque pour la santé lorsqu'il est inhalé	Non	Oui
Disposition	Biodégradable	Non-biodégradable

Les fibres végétales présentent aussi un certain nombre d'inconvénients qui découlent principalement du caractère naturel de ces fibres.

Par conséquent, L'absorption de l'eau et de l'humidité provoque un gonflement de la fibre ce qui entraîne la diminution des propriétés mécaniques physiques thermiques [Thwe *et al.*, 2002] et de la stabilité dimensionnelle des composites [Joffe, 2003] [Rout, 2001], ce caractère est un facteur déterminant de la durée de vie qui est relativement faible par rapport à des matériaux conçus pour des applications durables.

Elles sont également assez sensibles à certains facteurs environnementaux comme la température. En effet, Les constituant chimiques de la fibre végétale, à savoir, hémicellulose, la lignine, et les pectines sont thermiquement instables et tendent à se dégrader à des températures relativement basses (inférieures à 500°C) [Rachini, 2009].

Elles présentent aussi une forte variabilité des propriétés pour une même espèce en fonction de plusieurs facteurs comme le climat, la densité de semis, l'âge de la plante, etc. A titre d'exemple, la teneur en cellulose ; principale composante d'une fibre végétale dont la quantité influe sur les propriétés de la fibre, ce qui en résulte des matériaux avec une qualité variable.

Aussi, La masse volumique des fibres végétales est variables selon les variétés [Batra, 1985].

Un autre inconvénient très récurrent dans la conception des biocomposites, est l'incompatibilité entre les fibres naturelles hydrophiles et les matrices thermoplastiques hydrophobes. Cela conduit à des propriétés indésirables des composites. Il est donc nécessaire de modifier la surface des fibres en utilisant des modifications chimiques pour améliorer l'adhérence entre les fibres et la matrice [Malkapuram *et al.*, 2008].

Leur disponibilité dépend du rendement de la récolte, à savoir que dans l'industrie, ce facteur est déterminant dans la gestion du stock [Thwe *et al.*, 2002].

II.6. Méthodes d'extraction des fibres

Le processus d'extraction consiste à extraire des faisceaux de fibres de la plante récoltée. Selon la littérature, il existe quatre principales familles de procédés pour extraire les fibres végétales ; le procédé mécanique, le procédé chimique, le procédé biologique et le procédé physique. Le choix du procédé adéquat dépend du type et l'âge de la plante ainsi que de l'organe d'extraction. Dans certains cas le couplage de plusieurs procédés est requis.

II.6.1. Procédé mécanique

Ce procédé peut être effectué manuellement ou à l'aide d'une machine.

Manuellement : les fibres sont séparées par l'utilisation d'un couteau, et d'un peigne après d'être battus [Murali Mohan Rao et Mohana Rao, 2007].

Par machine : c'est par l'écrasement sous presse ou par laminage ou encore par combinaison des deux traitements, les fibres sont détachées les unes des autres. Ceci est répété plusieurs fois de suite jusqu'à ce que les fibres soient le plus possible séparées [Tokoro *et al.*, 2008].

II.6.2. Procédé chimique

Des solutions alcalines ou acides doux sont souvent utilisées pour le rouissage. L'introduction des enzymes accélère le processus de libération de la fibre. L'alcali le plus utilisé est la soude caustique. Les acides doux comme l'acide sulfurique et l'acide oxalique en combinaison avec un détergent sont aussi utilisés pour l'extraction des fibres. On note que la proportion des constituants de la solution de traitement détermine la qualité des fibres extraites.

II.6.3. Procédé biologique

C'est un procédé d'extraction traditionnel, naturel connue depuis des siècles. Plusieurs procédés biologiques sont utilisés tel que : Rouissage au champ, Rouissage en étang (à l'eau) et Rouissage enzymatique. Ces derniers se basent sur l'activité des bactéries de l'environnement pour dissoudre les extractibles, ce qui implique une durée d'extraction plus longue que les autres procédés d'extraction. Certaines bactéries, telles que *Bacillus* et *Clostridium*, utilisées

lors du rouissage à l'eau et certains champignons comme *Pusillus* et *Fusariuslaterium*, sont utilisées lors du rouissage à la rosée. Ces derniers se sont révélés très efficaces pour l'élimination des substances non cellulosiques des plantes et libérer la fibre [MUK72, HEN97].

II.6.4. Procédé physique

L'explosion à la pression par la vapeur [Sotton et Ferrari, 1991 ; Kessler *et al.*, 1998] est un moyen très efficace dans la séparation des fibres, des micro-explosions se produisent alors dans les cellules les plus fragiles. Ce cycle est répété une dizaine de fois (8-11 fois), ce qui en résulte c'est l'explosion des lamelles moyennes qui est une colle intercellulaire. En fin, la séparation des fibres sera achevée par un lavage à l'eau courante [Nguyen *et al.*, 2004 ; Tokoro *et al.*, 2008]. Il existe aussi, les procédés à base d'ultrasons, et d'autres à base de micro-ondes [Raveendran Nair *et al.*, 2013 ; Nair *et al.*, 2014].

II.7. Applications des fibres végétales.

Les fibres végétales n'ont jamais été aussi exploitées qu'aujourd'hui, alors qu'autrefois leur principal était le textile. Au début l'homme a utilisé certains organes végétaux sous forme de fibres permettant d'abord la fabrication de fils, ficelles et cordes (Fig.II.7. a, b, c), puis, grâce à des moyens technologiques de plus en plus sophistiqués (tissage à la main, tricotage, tissage à la machine), l'usage des fibres végétales s'est élargie à la fabrication des tissus ((Fig.II.7.d, e).





Figure. II. 7 : Les différents usages des fibres végétales dans le passé ; a) corde artisanale, b) couffins artisanaux, c) cordes, d) tapis artisanal, e) voiles de bateaux.

Leur utilisation est en croissance notamment dans les domaines de l'isolation où elles sont utilisées seules comme la ouate de cellulose ou la laine de chanvre. Ou encore comme composites, en association avec un matériau polymère. Dans ce cas, le premier but recherché est la propriété mécanique spécifique liée au renfort (les fibres).

Ce type d'utilisation se généralise dans l'automobile, puisque la consommation énergétique d'un véhicule est directement liée à sa masse. Pour cela, il est particulièrement intéressant de réduire la masse d'un véhicule afin de réduire les dégagements de polluants dans l'environnement et de diminuer le coût pour le consommateur.

En composites, la fibre végétale représente une alternative intéressante face aux fibres usuelles en raison de sa nature recyclable. Depuis l'Antiquité, l'homme a élaboré des matériaux composites par combinaison de matières de natures différentes dans le but d'obtenir des matériaux aux propriétés spécifiques. Les nouveaux matériaux composites à fibres sont apparus dans les années 1940, et ils ne cessent de se développer jusqu'à nos jours en raison de leurs propriétés.

Aujourd'hui en industrie, particulièrement dans le domaine automobile, ils ont remplacé la fibre de verre par des fibres végétales comme le lin, le chanvre, le sisal, le kénaf pour leur performance et impact environnemental. Ces principales applications sont les suivantes [20] : Garnissage des coffres ; Revêtement pour plancher ; Revêtement de garnissage pour plage arrière ; Habillage des sièges ; Garnitures ; Housses ; Tableaux de bord (injection de granulés). La firme Mercedes-Benz utilise des composites renforcés par des fibres de lin et de sisal pour les garnitures intérieures des portières de la Mercedes classe A. Les constructeurs français ;

Renault et Citroën présentent la tablette arrière de la Mégane et les panneaux de portes de l'habillage du coffre de la Xantia respectivement.

Aussi depuis une dizaine d'années, les industries occidentales montrent un intérêt croissant pour les fibres végétales pour des usages dans le bâtiment, l'isolation, la plasturgie, l'agroalimentaire et etc Fig. II.8.

Après la filière textile pour le lin et la papeterie pour le chanvre et l'alfa, les fibres végétales ne manquent pas d'atouts pour la fabrication de matériaux composites alliés aux polymères.



Figure. II. 8 : Fibres végétales pour isolation dans le bâtiment

II.8. Présentation des fibres d'*Inula Viscosa* :

II.8.1. Description botanique de la plante

L'*Inula Viscosa* est une plante herbacée vivace toute glanduleuse agréable, à odeur forte qui appartient à la famille des Astéracée. Elle est ligneuse à sa base, forte racine pivotante lignifiée pouvant atteindre 30 cm de long. Elle atteint de 50 à 120 cm de hauteur avec des tiges de 5-10 cm (Haoui et *al*, 2011) et présente des capitules à fleurs jaunes très nombreux au sommet de la tige qui fleurissent à la fin de l'été et au début de l'automne. Les feuilles sont entières ou dentées, aiguës [3] (Fig. II.9.).

Inula Viscosa a une aire de répartition très étendue. Elle est largement distribuée dans le bassin méditerranéen (**Quezel et Santa, 1963**), dans certains pays d'Europe (Espagne et France), dans des pays asiatiques (Chine, Japon Turquie), et en Afrique (Maroc, Égypte et Algérie).

Inula : viendrait du grec : Inéo qui signifié je purge (Allusion à une propriété thérapeutique de la plante (**Fauron et al., 1983**) et *Viscosa* : veut dire visqueuse (**Fournier, 1947**).

Elle est connue en Algérie sous le nom de magramen (Zeguerrou et *al*, 2013). C'est une plante qui est largement répandue dans le nord de l'Algérie. Elle se rencontre dans les lieux peu

propices à la végétation : bords de chemins, décombres, terrains abandonnés, jachères, garrigues. Elle affectionne les lieux fraîchement perturbés par les travaux ou le passage du feu, et pousse autant sur les terrains argileux un peu humide que sableux et apprécie les sols secs et calcaires (Cicarelli et Garbair, 2007).

Son histoire thérapeutique est très diversifiée et connue depuis longtemps par les guérisseurs [21]. Elle est considérée comme la reine des plantes médicinales. Les ancêtres l'ont utilisé pour soulager ou traiter les divers maux.

Inula Viscosa appelée aussi *Dittrichia Viscosa* rattachée au genre *Dittrichia*, car elle possède des poils glanduleux sur l'ovaire, ce qui la caractérise des autres espèces du genre *Inula* (Cicarelli et al. 2007).



Figure. II. 9 : La plante d'*Inula Viscosa*

II.8.2. De la plante à la fibre d'*Inula Viscosa*

Cette partie est tout d'abord dédiée à la description du processus de croissance d'une plante d'*Inula Viscosa*. Par la suite, les principales étapes pour l'obtention des fibres seront présentées.

II.8.2.1. Croissance de la plante

C'est une espèce spontanée, très répondeuse qui se développe après hibernation à partir du mois de mars à octobre. La plante se développe en 90 jours environ selon différents stades (voir Fig. II.10.) avec des vitesses de croissance bien spécifiques. La vitesse de croissance de

la plante est reliée directement au cumul des températures que la plante emmagasine durant son développement.

Fig. II.10. La croissance de la plante d'*Inula Viscosa*

II.8.2.2. Structure de la tige d'*Inula Viscosa*

La tige de cette plante peut atteindre 0,6 à 1,2 m de hauteur et 1 à 3 mm de diamètre. Les fibres d'*Inula Viscosa* sont issues de la tige des plantes, le terme « paille » désignant communément une à plusieurs tiges entières.

La Figure 11 ci-dessous présente une coupe transversale d'une tige d'*Inula Viscosa* encore verte prise par microscope optique. La coupe a été préalablement imbibée d'un mélange de colorants appelé carmin-vert d'iode afin de faire ressortir les zones lignifiées (en rouge) et celles principalement cellulosiques (en vert).

La coupe met en évidence les différents éléments qui la composent de l'intérieur vers l'extérieur [15], [16] :

- Lacune : âme creuse servant à la circulation des différents fluides tels que la sève, l'eau puisée dans le sol par les racines.
- Moelle/xylème : zone de soutien comprenant le bois qui constitue les anas (très riches en lignine) ;
- Phloème (Ph) : mince couche de croissance qui donne naissance aux tissus essentiels de la plante ;
- Faisceaux de fibres (FF) : présence de 20 à 40 faisceaux de fibres qui assurent la rigidité de la plante ;

- Écorce : composée (de l'intérieur vers l'extérieur) du parenchyme cortical (PC), de l'épiderme (E) et de la cuticule (C). L'écorce renforce les systèmes de respiration de la plante et la protège des agressions extérieures.

L'écorce, de faible épaisseur, joue pourtant un rôle très important dans le comportement de la fibre sur celui du composite tant à l'étape de mise en œuvre du composite que de sa durabilité. En effet, les compositions de ces différentes zones vont interagir avec l'environnement, notamment avec l'eau (composés hydrophiles) ou la température (composants sensibles à la chaleur).

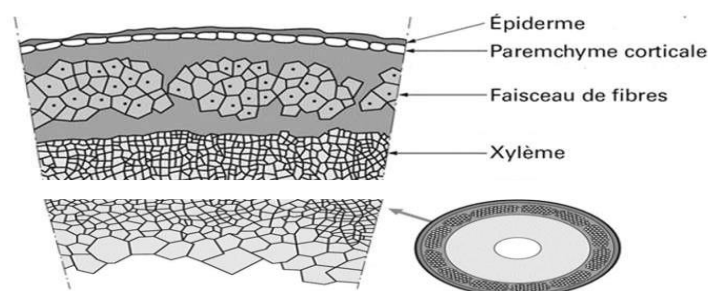


Figure. II. 10 : : Représentation schématique de la section d'une tige de lin (Baley, 2013a)

II.8.2.3. Le faisceau de fibres

Les faisceaux de fibres d'*Inula Viscosa* se situent en périphérie de la tige au voisinage du phloème (voir Figure 11). Ils ont pour rôle premier de conférer une bonne rigidité à la plante lorsqu'elle est soumise aux agressions environnantes telles les vents et les orages. Une tige comporte 30 à 40 faisceaux de fibres disposés longitudinalement et qui sont constitués de 10 à 40 fibres unitaires (voir Figure 11.c.) collées entre elles par un ciment pectique (riches en polysaccharides amorphes) déposé en fin de maturation essentiellement, que l'on nomme lamelle mitoyenne [17] – [20].

II.8.2.4. La fibre unitaire

La fibre unitaire se compose de couches concentriques appelées parois cellulaires (parois primaire P et secondaire S) et d'une cavité en son centre appelée lumen (voir Figure 11) [15], [21], [22]. Le lumen contribue à la circulation de l'eau au sein de la plante et sa taille est liée à la maturité [23].

La croissance des fibres se fait en deux temps :

Une croissance primaire apicale qui amène la fibre à sa longueur définitive ;

Une croissance secondaire qui augmente l'épaisseur de la fibre. La synthèse de cellulose est maximale au moment de la floraison.

La section de la fibre est généralement considérée, dans la littérature, comme circulaire et constante tout le long de la fibre. Cependant, la section réelle apparaît de forme polygonale, avec 5 à 7 côtés, et non-uniforme tout au long de la fibre (Figure 12) [8]. Cette approximation engendre une surestimation de la section et par conséquent une sous-estimation des propriétés mécaniques [7].

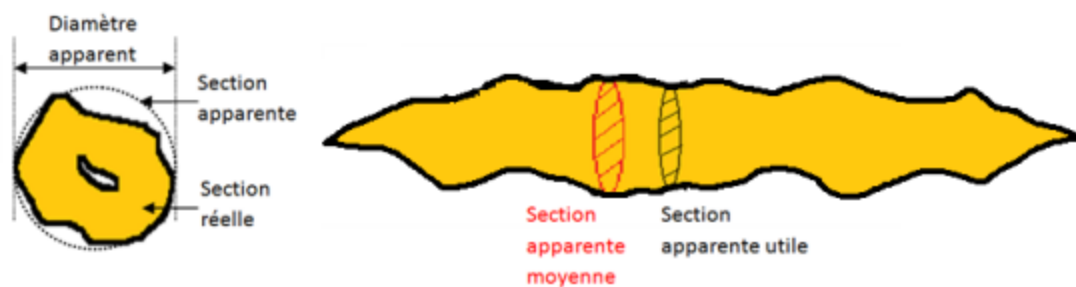


Figure. II. 11 : Définition des notions de diamètre et section apparents et réels ; schématisation du profil réel d'une fibre unitaire [7].

De plus, les fibres unitaires ne sont pas parallèles entre elles ; elles se chevauchent les unes par rapport aux autres afin d'optimiser la cohésion du faisceau. La configuration des fibres au sein du faisceau implique des concentrations de contraintes par compression et, par conséquent, une irrégularité dans la forme et la taille de la section (Fig. II.13.). On note également une variation de l'épaisseur de la paroi et/ou de la taille du lumen [7].

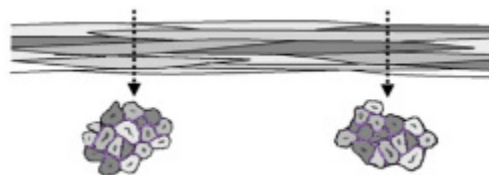


Figure. II. 12 : Arrangement des fibres unitaires au sein d'un faisceau de fibres [26].

II.8.3. Extraction des fibres d'Inula Viscosa

Dans notre présent travail, c'est la première fois que la plante *Inula Viscosa* est valorisée en tant que fibres et charges des matériaux composites. Après avoir récolter les tiges de cette plante dans la région de M'sila (Hodna) au cours du mois d'Avril, un travail préliminaire a été fait pour les préparer aux méthodes d'extraction. Dans un premier temps, les tiges ont été dépourvues de leurs feuilles, ensuite coupées leurs bords ou pointes pour diminuer le problème de variabilité des propriétés, puis lavées avec de l'eau pour éliminer la poussière et d'autres déchets. Cette opération permet de faciliter et d'augmenter l'efficacité des opérations d'extraction.

En se basant sur l'étude bibliographique présentée dans le paragraphe méthodes d'extraction des fibres, deux différents procédés d'extraction des fibres d'*Inula Viscosa* ont été étudiés : procédé biologique et chimique.

A cet effet, deux lots de tiges de la même plante d'*Inula Viscosa* ont fait l'objet de l'étude.

- Le premier lot (L1) c'est pour le rouissage biologique à l'eau fraîche: les échantillons ont été immergés dans un bain d'eau fraîche pendant 50 jours pour y subir la dégradation microbienne.
- Le deuxième lot (L2) c'est pour le rouissage chimique par le bicarbonate de sodium: les échantillons ont été immergés dans un bain de bicarbonate de sodium pendant 35 jours.

Les deux rouissages sont réalisés sur des lots d'environ 150 tiges d'*Inula Viscosa* orientées et de 80 cm de longueur (Figures 30 B, 31). La longueur des tiges est définie par la taille du bac de rouissage mais aussi par les capacités des filières textiles linières calibrées entre 80 et 100cm (Figure 30). Après cette durée, un défibrage manuel a été réalisé afin de séparer totalement les fibres soit courtes ou longues de la tige.

Les fibres obtenues par la suite sont lavées plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer tous les résidus et impuretés restants à la surface des fibres. Et à la fin, pour éliminer l'humidité de ces fibres, ces dernières sont séchées dans une étuve à une température de 70°C pendant 6 heures (Fig.14.). En séchant les fibres, et nous sommes également les placer sous l'expérimentation.

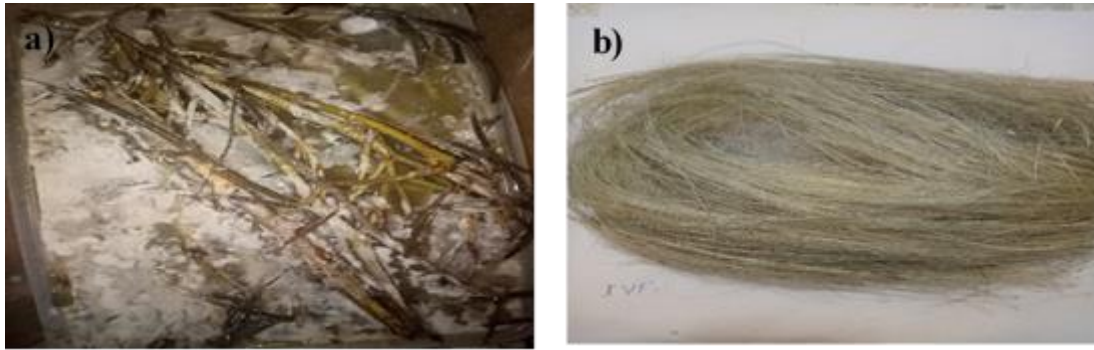


Figure. II. 13 : (a)Inula Viscosa under the retting process, and (b) extracted fibers.

II.9. Conclusion

Les fibres lignocellulosiques peuvent être obtenues à partir de différentes espèces végétales. Les proportions des différents constituants et leurs arrangements dans l'espace diffèrent d'une espèce à une autre. Ceci exige, au préalable, des études de surface et de microstructure avant usage de ces matériaux comme éléments de structure ou de renfort. Les fibres que nous avons étudiées, c'est la première fois qui font l'objet de caractérisation sur le plan de quelques propriétés.

Comparées aux autres méthodes d'extraction citées dans la littérature, les deux méthodes choisies pour l'extraction des fibres d'*Inula Viscosa* sont des techniques simples, pas chères et permettent de nous donner des fibres longues d'excellentes qualités.

Le chapitre suivant présentera une synthèse sur l'effet des différents procédés d'extraction, l'effet des traitements et de l'adhésion entre fibre/matrice.

Chapitre III L'état de l'art de l'effet des traitements chimiques sur l'interface fibres végétales/matrice

III.1. Introduction

Les modifications et les traitements des fibres végétales ont comme objective la diminution de l'absorption d'humidité, séparer les fibres et nettoyer leurs surfaces, améliorer leur adhésion avec une matrice polymérique et réduire des contraintes liées aux propriétés des fibres végétales. Leur stabilité thermique limitée et leur incompatibilité avec les matrices des polymères synthétiques constituent un défi majeur à leur introduction aux usages industriels [Mohanty *et al.*, 2002 ; Fei *et al.*, 2009].

Il a été démontré qu'un traitement approprié appliqué sur les fibres peut entraîner une compatibilité avec la matrice polymère, qui améliore la qualité des composites. Une bonne performance des matériaux composites exige une bonne dispersion et une bonne cohésion avec la matrice du polymère afin d'atteindre un transfert efficace de contraintes à l'intérieur de la structure. Pour ces raisons-là, plusieurs études ont été effectuées pour contourner ces contraintes en se basant sur des méthodes chimiques tels que l'acylation, l'éthérisation, le greffage par copolymérisation, le traitement alcalin, le traitement aux silanes, le permanganate et le traitement aux isocyanates dans le but d'améliorer la performance des composites. Ces traitements ont réussi à atteindre divers niveaux de succès dans l'amélioration de l'adhésion fibre-matrice des composites à base de fibres lignocellulosiques. Plusieurs travaux ont été réalisés dans ce cadre, on peut citer les suivants :

III.2. Traitement Alcalin

Boopathi *et al.* [37] ont étudié l'effet du traitement de la fibre de palmier. La fibre a été traitée par NaOH avec différentes concentrations : 5, 10 et 15% en poids. Les résultats ont montré que le traitement alcalin a augmenté la densité de la fibre. Ceci est dû à l'effet du traitement alcalin qui permet d'éliminer des constituants pariétaux tels que lignines, pectines, substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire de la fibre. Ceci permet un rapprochement des microfibrilles de cellulose conduisant à une meilleure compacité et une augmentation de la densité.

Joshy *et al.* [20] ont traité les fibres d'Isora par 1% d'une solution alcaline à 30°C pendant 4h pour les utiliser comme renfort dans une matrice polyester. Les propriétés mécaniques des composites formés sont meilleures avec les fibres traitées qu'avec les fibres

employées à l'état brut. Le traitement alcalin des fibres d'Isora donne naissance à un matériau composite avec des modules E' et E'' élevés. De plus, le taux en fibres traitées dans le composite peut atteindre 66% en volume pour seulement 45 % dans le cas des fibres non traitées [20].

Bledzki et al. [43] ont réalisés des traitements alcalins sur le chanvre. Un traitement de 40 minutes avec une concentration de 22% en poids de NaOH a conduit à une conversion de 70% de cellulose I en cellulose II. Les auteurs concluent que la mercerisation de fibres cellulosiques génèrait des changements au niveau de l'énergie de surface et de la topographie de surface. Plus la surface de la fibre est rugueuse, plus la mouillabilité de celle-ci serait améliorée causant ainsi une adhésion fibre-matrice plus élevée.

Bisanda [44] étudie la mouillabilité des fibres de sisal (approximativement le même % de cellulose que le lin avec un peu plus de lignine) à la résine époxy. Un traitement alcalin a été effectué sur les fibres pour des durées de 24 et 72 heures. Afin de caractériser la mouillabilité du sisal à l'époxy, il a mesuré la quantité d'eau absorbée par le composite pour différentes fractions volumiques de fibres après traitement (Figure 5.2).

Mangesh Teli, et al. [13] ont traité les fibres de Pandanus Odorifer (PO) avec des concentrations variées de (2 jusqu'à 20%) de NaOH à température ambiante pendant 1 h. les résultats ont montré une augmentation de la cristallinité à la suite de la dissolution et de l'élimination de l'hémicellulose amorphe. Une telle augmentation de cristallinité est également confirmée par diffraction des rayons X. La résistance à la traction des fibres traitées avec un alcali a augmenté et une augmentation maximale a été observée en cas de concentration d'alcali de 15%. Cependant, au-delà de cette concentration à 20% la résistance à la dé cristallisation a été diminuée ainsi que la stabilité thermique. Par conséquent, un traitement alcalin à 15% des fibres PO peut donner une augmentation maximale de la cristallinité et des propriétés de traction et pourrait donc offrir un renforcement maximal au matériau composite.

Taha et al. [18] ont traité les fibres de palmier dattier dans une solution de soude (2% à 5%) à 23°C pendant 2, 4, 6 et 24h pour l'incorporation dans des composites à base de polymères.

Cette modification a permis un lavage des impuretés de surface des fibres et d'une partie des hémicelluloses qui influe sur les propriétés d'absorption notamment celle de l'humidité. En effet, la réduction des hémicelluloses dans ces fibres réduit la capacité d'absorption d'eau dans la fibre [18].

Emanuel et al. [10] ont étudié l'effet du traitement par l'hydroxyde de sodium pendant 2 heures à la température ambiante sur les propriétés structurale (cristallinité) et physique (densité) de la fibre de sisal. Les résultats obtenus ont montré que la densité et le degré de cristallinité ont augmenté sous l'effet du traitement, due à la solubilisation des composants amorphes : lignine, les cires et les pectines dans l'hydroxyde de sodium. L'élimination des ciments pariétaux conduit à un meilleur arrangement des chaînes de la cellulose.

V. Fiore et al. [23] ont étudié l'effet du traitement alcalin sur les propriétés mécaniques des composites fibres kenaf / epoxy avec 6% de concentration de la solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à température ambiante pour deux périodes différentes (48 et 144 h). Ils ont trouvé que le traitement alcalin des fibres kenaf pendant 48 h a permis de nettoyer leur surface en éliminant chaque impureté, par conséquent il a augmenté les propriétés mécaniques des composites, grâce à l'amélioration de la compatibilité fibre-matrice. Alors qu'à 144 h de temps d'immersion, le traitement a eu un effet néfaste sur la surface des fibres et, par conséquent, sur leurs propriétés mécaniques.

Ikhlef [32] s'est intéressée à l'élaboration et la caractérisation des composites à base de polyéthylène renforcé par différents taux de farine de Genêt d'Espagne obtenue à partir des tiges de l'arbuste. La charge a été traitée avec une solution d'hydroxyde de sodium (1,25 N) à différents temps et à différentes températures.

Les résultats obtenus en infrarouge ont montré que la structure de farine de Genêt d'Espagne a changé après le processus de traitement. Le pic à 3400 cm^{-1} assigné à la vibration du groupe hydroxyle (-OH) et le pic à 1052 cm^{-1} caractéristique de la vibration du groupe (CO) de l'hémicellulose et de la lignine sont nettement réduits du fait de l'élimination partielle de l'hémicellulose et de la lignine. La bande d'absorption à 1644 cm^{-1} qui correspond à l'absorption d'eau, due au caractère hydrophilique de la farine de Genêt d'Espagne disparaît après le traitement. Un pic à 1248 cm^{-1} caractéristique de l'élongation des liaisons C-O-C du groupement d'éther de la lignine est observé mais disparaît également après le traitement.

SUGIMAN et al. [16] présentent les effets du traitement alcalin sur les propriétés de traction et de flexion des composites fibre de bambou / polyester insaturé modifié par polystyrène (MUP). Les fibres de bambou ont été traitées en utilisant une solution alcaline (NaOH) avec des concentrations de 4, 8 et 12% (en poids). La durée du traitement était de 0,5, 1 et 2 heures à la fois à température ambiante et à température élevée (50 ° C). Les traitements alcalins des fibres de bambou avaient été effectués pour améliorer l'interaction fibre-matrice des composites fibres de bambou / résine de polyester insaturé modifiée par polystyrène (MUP).

Une caractérisation des propriétés physiques ainsi que des propriétés de traction et de flexion des composites fibre de bambou / MUP avait également été réalisée, voici quelques résultats trouvés :

- La combinaison de l'analyse FTIR, du SEM et de la diffraction des rayons X peut indiquer l'élimination de l'hémicellulose, de la lignine et d'autres substances amorphes de la fibre de bambou.

- Sous traitement à température ambiante, les propriétés de traction et de flexion des composites fibres de bambou / MUP avaient tendance à augmenter avec l'augmentation de la concentration d'alcali, mais une concentration élevée (12%) et une durée de traitement plus longue (2 heures) avaient tendance à diminuer les propriétés de traction et de flexion. Pendant ce temps, sous un traitement à température élevée, les propriétés de traction et de flexion optimales ont été obtenues à une concentration d'alcali inférieure (4%) et une durée de traitement courte (0,5 heure). Par conséquent, un traitement à une faible concentration d'alcali sous une température élevée a été suggéré pour minimiser l'impact sur l'environnement et pour réduire le temps de production dans la fabrication des composites de fibres naturelles. L'utilisation des déchets de polystyrène expansible pour la fabrication de composites peut aider à surmonter les problèmes environnementaux.

Arrakhiz et al. (2012) : Ont étudiés les propriétés mécaniques et thermiques du composite polyéthylène basse densité (PEBD) renforcé par des fibres de doom avec des taux de (5% ,10%,15%,20% ,25% ,30%). Afin d'améliorer l'adhésion interfaciale le traitement alcalin a été utilisé.

Les résultats de l'analyse spectrale des fibres de doom traitées par NaOH ont révélé la disparition de la bande d'absorption à 1730 cm^{-1} , caractéristique des groupements de l'hémicellulose, la pectine et les cires présentes dans les fibres avant le traitement. Ils ont aussi observé l'apparition d'un pic à 1650 et 700 cm^{-1} pour les fibres de doom non traitées due à la présence de la lignine. Les résultats du traitement thermique ATG montrent une légère baisse de la température de dégradation avec l'augmentation du taux de fibre.

Pour l'analyse DSC l'enthalpie de fusion montre une légère augmentation seulement à 5 % de la teneur en fibres au de-là cette concentration une diminution significative a été enregistrée.

Une amélioration des propriétés mécaniques des composites a été obtenue, après l'addition des fibres de doom. En effet, une augmentation significative du module d'Young de 145% dans le composite chargé de 30% en fibre par rapport au PEBD pur a été obtenue, un gain de 135% du

module de flexion dans le composite chargé de 20% en fibre et un gain de 97% du module de torsion.

M. Rokbi et H. Osmani [42] ont traitée la fibre d'alfa avec des solutions de NaOH à différentes concentrations (1, 5 et 10%) et durant des périodes d'immersion de 0, 24 et 48h. En conséquence, ils ont montré que la concentration et la durée du traitement alcalin appliqué sur la fibre ont influencé énormément le comportement de leur composite polyester /Alfa. Ils ont trouvé que le meilleur traitement qui a donné une bonne adhérence et n'a pas endommagé les fibres était avec une concentration de 10% de NaOH pendant une durée de 24 h.

III.3. Traitement au Permanganate

Dhanalakshmi et al. (2014) : Ont étudiés la modification de la surface et la caractérisation spectrale de la fibre d'arec. Dans ce travail de recherche, les fibres d'arec ont été soumises à divers traitements chimiques tels que le traitement alcalin, le traitement au permanganate, benzylation, acrylation et acétylation. Les spectres de fibres d'arec non traitées ont été dominées par les pics à 3419,18 cm^{-1} et 1040-1060 cm^{-1} qui indique les vibrations d'étirement de la liaison O-H et C-O, respectivement, Les pics observés entre 1100-1600 cm^{-1} montre la présence d'hémicellulose dans la fibre. Le pic à 1377,86 cm^{-1} caractérise le groupement alcool de la cellulose.

Après les traitements au permanganate et le traitement alcalin, l'hydrolyse se produit et décompose la liaison ester ou éther, résultant en l'absence de pic 1727,65 cm^{-1} dans les deux traitements.

Les pics observés entre 1100-1600 cm^{-1} montre la présence d'hémicelluloses dans la fibre d'arec non traitée et l'intensité réduite de ces pics dans les deux traitements indique le léger retrait de l'hémicelluloses.

Les spectres IR des fibres d'arec benzoylée indique une absorption dans la gamme 1400-1600 cm^{-1} en raison d'étirement de la liaison C=C des cycles aromatiques dans la fibre traitée. Une absorption du groupe carbonyle dans l'intervalle de 1700 cm^{-1} confirme la liaison ester dans la fibre d'arec traitée avec le chlorure de benzoyle.

L'absence de pic à 3419,18 cm^{-1} dans les fibres d'arec acrylés et acétylés confirme l'estérification du groupes hydroxyle de la fibre. Le pic à 1650,84 cm^{-1} indique la présence d'alcènes et le pic à

1699,24 cm^{-1} confirme l'introduction du groupe ester dans la fibre traitée par acrylation.

Pour la fibre acétylée, un pic à 1728,73 cm^{-1} confirme l'introduction d'un groupe acétyle.

L'image MEB pour les différents traitements utilisés montre clairement que la surface de la fibre traitée est rugueuse cela est due à l'élimination de la plupart des hémicelluloses, la lignine et détruit la structure de la cellulose et réduit ainsi l'absorption d'humidité par conséquent une bonne adhérence avec la matrice.

Paul et coll. (2010) ont rapporté que, pendant la réaction d'oxydation, KMnO_4 attaque la surface de la fibre de banane et la rend physiquement plus rugueuse pour améliorer le verrouillage mécanique avec la matrice. Les propriétés de résistance à la flexion et de module ont été augmentées de 5% et 10% pour la fibre de banane traitée renforcée dans des composites de polypropylène.

Li et coll. (2004) ont appliqué une solution à 0,2% de KMnO_4 (dans 2% d'acétone) sur des fibres de lin prétraitées alcalines (2% de NaOH pendant une heure) et ont rapporté que les composites fibre-LLDPE et HDPE traités avaient une résistance à la traction plus élevée que les échantillons non traités.

Muhammad Arsyad 2019 a étudié la contrainte de traction et la contrainte de cisaillement interfaciale de la fibre de coco traitée à l'hydroxyde de sodium et au permanganate de potassium.

La plus grande contrainte de traction a été obtenue dans le traitement de l'hydroxyde de sodium avec une concentration de 20% qui est $289,94 \text{ N/mm}^2$, tandis que la contrainte de cisaillement interfaciale la plus élevée a été obtenue dans le traitement également sur l'hydroxyde de sodium avec une concentration de 20% soit $3,09 \text{ N/mm}^2$. Muhammad Arsyad a conclu que :

- a) La contrainte de traction de la fibre de coco est augmentée par le traitement à l'hydroxyde de sodium mais diminue dans le traitement au permanganate de potassium.
- b) Le traitement de l'hydroxyde de sodium et du permanganate de potassium augmente la compatibilité entre la fibre de coco et la matrice de polyester.

III.4. Traitement à l'acétylation

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

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

V. Tserki et al ont fait une étude dans laquelle deux méthodes de traitement (acétylation et propionylation) ont été appliquées sur des fibres de lin, de chanvre et du bois. La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été employées pour caractériser la cristallinité et la morphologie des fibres traitées et non traitées. Ils ont indiqué que la surface des fibres a été modifiée après traitement et cela apparaît dans la présence des liaisons ester sur la surface des fibres. Les résultats du MEB ont indiqué que les deux traitements ont provoqué l'élimination des substances cireuses. Il a été également montré que la cristallinité des fibres a diminué légèrement en raison de l'estérification.

L'effet d'estérification entre les groupements acétyles ou propionyles et les groupements hydroxyles de la fibre a été mis en évidence par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et par la spectroscopie de photoélectron des rayons X (XPS), alors que le taux de greffage a été évalué par titrage chimique [24].

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

La modification chimique de la fibre de canne à sucre a été réalisée par la réaction d'estérification par l'anhydride acétique et par mercerisage. L'effet des traitements chimiques sur les fibres est étudié par différents tests tels que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats trouvés sont les suivants :

-Augmentation du module d'Young des composites PP/cellulose et PP/cellulignin par rapport au PP vierge, cette augmentation est plus remarquable pour un taux de renfort égale à 20% et cela est dû à l'augmentation de la rigidité de ces composites.

-Réduction du module d'Young des composites après acétylation des fibres.

-La résistance à la flexion des composites est plus élevée que celle du PP. Cette propriété a été diminuée par le traitement chimique [47].

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

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

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

Rowell & Young (1997) ont étudié le traitement à l'anhydride acétique sur différents types de fibres naturelles pour analyser les effets de la teneur en humidité à l'équilibre. Ils ont signalé des propriétés améliorées de résistance à l'humidité des fibres traitées. Cela était dû à l'élimination de l'hémicellulose et des constituants de la lignine de la fibre traitée.

Mishra et coll. (2003) ont utilisé un traitement à l'anhydride acétique (avec de l'acide acétique glacial et de l'acide sulfurique) sur une fibre de sisal prétraitée alcali (solution de NaOH à 5% et 10% pendant une heure à 30 ° C) et ont rapporté des composites finaux.

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

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

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

-La teneur en humidité et le gonflement des composites ont été réduits avec l'augmentation du gain de poids des fibres après acétylation.

-L'augmentation des défauts d'épaisseur et la réduction du module d'élasticité sont liées à l'augmentation du degré d'acétylation.

-Les défauts d'épaisseur augmentent avec l'augmentation du gain de poids des fibres.

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

Olaru et al. quant à eux utilisent de l'anhydride acétique sans solvant [66]. Le traitement consiste à immerger la fibre dans l'anhydride acétique et d'y ajouter une quantité catalytique d'acide sulfurique tout en agitant légèrement. Ils obtiennent un temps optimal de traitement de 24 heures, mais tout de même de bons résultats avec un traitement de 6 heures.

De plus, sans sécher complètement la fibre, une certaine partie de l'anhydride sera hydrolysée en acide acétique à cause de l'humidité présente, causant ainsi un gonflement de la fibre de cellulose tel qu'expliqué par Zafeiropoulosa et al. [61]. L'aspect intéressant de ce traitement est qu'il est complètement vert, ses rejets n'étant pas néfastes pour l'environnement. Le seul rejet de ce traitement est l'anhydride acétique pouvant aisément être transformé en acide acétique.

Bledzki et coll. (2008) ont étudié différentes concentrations de traitement à l'acétylène sur la fibre de lin et ont rapporté des propriétés thermiques 50% plus élevées. De plus, 18% de composites de polypropylène de fibres de lin acétylées ont montré des propriétés de traction et de flexion supérieures de 25% par rapport aux composites de fibres non traitées.

Traitement à l'anhydride maléique

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

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

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

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

Mohanty et al (2004) ont utilisé de la fibre de jute (30% de charge de fibre, 6 mm sur la longueur de fibre) traitée avec une concentration de 0,5% de l'anhydride maléique (AM) dans le toluène pendant 5 minutes et renforcée dans une matrice de polypropylène (PP). Le composite a montré des résistances à la flexion environ 72% plus élevées que les composites en fibres non traitées. La tendance à l'absorption d'eau par le composite de fibres traitées a également été réduite.

Des études similaires ont été réalisées par Mohanty et al. (2004) qui ont rapporté que 1% de composite fibre de sisal-PP traité au AM présentaient respectivement des résistances à la traction, à la flexion et aux chocs environ 50%, 30% et 58% plus élevées.

Liu, F.P., et al (1995) Ont observé une amélioration de la résistance au cisaillement interfaciale des composites coton/polystyrène et fibres de bois/polystyrène grâce à l'amélioration de la mouillabilité des fibres acétylées au polystyrène fondu. Cette augmentation a été attribuée à l'élimination de la lignine et des extractibles ainsi qu'une légère augmentation de la teneur en cellulose et hémicelluloses acétylés.

Khalil et al. [144] ont étudié la variation du pouvoir renforçant des fibres du palmier et du coco acétylé en fonction de la nature de la matrice polymérique. Les résultats ont montré que les composites à matrice polystyrène présentent le plus haut degré d'amélioration de la résistance au cisaillement interfaciale, suivi de l'époxy et du polyester. Ce comportement a été lié à l'amélioration de la mouillabilité des fibres acétylées à la matrice polystyrène. Et ce en raison de la forte modification de la topologie des fibres qui favorise l'accrochage mécanique ainsi que l'adhésion par interdiffusion entre les fibres et la matrice.

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

III.5. Traitement à l'anhydride maléique

Seki (2009) a étudié l'effet des traitements d'alcali (NaOH à 5% pendant 2 heures) et de silane (siloxane oligomère à 1% avec une solution d'alcool à 96% pendant une heure) sur les propriétés de flexion des composites jute-époxy et jute-polyester. Pour les composites jute-époxy, les traitements silane sur alcali ont montré des propriétés de résistance et de module environ 12% et 7% plus élevées que le traitement alcalin seul. Des traitements similaires ont rapporté une amélioration d'environ 20% et 8% pour les composites jute-polyester.

Sever et coll. (2010) ont appliqué différentes concentrations (0,1%, 0,3% et 0,5%) de traitements au silane (γ -méthacryloxy-propyl-triméthoxy-silane) sur des composites de polyester de tissus de jute. Les propriétés de traction, de flexion et de cisaillement interlaminaire ont été étudiées et comparées aux échantillons non traités. Les résultats pour l'échantillon traité au silane à 0,3% ont montré une amélioration d'environ 40%, 30% et 55% respectivement de la

résistance à la traction, à la flexion et au cisaillement interlaminaire. Les composites de fibres traitées au silane ont fourni de meilleures résistances à la traction que les composites de fibres traitées aux alcalis (Valadez-Gonzalez, et al. 1999).

Cantero et al. [50] dans leurs travaux, ont utilisé du vinyltriméthoxysilane (VTMO) afin d'améliorer la mouillabilité de la fibre de lin pour utilisation dans un composite à matrice de polypropylène. Ils ont traité la fibre avec une solution de VTMO 2,5% en masse pendant 1hr en ayant préalablement acidifié cette dernière pendant 10 minutes avec une solution aqueuse d'un pH de 3,5.

Par la méthode de Wilhelmy pour trouver les angles de contact de différents liquides, ils ont calculé la composante polaire des fibres traitées (Figure 5.4) et ont observé que le traitement au VTMO la diminuait grandement. Comme le polypropylène est un composant non-polaire, il était important pour eux d'avoir une polarité similaire pour maximiser la mouillabilité par le fait même l'adhésion fibre/matrice.

Bera et al. [53], avec le même traitement au VTMO, ont démontré que ce dernier augmentait considérablement les propriétés mécaniques du composite. Des essais de déchaussement de fibres (communément appelé essai « pull-out ») ont montré que l'adhésion fibre-matrice après traitement était améliorée.

Alix, S., et al. [54], ont aussi trouvé des résultats similaires avec le γ -méthacryloxypropyl triméthoxy silane (MAPS)]. Un traitement de 24 heures au MAPS dans un mélange éthanol/eau en proportion 20/80 en volume a conduit à une réduction considérable de la polarité de la cellulose. Un traitement au MAPS améliorerait aussi certaines propriétés mécaniques de la fibre de lin tout en créant une barrière à l'humidité du fait que les silanes, une fois greffés à la cellulose, pouvaient se lier entre eux.

Nekkaa [16] a étudié l'effet du traitement de la fibre Genêt d'Espagne (GE) par le N [3-(-Triméthoxysilyl) propyl] ethylènediamine (Z-6020) et par l'acide stéarique sur le comportement des composites PP/GE à différents taux de fibres. Les résultats ont montré que les traitements par le Z-6020 ou par l'acide stéarique améliorent les propriétés mécaniques des composites PP/GE. Cette amélioration est liée directement à la création des liaisons entre les agents de couplage et la matrice.

III.6. Traitement au peroxyde

Joseph, Thomas et Pavithran (1996) ont étudié la concentration optimale de traitements au peroxyde de benzoyle (6%) et au peroxyde de dicumyle (4%) sur des fibres de sisal prétraitées aux alcalis et ont rapporté une stabilité thermique plus élevée que les

composites de fibres non traitées. Les composites de polyéthylène renforcés de fibres de sisal courtes ont rapporté une résistance à la traction améliorée. Un traitement similaire a été réalisé sur des fibres de lin renforcées dans des composites de polyéthylène basse densité par **Wang et al. (2007)**. Le résultat rapporté était une résistance à la traction et une résistance à l'humidité de 6% et 33% respectivement.

Yu-Tao Zheng et al (2007) : ont fait une étude sur la modification chimique de la surface de la fibre de bagasse (FB) par l'acide benzoïque et les propriétés mécaniques de leurs composites avec le PVC. Les composites ont été préparés en mélangeant du PVC, FB, acide benzoïque et d'autres additifs dans un mélangeur à deux cylindres suivi d'une compression. Les résultats expérimentaux ont indiqué que le rapport PVC/FB, la teneur de l'acide benzoïque et le traitement thermique ont un effet significatif sur les propriétés mécaniques des composites.

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

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

Sapieha, Allard et Zang (1990) ont rapporté un prétraitement des fibres par le peroxyde de benzoyle (ou dicumyle) et ont montré des propriétés mécaniques plus élevées des composites. Le mécanisme de traitement au peroxyde implique un prétraitement alcalin sur la fibre puis enduit de peroxyde de benzoyle ou de peroxyde de dicumyle (concentration d'environ 6%) dans une solution d'acétone pendant 30 minutes. La décomposition complète du peroxyde peut être obtenue en chauffant la solution à une température plus élevée (Kalaprasad, et al. 2004; Li, Tabil & Panigrahi 2007).

Li, Panigrahi & Tabil (2009) ont étudié les effets du traitement au chlorite de sodium (chlorite de sodium: eau = 1:25 (en poids), à 70 ° C pendant 24 heures) sur fibre de sisal prétraitée par (NaOH à 5% pendant une heure). Ils ont trouvé une résistance à la traction plus élevée et un taux d'absorption d'humidité plus faible. Des résultats similaires ont été rapportés par **Misra et al. (2002)** sur les composites de polyester renforcés de fibres de sisal.

George et Verpoest (1999) ont utilisé un isocyanate avec un solvant diméthylformamide (DMF) pour traiter la fibre de lin. Le solvant DMF a un point d'ébullition plus élevé et une meilleure solubilité avec les isocyanates et la fibre. De ce fait, la stabilité thermique de la fibre a été augmentée. Comparé au composite de fibres non traitées, le composite de fibres traitées (lin-époxy) résultant présentait une résistance à la traction et des propriétés de module de 13% et 18% plus élevées respectivement.

III.7. Conclusion

L'utilisation de fibres naturelles comme renfort dans les composites polymères suscite beaucoup d'intérêt en raison de ses propriétés mécaniques potentielles, de ses avantages de traitement et de ses avantages environnementaux. Cependant, la nature hydrophile des fibres diminue la compatibilité avec la matrice ce qui se traduit par de mauvaises propriétés mécaniques des composites. Le traitement chimique est un paramètre de traitement essentiel pour réduire le caractère hydrophile des fibres et améliorer ainsi l'adhérence avec la matrice. Les prétraitements de la fibre modifient sa structure et sa morphologie de surface. Les groupes hydroxyle hydrophiles sont éliminés de la fibre par l'action de différents produits chimiques. Des améliorations significatives des propriétés mécaniques des composites sont rapportées en utilisant différents procédés de traitement chimique sur la fibre de renforcement.

Dans cette étude, la fibre d'*Inula Viscosa* est choisie comme renfort en raison de son abondance dans notre pays. Les traitements alcalins, permanganate et acétylation largement utilisés sont choisis pour modifier la structure des fibres. La plupart des matrices therm durcissables disponibles dans le commerce sont utilisées pour préparer des composites. L'effet des traitements sur la surface et la structure de la fibre est étudié par l'analyse des propriétés thermiques, chimiques, physiques et mécaniques. La force de liaison d'interface entre les fibres traitées et la matrice d'époxy et polyester est examinée par l'analyse des propriétés mécaniques de leurs composites.

Chapitre IV Matériels et Méthodes de caractérisation

IV. 1. MÉTHODOLOGIE DE L'ÉTUDE

La réussite de l'utilisation des fibres naturelles en tant que renforcement nécessite un prétraitement pour obtenir les propriétés physiques, thermiques et mécaniques souhaitées des composites. Une bonne compréhension du comportement des fibres et des composites et de leurs mécanismes de défaillance est nécessaire avant que ce matériau puisse être mis en œuvre dans des applications d'ingénierie. Dans ce chapitre, la préparation des matériaux et les détails expérimentaux sont présentés, spécialement la caractérisation des fibres, leurs analyses physique, chimique, thermique et l'analyse des propriétés mécaniques des composites.

Les méthodes expérimentales décrites dans ce chapitre sont : (1) les procédés d'extraction des tiges de la plante d'*Inula Viscosa* pour l'obtention des fibres; (2) les traitements chimiques sur la fibre d'*Inula Viscosa* qui modifient sa structure, sa morphologie et la qualité de la liaison *Inula Viscosa*/polymère époxy; (3) les méthodes expérimentales pour analyser les propriétés des fibres ; (4) les processus de fabrication qui combinent les fibres traitées chimiquement avec la matrice d'Epoxy pour produire des composites modèles; (5) les tests mécaniques sur les composites *Inula Viscosa*/Epoxy pour analyser les effets du traitement des fibres sur les propriétés des composites ; (6) la contrainte de cisaillement interfaciale qui est déterminée par des essais de déchaussement de microgouttes d'époxy sur fibres unitaires d'*Inula Viscosa*.

IV. 2. Présentation des matériaux et produits utilisés

IV.2.1. Les fibres végétales

Les fibres naturelles utilisées dans notre étude pour renforcer les composites sont des fibres de la plante d'*Inula Viscosa* qui ont été étudié pour la première fois. Elles ont été extraites à partir de l'écorce des tiges par les deux différentes méthodes d'extraction adoptées : biologique et chimique.

L'extraction biologique s'est basée sur le rouissage à l'eau fraîche ; et l'extraction chimique s'est basés sur le rouissage au bicarbonate de sodium. Les deux méthodes choisies ont été déjà expliquées en détail dans le chapitre II.

IV.2.2. Matrice polymérique

Matrice thermodurcissable choisie : la résine époxy et son durcisseur correspondant fournis par Adtech Plastic Systems (Oklaoma City OK), commercialisés respectivement sous le nom de Marine 820 epoxy laminating resin et Marine 824 hardener.

IV.2.3. Les produits chimiques

-L'hydroxyde de sodium :

Produit chimique fourni par Biochem-Chemopharma

Formule chimique : NaOH

Masse molaire : $M = 40 \text{ g/mol}$ Pureté 99%.

Etat et couleur : solide de formes variables, blanc

Masse volumique : 2.13 g/cm^3

Permanganate de potassium

Masse molaire : $158,034 \text{ g/mol}$

Formule : KMnO_4

Masse volumique : $2,7 \text{ g/cm}^3$

Etat et couleur : cristaux violet foncé

Point de fusion : $240 \text{ }^\circ\text{C}$

-L'anhydride acétique :

Produit chimique fourni par Biochem-Chemopharma

Formule chimique : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$

Masse molaire : $M = 60.04 \text{ g/mol}$

Masse volumique (à 20°C) : $1.0480 \text{ à } 1.051$

Acide sulfurique

Formule brute H_2SO_4

Masse molaire = 98.078 g/mol

T° fusion 100% : 10.31°C

T° ébullition : 337°C

Miscibilité : Miscible avec l'eau et l'alcool (réaction exothermique)

Masse volumique = 1.83 g/cm^3

-Le Méthanol :

Produit chimique fourni par Biochem-Chemopharma

Formule chimique : CH_3OH

Masse molaire : $M = 32,0419 \pm 0,0014 \text{ g/mol}$

T° fusion : -98 °C

T° ébullition : 65 °C

Miscibilité : miscible dans l'eau et dans l'acétone en toute proportion

Masse volumique (à 20°C) : $0,791 \text{ g/cm}^3$

IV.3. Techniques et méthodes de caractérisation des fibres lignocellulosiques modifiées

IV.3. 1. Modification chimique appliquée aux fibres

La modification chimique des fibres d'Inula Viscosa a été réalisée dans trois environnements chimiques choisis, et cela pour modifier la surface des fibres et améliorer les interactions interfaciales entre elles et la résine de matrice.

Toutes nos fibres ont été étuvées dans une étuve à 70° C pour éliminer l'humidité absorbée avant le traitement de surface et toutes les fibres traitées ont été stockées dans des sacs en plastique scellés avant utilisation.

IV.3. 1.1. Traitement alcalin par NaOH

Les fibres obtenues d'Inula Viscosa ont été émergées dans une solution alcaline de NaOH avec une concentration de 3% pendant 3 heures à une température ambiante, Cette opération est suivie d'un rinçage à l'eau distillée. L'élimination et la neutralisation de la soude caustique est assurée par une solution aqueuse à 2% d'acide sulfurique pendant 2 min à la température ambiante, ensuite la fibre est rincée plusieurs fois par de l'eau distillée. Enfin la fibre a été séchée à l'air libre. (Fig. IV.1.).

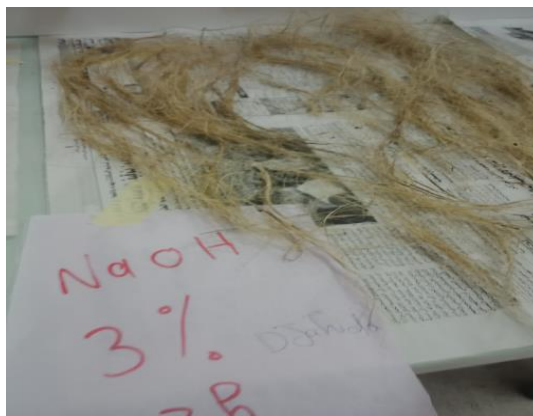


Figure. IV. 1 : . Fibres d'Inula Viscosa traitées par 3% de NaOH

IV.3. 1.2. Traitement au permanganate

Le permanganate de potassium (KMnO_4) a été sélectionné comme oxydant pour traiter la surface des fibres. Les fibres d'Inula Viscosa ont été immergées dans une solution de 3% de permanganate pendant 3 min après un prétraitement de NaOH de 3% pendant 3 h. Après ça, les fibres ont été soigneusement lavées à l'eau courante puis l'eau distillée jusqu'à ce qu'elles atteignent un pH neutre (07). (Fig. IV.2.).



Figure. IV. 2 : Fibres d'Inula Viscosa traitées par le permanganate de potassium

IV.3. 1.2. Traitement à l'acétylation

L'acétylation des fibres par l'anhydride acétique a été menée en masse et sous l'action catalytique de l'acide sulfurique. Le rapport réactif/catalyseur utilisé dans la présente étude a été proposé par Olaru et al. [1].

L'anhydride acétique (5 ml) a été mélangé manuellement avec l'acide sulfurique (10 ul) dans un bécher à large diamètre. Après avoir ajouté 1 g de fibre au milieu réactionnel, le bécher a été couvert par un film en aluminium pour minimiser l'hydrolyse de l'anhydride acétique sous l'effet de l'humidité environnante (Fig. IV.3.). L'acétylation a été menée à température ambiante, sans agitation, pendant 3 h. A la fin de la réaction, les fibres ont subi une série de lavages avec de l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre. Après lavage, les fibres modifiées ont été séchées à température ambiante. Il est à noter que les fibres n'ont pas été séchées à l'étuve pour conserver leur résistance mécanique [2, 3].



Figure. IV. 3 : Les fibres d'IV traitées par l'anhydride acétique

IV.3. 2. Broyage

Pour faire les différentes caractérisations des fibres d'Inula Viscosa traitées et non traitée tel que : la spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (**FTIR**), la thermogravimétrie (**ATG/DTG**) et la diffraction des rayons X (**DRX**), les fibres doivent se présenter sous forme de poudre. Donc pour préparer la poudre d'IVFs ont doit suivre les étapes suivantes :

- Découpage des fibres en petits morceaux.
- Séchage à l'étuve à une température de 60°C pendant 15 minutes pour réduire leur taux d'humidité.

□ Broyage mécanique en utilisant un broyeur de marque FRITSCH (PULVERISETTE 6 classic line) made in Allemagne (Fig. IV.4.a.) avec une vitesse de rotation : 200 tour/min, nombre de tour : 5 et temps de chaque tour : 10 min.

□ Et à la fin le tamisage pour obtenir la poudre de nos échantillons (Fig. IV.4.c.).

Cette opération a été répétée pour chaque type de fibres ; traitées et non traitée.

Principe :

Les broyeurs planétaires permettent le broyage de l'échantillon grâce à des chocs à grande vitesse qui lui sont soumis via des billes dans un bol de broyage en rotation (Fig. IV.4.b.). Les broyeurs planétaires premiums line FRITSCH atteint des vitesses de rotation jusqu'à 1100 tours/min. Leurs avantages : des temps de broyage courts et des finesses de broyage très élevées allant jusqu'à la plage nanométrique. Les broyeurs planétaires classique line sont largement polyvalents et traitent des échantillons secs ou humides, de dureté moyenne ou élevée, de nature cassante ou fibreuse.



Figure. IV. 4 : Broyage Des fibres : a) Broyeur planétaire b) les billes du broyeur c) la poudre des fibres broyées.

IV.4. Méthodes de caractérisation physico-chimique et structurale des fibres lignocellulosiques d'*Inula Viscosa*

IV.4. 1. La caractérisation morphologique

L'analyse morphologique des fibres est d'une utilité majeure puisque les caractéristiques morphologiques des fibres affectent fortement les propriétés finales des matériaux fibreux. Pour cette raison, une étude approfondie de ces caractéristiques a été menée à l'échelle macro et microscopique.

Analyse à l'échelle microscopique

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse largement utilisée pour étudier les caractéristiques microstructurales des matériaux à une échelle nano à micrométrique. La large utilisation de la MEB découle de la possibilité d'obtenir des images topographiques en trois dimensions analogues à des surfaces de matériaux dans une plage de grossissement entre 10 à 10,000X avec une résolution de l'ordre de 1 à 5 nm.

L'aspect tridimensionnel des images est dû à la grande profondeur du champ du microscope électronique à balayage, ainsi que l'effet du relief de l'ombre du contraste des électrons secondaires et rétrodiffusés [18,19].

Dans ce travail, la microscopie électronique à balayage a été utilisée pour évaluer l'effet des traitements chimiques à l'hydroxyde de sodium, au permanganate de potassium et à l'acétylation sur la morphologie des fibres lignocellulosiques. Les clichés MEB ont été obtenus en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) modèle HITACHI S-3400N (Fig.IV.5.). L'instrument SEM a été mis en place à un courant d'émission de 58 A. La distance de travail a été fixée à 6,2 mm et la tension d'accélération à 5,0 kV. Les spécimens ont été recouverts d'une fine couche d'or pour éviter les charges électriques pendant l'examen.

Analyse à l'échelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, la morphologie des fibres est caractérisée par des grandeurs dont les principales sont la longueur de la fibre et le diamètre. La Figure 11.2 montre la forme des fibres présentant les dimensions. La mesure de ces grandeurs a été réalisée selon la norme B.4P de



Figure. IV. 5 : . MEB

IV.4. 2. Caractérisation spectroscopique des rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

L'EDX fait appel à une méthode analytique pour l'analyse des éléments d'un échantillon attaché à des images SEM.

Cette approche permet de détecter des éléments de l'ensemble d'éléments du tableau périodique à l'exception de H, He, et Li. Par conséquent, l'hydrogène ne peut pas être observé par cette technique qui représente les principaux constituants de la fibre naturelle.

IV.4. 3. Caractérisation Spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une rapide et puissante technique, largement utilisée en chimie organique. Elle révèle les changements que subissent les groupements fonctionnels et identifier les liaisons moléculaires spécifiques présents dans la structure chimique des macromolécules sous l'influence de vibrations [5]. C'est une technique parfaitement adéquate à l'étude du changement de la structure chimique des fibres lignocellulosiques après traitement.

Dans ce présent travail, les spectres d'absorption dans l'infrarouge moyen des fibres brutes et traitées à l'hydroxyde de sodium, au permanganate de potassium et à l'acétylation ont été obtenus par un spectrophotomètre de type SHIMADZU81001, Japon (Fig.IV.6.). Les

échantillons ont été analysés en mode réflexion diffuse entre 500 et 4000 cm^{-1} . Lors de la préparation de l'échantillon pour ce test, les fibres ont été hachées et ont été broyées sous forme de poudre.



Figure. IV. 6 : FTIR

IV.4. 4. caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Le degré de cristallinité et la taille cristalline des fibres cellulosiques d'*Inula Viscosa* (IVFs) ont été testés en utilisant un test de diffraction des rayons X [1]. Le test XRD est un test non destructif et rapide. Les tests ont été réalisés pour la fibre brute non traitée, et pour les fibres traitées à l'hydroxyde de sodium avec une concentration de 3 %, au permanganate de potassium permanganate 3 % et à l'acétylation. Dans ce test, le cuivre a été utilisé comme matériau d'anode avec un rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ monochromatique avec une longueur d'onde de 0,154 nm et un courant de 30 mA et une tension de 30 kV. Le mode de balayage continu, plage de 2θ variant de 5° à 60° avec un pas de $0,02^\circ$ à 25°C (Fig.IV.7.). La technique empirique de Segal et l'équation de Scherer ont été utilisées pour déterminer le degré de cristallinité et la taille de cristallites en examinant les changements dans les spectres après divers traitements des fibres comme indiqué dans les équations (1) et (2).

$$I_C (\%) = (I_c - I_{am}) / I_c \dots\dots\dots\text{Eq (IV.1)}$$

Où, I_c représente l'intensité maximale du pic de phase cristalline et I_{am} représente l'intensité de la phase amorphe dans la cellulose présente dans la fibre [26].

$$CS = K / \beta \cos \theta \dots\dots\dots \text{Eq (IV.2)}$$

Où $K = 0,89$ est la constante de Scherer, β est la pleine largeur du pic à mi-hauteur, λ est la longueur d'onde du rayonnement et θ est l'angle de Bragg correspondant [27].

IV.4. 5. La caractérisation thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie (TGA) est l'une des techniques expérimentales couramment utilisées pour étudier la stabilité thermique des polymères des parois cellulaires des fibres végétales.

La TGA permet la mesure de la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte de masse lorsque le matériau se décompose et suit le processus de dégradation [8].

Le principe de mesure consiste à chauffer l'échantillon soit à une vitesse de chauffe constante (mesure dynamique), soit à une température constante (mesure isotherme), ou peut également être soumis à des programmes de température spécifiques.

Les résultats d'une mesure TGA sont affichés généralement sous forme de courbe dans laquelle le pourcentage massique varie en fonction de la température ou du temps. Les résultats peuvent être également présentés sous forme de variation de la dérivée première de la courbe TGA en fonction de la température ou du temps. Cette dérivée nous renseigne sur la vitesse à laquelle le changement de masse se produit et elle est connue sous le nom de la thermogravimétrie différentielle ou la courbe DTG. Le changement de masse se produit lorsque l'échantillon perd de la matière ou réagit avec l'atmosphère environnante [15-17]. Différents phénomènes peuvent causer une perte ou même un gain de poids d'un échantillon, comme exemple :

- * La décomposition par oxydation des substances organiques dans l'air ou l'oxygène.
- * La décomposition thermique dans une atmosphère inerte, avec formation de produits gazeux.
- * L'évaporation des constituants volatils : séchage, désorption et adsorption de gaz ...

Les données thermogravimétriques de nos fibres lignocellulosiques Inula Viscosa traitées et non traitées ont été obtenues en mode dynamique par un le modèle de machine GA (TGA Q 500 TA Instrument, USA) (Fig.IV.8.). Les échantillons ont été mesurés à une température allant de 30 C° à 600 C°.

IV.4. 6. Mesure de la densité

La densité des fibres d'Inula Viscosa (IVFs) non traitées et traitées a été calculée par un pycnomètre pour solides d'un volume de 50 ml, avec un liquide d'immersion connu sous le nom du méthanol (la masse volumique = 0.791 g/cm³ à 21 °c) et une balance électronique (**Figure. IV.8**). Le pycnomètre à liquide était basé sur une mesure directe du volume de l'échantillon. La précision de la balance électronique de marque Sartorius (1/1000) a été vérifiée à 0,00001 g avant la mesure du poids de la fibre. L'échantillon de IVFs a été découpé à la longueur de 1 à 5 mm pour convenir à l'ouverture du pycnomètre [28]. Il a été placé dans l'étuve à 60 °C jusqu'à ce que la teneur en humidité soit réduite à moins de 5 % avant le test. [29]. Les densités de IVFs brutes et traitées (ρ_{IVFs}) ont été calculées à l'aide de l'équation suivante (3) [28]

$$\rho_{IVF} = \frac{m_2 - m_1}{(m_3 - m_1)(m_4 - m_2)} \rho_M \dots\dots\dots \text{Eq (IV.3)}$$

Où, ρ_{IVFs} est la densité des FIV (g/cm³),

ρ_M Est la densité du méthanol (g/cm³),

m_1 est la masse du pycnomètre vide (g),

m_2 est la masse du pycnomètre avec fibres (g),

m_3 est la masse du pycnomètre avec du méthanol (g),

Et m_4 est la masse du pycnomètre avec des fibres et du méthanol (g).



Figure. IV. 7 : Balance électronique : masse de (pycnomètre + Méthanol).

Trois pesés de masses sont réalisées pour chaque échantillon et cela pour minimiser les erreurs possibles.

IV.4. 7. Mesure de diamètre

Le test de diamètre a été réalisé sur une seule fibre à température ambiante. La mesure précise du diamètre des fibres naturelles est très difficile à réaliser car l'épaisseur des fibres naturelles n'est pas uniforme et leur forme est irrégulière. [22]. Le faisceau unique de fibres naturelles est composé d'une grande quantité de fibres élémentaires accompagnées d'une matrice de lignine et d'hémicelluloses. Par conséquent, la section transversale d'un seul faisceau de fibres n'est pas circulaire. Cependant, la section transversale a été supposée circulaire dans le calcul des propriétés de traction, bien qu'elle soit irrégulière le long de la fibre [23]. À l'aide d'un microscope optique Olympus, BX51 (Japon) avec un grossissement de 5X, les diamètres des faisceaux de fibres d'*Inula Viscosa* (IVFs) traitées et non traitées ont été mesurés (Fig. IV.9.).

Trois répétitions ont été mesurées à trois endroits pour chaque fibre d'IV non traitée et traitée en plaçant la fibre sur une plaque de verre et scotcher son extrémité pour obtenir une image claire [30].

Fig. IV.9. Le diamètre des fibres d'IV

IV.4.8. Essai mécanique

IV.4.8.1. Essai de traction

Le principe de l'essai consiste à étirer une éprouvette le long de son axe principal à une vitesse constante à la température ambiante jusqu'à sa rupture. La charge supportée par l'éprouvette et son allongement sont mesurés pendant l'essai [7].

Les essais de traction sur les différentes fibres d'*Inula Viscosa* étudiées (traitées et non traitées) sont menés sur une machine de traction universelle **ZWICK /ROELL (Fig.IV.10.)**. Elle est équipée d'une cellule de charge de 2.5 KN. Les essais ont été effectués à la vitesse de 1 mm/min à la température ambiante pour des longueurs jauges de 30 mm. Le pilotage, l'acquisition et le traitement des données sont faits par le logiciel **TEST EXPERT**. La **Figure (IV.11.)** présente la fixation des éprouvettes.

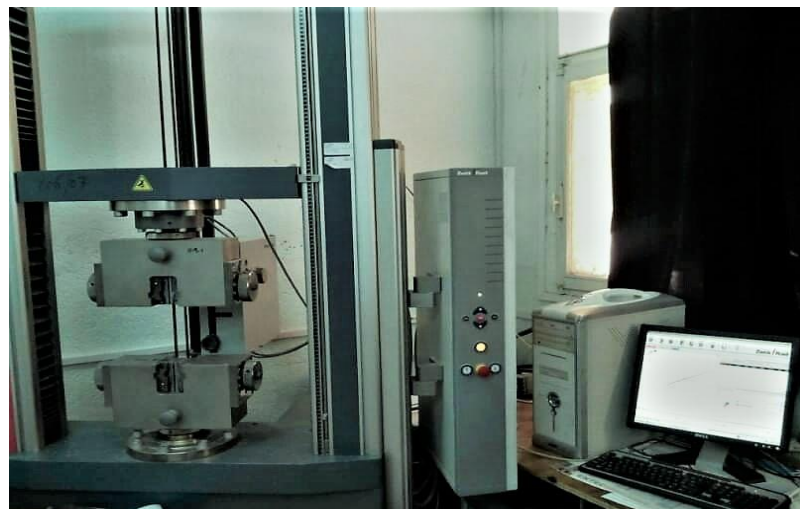


Figure. IV. 8 : Machine de traction

IV.4.8.2. Préparation des éprouvettes de traction

On a constaté que les fibres glissent ou s'écrasent au niveau des mors de fixation. Pour remédier à ces problèmes nous avons confectionné des échantillons sur des feuilles en carton perforées (**Figure. IV.11.**). Vu la dispersion des résultats, chaque nuance nécessite la préparation au moins 25 éprouvettes.

Avant les tests, une attention particulière a été accordée à la préparation des échantillons pour éviter la contamination des fibres.

Les étapes de préparation sont :

- Les fibres ont été examinées pour éliminer celles présentant des fissures et des cassures partielles par analyseur d'images.
- Des cadres en papier cartonné ont été préalablement coupés pour servir comme support sur lesquels les fibres ont été ensuite collées à l'aide de la colle.
- Un microscope optique a été utilisé par la suite pour mesurer les diamètres des fibres.

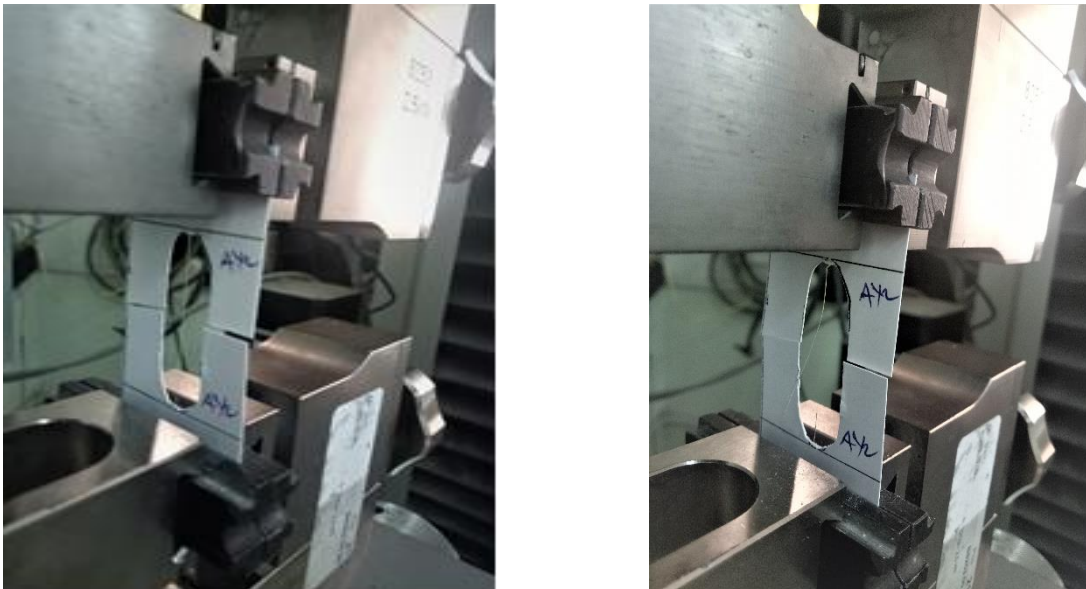


Figure. IV. 9 : éprouvette de traction, (a) avant (b) après l'essai.de traction.

IV.4.8.3. Essai de traction sur les fibres mono-filamentaires

Les propriétés mécaniques des fibres sont des facteurs importants dans les propriétés finales d'un matériau composite. Généralement, elles sont déterminées à partir de l'essai de traction sur fibres mono filamentaires.

Notre objectif est la caractérisation des fibres d'Inula Viscosa avant et après l'application de différents traitements pour voir leur effet sur le comportement mécanique. Elle a été menée en utilisant l'essai de traction sur fibre mono filamentaire selon la norme ASTM D30393.

Les propriétés mécaniques déterminées de l'essai de traction sont : (module d'élasticité E , contrainte à la rupture σ_r , déformation à la rupture ε_r . Elles sont évaluées à partir des courbes contrainte-déformation.

Le module d'élasticité s'exprime comme suit :

$$E = \sigma / \varepsilon \text{ (N/m}^2\text{)}. \dots\dots\dots \text{Eq (IV.4)}$$

E : Module d'élasticité ;

σ : Contrainte (N/m²)

ε : Allongement.

La contrainte à la rupture est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_r = F/S_0 \text{ (N/m}^2\text{)} \dots\dots\dots \text{Eq (IV.5)}$$

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

S_0 : Section initiale (m²)

L'allongement à la rupture est indiqué en pourcentage sous la forme suivante :

$$\varepsilon_r = \Delta l/l_0 = (l - l_0)/l_0 \dots\dots\dots \text{Eq (IV.6)}$$

$\Delta l = l - l_0$: Déformation à la rupture ;

l_0 : Longueur initiale de l'éprouvette ;

l : Longueur finale de l'éprouvette.

Les valeurs mesurées directement lors de l'essai de traction sont la force F et l'allongement ΔL , plutôt que les contraintes et la déformation.

On parle de diagrammes rationnels quand on détermine les contraintes et les déformations vraies. Ils sont obtenus en divisant la force ou l'allongement par la section, respectivement la longueur instantanée. Ici nous nous contentons du premier type de diagramme qui est d'ailleurs le diagramme d'usage commun. La **Figure. IV.12.** illustre l'allure que peuvent avoir les courbes de traction de différents matériaux. [40].

Figure III.8. Montage utilisé pour les essais de traction sur fibre mono-filamentaire

IV.4.9. Essai micromécanique

Les propriétés mécaniques des composites renforcés de fibres naturelles dépendent de la stabilité de la région interfaciale. La caractérisation de l'interface est donc d'une grande importance.

Toutes les techniques micromécaniques évaluent la force de liaison entre la fibre et la matrice. L'essai de déchaussement est considéré comme une bonne méthode pour évaluer la charge de cisaillement interfaciale. La méthode mesurera directement la résistance au cisaillement interfaciale entre la fibre et la matrice, indépendamment de leurs propriétés. La résistance au cisaillement interfaciale est un élément critique qui contrôle les propriétés mécaniques et la résistance au cisaillement interlaminaire des matériaux composites. [7]

IV.4.9.1. Déchaussement des microgouttes

Pour étudier l'adhésion interfaciale entre les fibres unitaires d'*Inula Viscosa* et la matrice un test de liaison par micro-gouttelettes a été réalisé. C'est une technique qui a été développée par Miller *et al.* [110].

La procédure implique le dépôt de petites quantités de résine époxy sur la surface de la fibre sous forme de microgouttelettes discrètes. Les gouttelettes donnent autour de la fibre la forme d'un ellipsoïde et elles la conservent après durcissement. Les dimensions géométriques des microgouttelettes et le diamètre des fibres sont mesurés à l'aide d'un microscope optique (Fig IV.13.) La longueur incorporée est fixée par le diamètre de la microgouttelette le long de l'axe de la fibre, qui dépend de la quantité de résine déposée sur la fibre.

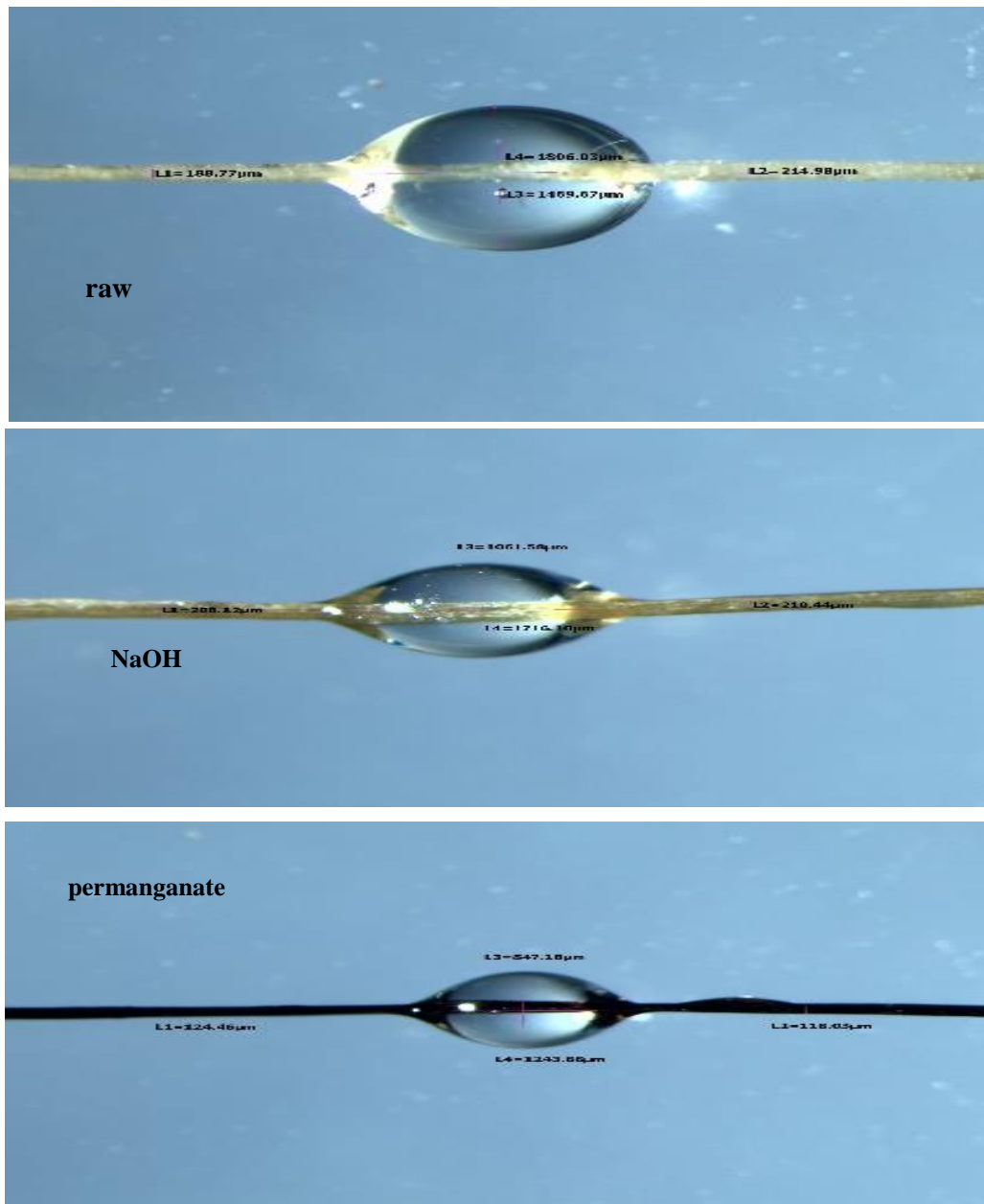


Figure. IV. 10 : la microgoutte des différentes fibres traitées

La valeur de la résistance au cisaillement interfacial (IFFS) peut être déterminée à partir de l'équation (Équation III.32) :

$$\tau = F_d / \pi dl \dots\dots\dots \text{Eq (IV.6)}$$

Avec F_d : la force maximale de déchaussement.

d :le diamètre de la fibre.

l : la longueur enchâssée.

Des gouttelettes symétriques sont sélectionnées pour les tests. L'échantillon de gouttelette / fibre attaché à une extrémité à une machine de traction universelle (**INSTRON UTM**), équipée d'une cellule de charge de 5 KN. La longueur libre de fibre est aussi courte que possible. Une vitesse de tête transversale typique est d'environ 0,5 mm / min. Une caméra du type canon, a été montée près de la machine de traction afin de vérifier le positionnement des arêtes en acier pendant l'essai de déchaussement. Ce montage permet aussi de vérifier pendant l'essai que la microgoutte est effectivement retenue par les arêtes et qu'aucun phénomène de glissement ne se produit. La combinaison de l'observation visuelle au caméra ainsi que de l'étude des courbes force/déplacement permet d'être certain que les valeurs présentées correspondent effectivement au déchaussement. La force de cisaillement à l'interface est ensuite transférée à la fibre à travers la liaison interfaciale fibre – matrice et est enregistrée par la cellule de pesée. L'arrachement se produit lorsque la force de cisaillement dépasse la force de liaison interfaciale. Le système de test de microgoutte est illustré à la Figure (IV.14.). [7]

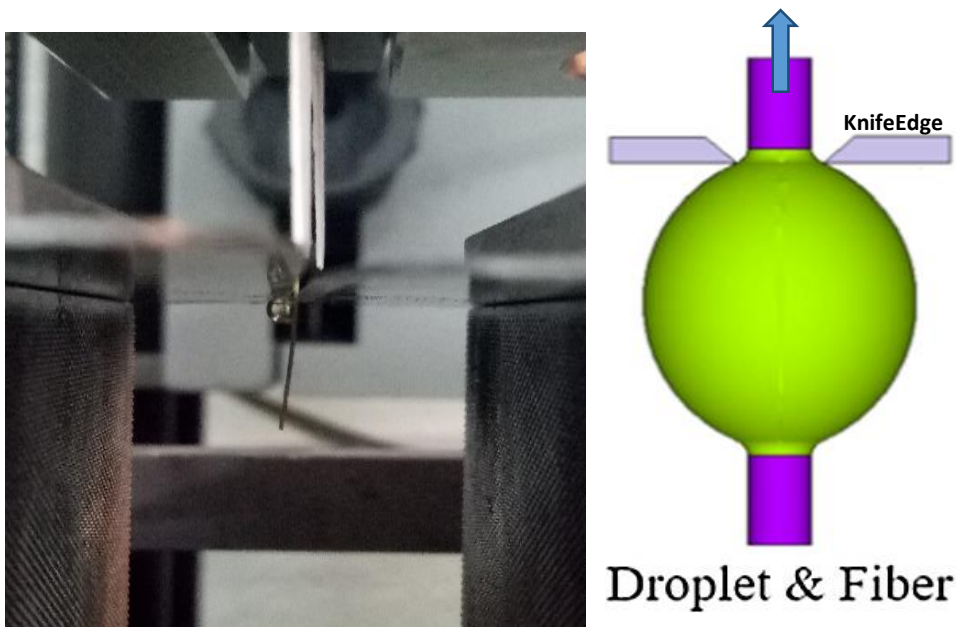


Figure. IV. 11 : Le système de test de microgoutte

Chapitre V Résultats et discussions

V.1. Introduction

L'évaluation de la qualité des fibres passe essentiellement par l'étape de caractérisation. Les propriétés des fibres des tiges d'*Inula Viscosa* sont déterminées par les propriétés physiques, mécaniques et chimiques des constituants et leurs interfaces.

Dans le présent travail, en premier lieu, nous nous sommes intéressées à l'effet de la modification chimique par différents traitements sur les propriétés des fibres, à savoir, le traitement alcalin, permanganate, acétylation en termes d'analyse spectrale, physique, morphologique et mécanique ensuite l'étude de l'adhérence entre notre fibre et l'Epoxy. Cette adhérence est caractérisée par le calcul de la résistance au cisaillement interfaciale (IFSS), qui est mesurée par des tests micromécaniques. [1]

V.2. Caractérisation de la fibre d'*Inula Viscosa* traitée et non traitée

V.2.1. Mesure de la densité

La mesure de la densité des fibres naturelles est essentielle pour évaluer la densité potentielle des matériaux composites utilisant certaines fibres. Les fibres végétales sont connues pour leur densité inférieure aux fibres de verre ce qui les rend l'un des meilleurs choix dans l'élaboration de matériaux composites légers. Divers facteurs affectent la densité des fibres cellulosiques tels que les conditions du sol des plantes, l'humidité présente, l'âge de la fibre, le processus d'extraction de la fibre, etc.

Atteindre une valeur fiable de la densité était difficile en raison de la nature poreuse des fibres, c'est pour cette raison qu'on a fait 3 mesures de densité pour chaque type d'échantillon. L'effet des traitements chimiques de la fibre d'*Inula Viscosa* (IV) sur la densité est illustré dans le tableau (V.1)

Tableau. V. 1 : Densité apparente des fibres d’Inula Viscosa (IV)

Les fibres d’Inula Viscosa	densité (g.cm⁻³)
Sans traitement	
Avec traitement NaOH	
Avec traitement KMnO4	
Avec traitement C4H6O3	

D’après ce tableau, on peut dire que les traitements par NaOH, par permanganate et par acétylation augmentent la densité par rapport à celle de la fibre non traitée. Ceci est dû à l’effet des traitements qui permet d’éliminer les constituants pariétaux tels que les lignines, les pectines et les substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire de la fibre. Ils permettent un rapprochement des microfibrilles de cellulose conduisant à une meilleure compacité et à une augmentation de la densité [33-35]. Il a été noté aussi que ces valeurs cadrent dans la plage des valeurs de densité de certaines fibres végétales telles que le jute (1,4800 g/cm³) [36], le sisal (1,500 g/cm³) [37], les fibres Alfa et Sabra (1,40 g/cm³) [34], banane (1,350 g/m³) [38], *Cyperus pangorei* (1,102 g/cm³) [39]. On peut dire donc que les fibres d’Inula Viscosa (IVFs) pourraient être le renfort fibreux candidat pour les composites légers.

V.2.2. Diamètre

Les diamètres moyens des trois types de fibres IV sont montrés à la Figure (V.1.). Les fibres non traitées, traitées aux alcalis, au permanganate et à l’acétylation ont un diamètre de $93,50 \pm 2,75 \mu\text{m}$, $80,41 \pm 1,63 \mu\text{m}$ et $78,60 \pm 1,82 \mu\text{m}$, respectivement. Comme indiqué, des changements significatifs ont été observés dans le diamètre des fibres après traitement chimique.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par d’autres chercheurs [29]. Dans leurs travaux, ils ont conclu que le traitement chimique améliore la qualité des fibres traitées, et ce, suite à l’élimination partielle de la lignine, de l’hémicellulose et des matières non fibreuses adhérentes qui lient les fibres élémentaires. En conséquence, des fibres plus fines et plus légères ont été obtenues.

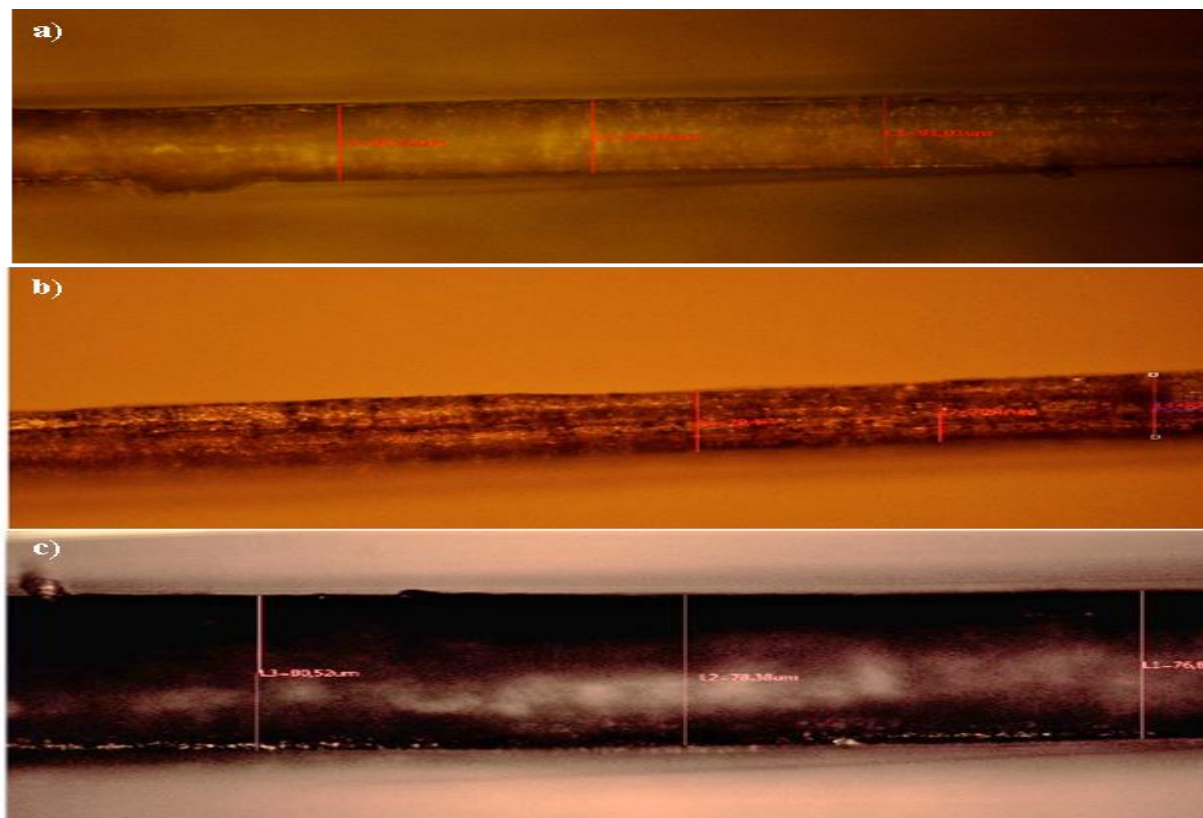


Figure V. 1 : Images de diamètres au microscope optique de R-IVF (a), A-IVF (b) et P-IVF(c)

V.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de surface des fibres peut être déterminée à l'aide de la méthode de microscopie électronique à balayage (MEB). Pour ce travail, la caractérisation microscopique des échantillons des fibres d'*Inula Viscosa* va nous permettre de comprendre la morphologie des fibres, leur structure à l'échelle microscopique, ainsi que d'observer l'effet de chaque traitement sur les différents types de fibres (Fig.V.2.). Les micrographies de la figure (V.2. (a)) illustrent la surface des fibres d'*Inula Viscosa* (IVFs) extraites manuellement (non traitées) avec différents agrandissements. Elles mettent en évidence l'aspect non dégradé qui présentent beaucoup de matière à la surface. Cette structure contient de la lignine, les pectines et d'autres substances non cellulosiques.

Les figures V.2.b présente les fibres traitées à 3 % de NaOH pendant 3h ou les surfaces moins rugueuses sont comparées à celles non traitées. Par contre, la figure V.2.c présente la fibre traitée à 3% de KMnO4 pendant 3h, cette dernière montre bien un excellent

état de surface, ceci est en bonne concordance avec les observations données par Alawar et al [ALA-09] dans le cas des fibres de palmier dattier FPD traitées à 2,5% NaOH.

La figure V.2. (c) montre que les cires et les huiles retirées de la surface des fibres ont été éliminées par un traitement d'acétylation pendant 3 heures, permettant ainsi une rugosité de surface sur la surface des fibres [41, 42]. Le traitement alcalin a montré les différences par rapport à la fibre brute. Dans ce cas, la surface de la fibre était plus lisse que la fibre brute en raison de l'élimination des impuretés de surface. Pour les fibres traitées au permanganate, figure V.2. (b), on peut observer que la fibre est devenue plus propre, avec une surface plus rugueuse, car les impuretés ont été éliminées de la surface de la fibre [35]. Cette surface rugueuse peut améliorer la liaison interfaciale lorsque des fibres (IVFs) sont utilisées comme matériaux de renforcement.

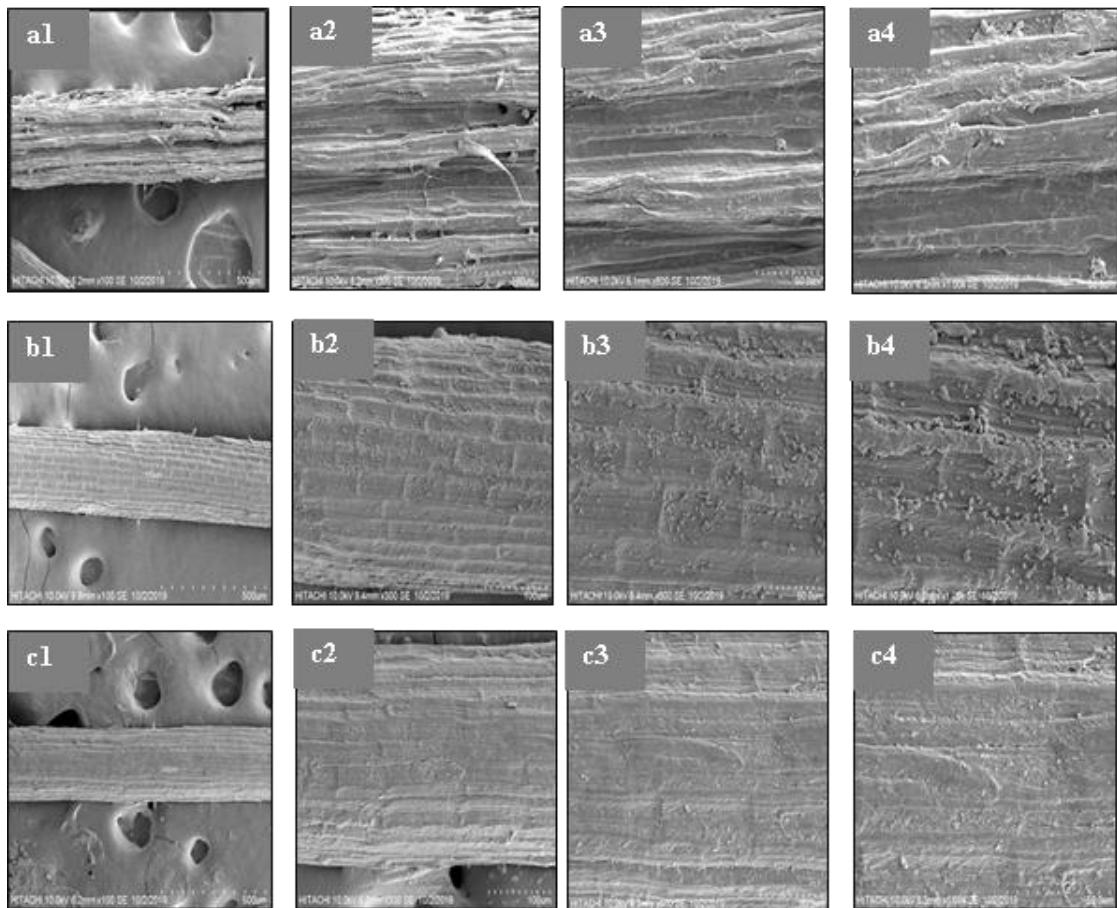


Figure V. 2 : a) SEM de R-IVF, b) A-IVF et c) P-IVF .

V.2.4. Analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La technique EDX repose sur l'interaction majeure de l'échantillon et la source d'excitation des rayons X. Les résultats qualitatifs sur la quantité d'éléments majeurs (carbone, oxygène, calcium, manganèse, etc.) fournis par la surface des fibres de FIV non traitées et traitées sont présentés dans la figure (V.3.). De plus, la présence d'éléments C et O a tendance à être les plus importants dans le continuum EDX car ils sont les composants critiques des architectures des fibres naturelles [40].

L'étude EDX des FIV non traitées et manipulées en termes de pourcentage atomique et de poids est fournie dans le tableau (V.2). Il a été constaté que la FIV non traitée comprend près de 97,56 pour cent du poids de carbone, cependant, la proportion de carbone est réduite à 97,32 pour cent et 75,08 pour cent pour les traitements alcalins et permanganate de potassium, respectivement, car les traitements chimiques auraient pu éliminer la couche externe de la fibre traitée [42]. Cela serait dû aux composants plus non cellulosiques de la FIV.

Tableau V. 1 : (a) La composition des éléments trouvés à la surface de la R-IVF.

<i>R-IVF</i>				
<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Formula</i>	<i>Compound %</i>
<i>C</i>	97.56	98.78	C	97.56
<i>O</i>	0.98	0.75		---
<i>S</i>	0.36	0.14	SO ₃	0.91
<i>Ca</i>	1.10	0.33	CaO	1.54
<i>Total</i>	100.00	100.00		100.00

Tableau V. 2 : (b) La composition des éléments trouvés à la surface de la R-IVF.

A- IVF				
<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Formula</i>	<i>Compound %</i>
<i>C</i>	97.32	98.84	C	97.32
<i>O</i>	0.76	0.58		---
<i>Ca</i>	1.91	0.58	CaO	2.68
<i>Total</i>	100.00	100.00		100.00

Tableau V. 2 : (c) La composition des éléments trouvés à la surface de la R-IVF

P- IVF				
<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Formula</i>	<i>Compound %</i>
<i>C</i>	75.08	91.39	C	75.08
<i>O</i>	2.22	2.03		---
<i>Mg</i>	0.60	0.36	MgO	1.00
<i>Ca</i>	3.44	1.26	CaO	4.82
<i>Mn</i>	17.61	4.69	Mn	17.61
<i>Fe</i>	1.04	0.27	Fe ₂ O ₃	1.49
<i>Total</i>	100.00	100.00		100.00

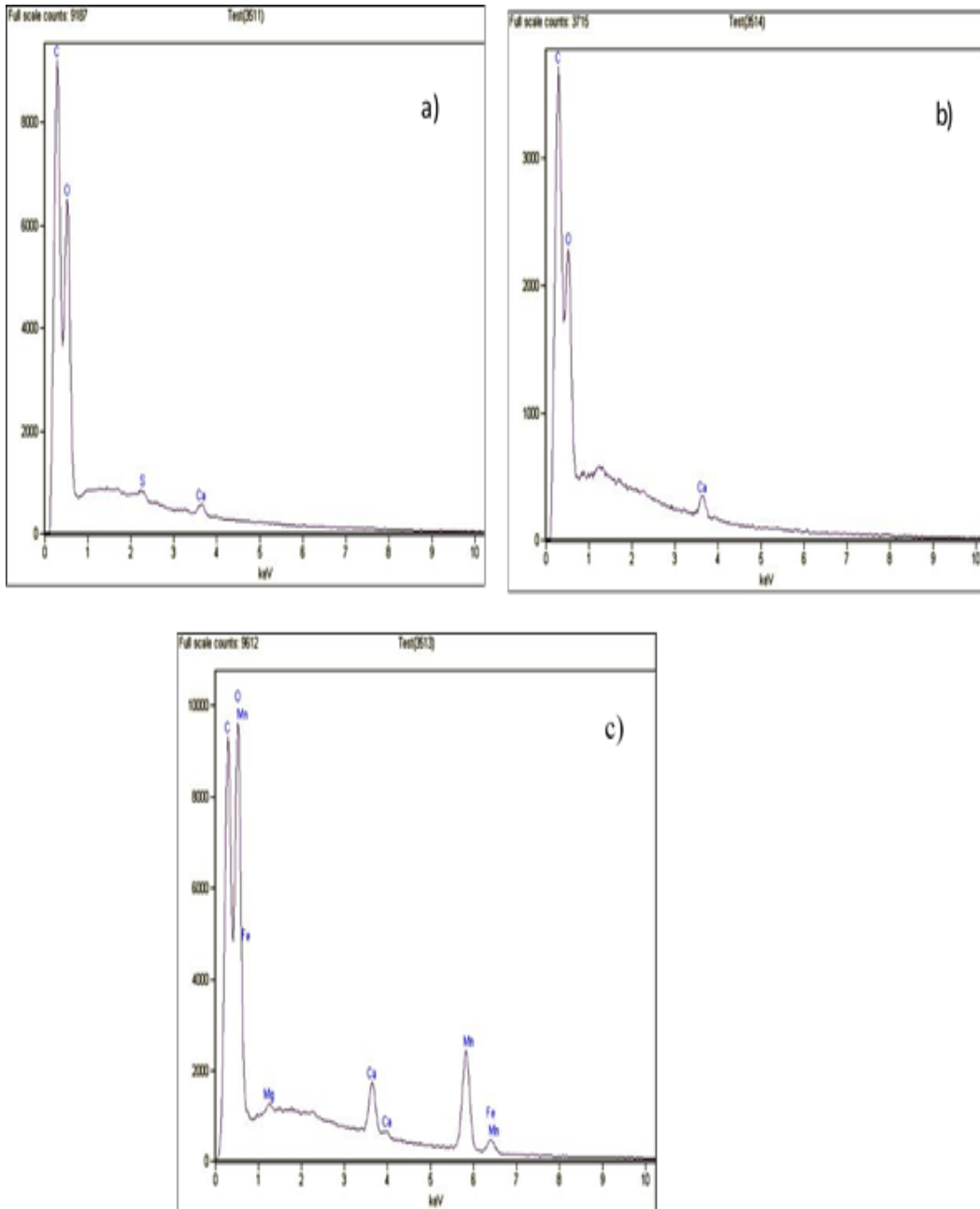


Figure .V. 3 : Analyse EDX pour a) R-IVF, b) A-IVF et c) P-IVF.

V.2.5. Analyse thermogravimétrique

Les propriétés thermiques des trois types de FIV sont analysées par TGA. La figure (V.4.) montre les courbes TGA et DTG des fibres (IVFs) traitées et non traitées, une caractéristique essentielle des biocomposites à base de ces fibres [30]. La première étape de décomposition était similaire aux fibres(IV) brutes non traitées et traitées chimiquement,

indiquant le processus de perte de poids. Entre 30 °C et 125 °C, une faible perte de poids (6,15 %) a été mise en évidence, ce qui est confirmé par plusieurs auteurs [43, 44].

Il a été montré que la première tendance des courbes DTG était la baisse des courbes DTG, Figure V.4. (b), il est prouvé que l'évaporation de l'eau après un traitement à 3% alcalin, 3% au permanganate. La même observation a été trouvée sur la Figure V.4. (a). Cela est dû à la réduction de la nature hydrophile de la fibre de cellulose lorsque le traitement chimique a été utilisé sur la fibre (IV) comme acquis pour les composites polymères renforcés de fibres. Ainsi, le pourcentage de réduction de la perte d'humidité dans les deux fibres traitées pourrait être la plus élevée des propriétés de cristallinité de la fibre (IV) [11]. Lorsque la température monte, aucun pic significatif n'est observé dans la courbe DTG et la même chose était en accord avec d'autres fonctionnent [45]. Au-delà de cette température, la stabilité thermique diminue et la décomposition des fibres se produit, Figure V.4. (a).

La décomposition de la deuxième étape à 190°C jusqu'à 290°C correspond à la décomposition de l'hémicellulose et la troisième décomposition à 290°C-400°C correspond à la décomposition de la cellulose et de la lignine. Il a été rapporté par une autre étude [46] que la moins stable thermiquement était l'hémicellulose, l'intermédiaire était la cellulose et la lignine était la plus résistante.

Les IVFs non traitées ont commencé à se dégrader vers 200 °C, comme le montre le profil de dégradation. La première dégradation de la tourbe à 285°C correspond à la dépolymérisation de l'hémicellulose, de la pectine et des liaisons glycosidiques de la cellulose de 18,71 % de perte de poids. Les FIV traitées à 3 % d'alcalins et à 3 % de permanganate. le pic n'était pas visible, prouvant l'élimination complète de l'hémicellulose de la fibre. Le deuxième pic majeur a été observé à 365,51°C en raison de la dégradation de la α -cellulose de 80,87 % de perte de poids pour les fibres brutes non traitées [47], tandis que 3 % de traitement alcalin et 3 % de traitement au permanganate à 363 3 et 350 avec 67,7 % et 62 % perte de poids respectivement [48]. On peut noter que la modification de surface par les deux traitements a réduit les propriétés de stabilité thermique des fibres IV, nos résultats sont cohérents avec les travaux précédents [49, 50]. De l'ambiante à des températures plus élevées à 600°C, la dégradation de la lignine dont la structure est une composition complexe de cycles aromatiques avec différentes branches peut se produire à une très faible perte de poids [51]. La stabilité thermique de la fibre IV est comparée à d'autres fibres d'écorce naturelles dans le tableau (V.3.).

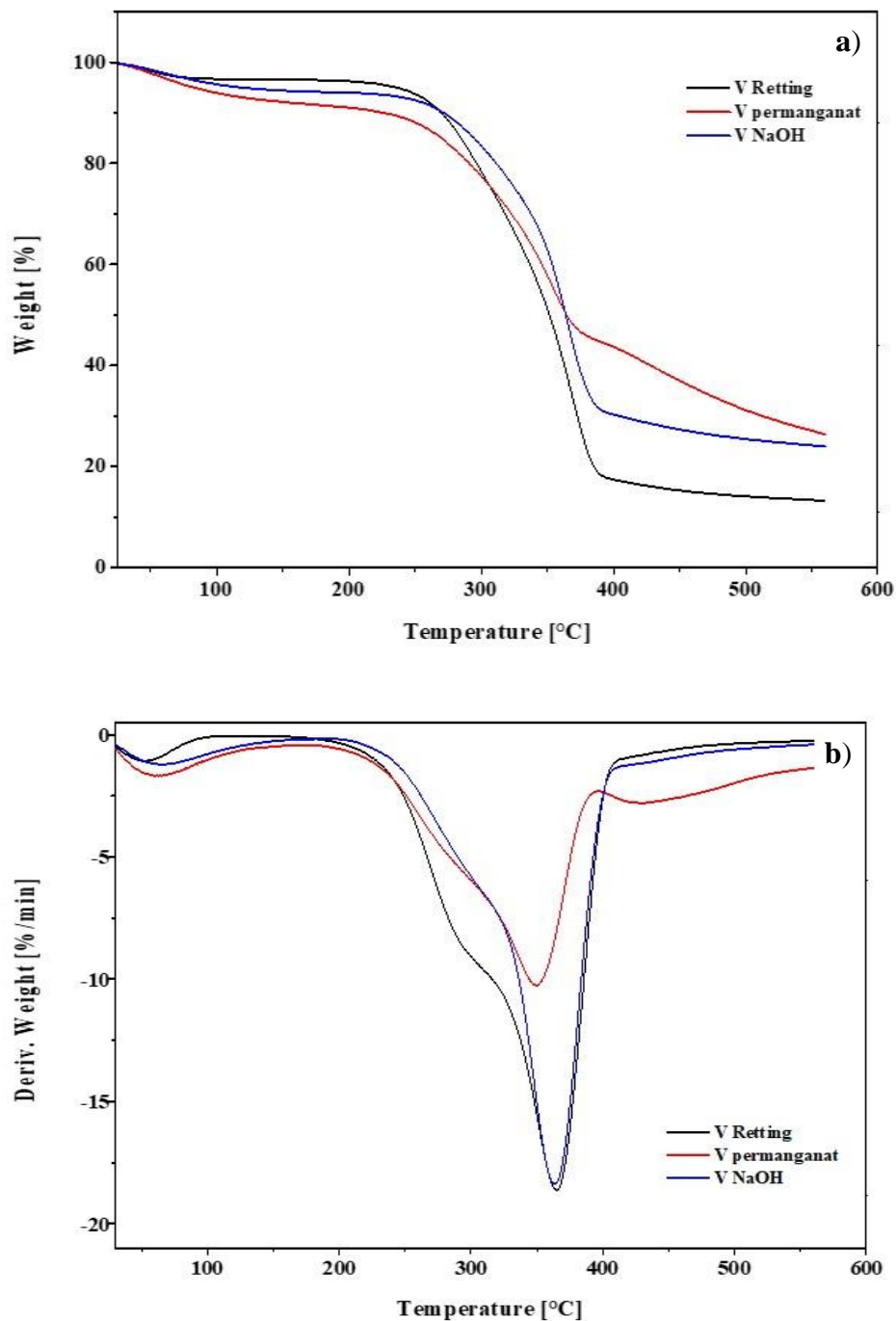


Figure .V. 4 : Courbes a) TGA et b) DTG de R-IVF, A-IVF et P-IVF

V.2.6. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La comparaison des spectres FTIR des trois types de FIV présentés sur la figure (V.5), montre les bandes d'absorption des groupes chimiques caractéristiques des composés de fibres lignocellulosiques. Les principales caractéristiques du spectre des IV non traitées aux pics 3329,

2919, 2851, 1731, 1638, 1592, 1423, 1325, 1239 et 1028 cm^{-1} sont les teneurs en α -cellulose, hémicelluloses, lignine, pectine et molécules d'eau. De la large bande d'absorption observée autour de 3329 cm^{-1} est lié à l'étirement OH et CH de la cellulose [52]. Les forts pics d'adsorption représentés à 2919 cm^{-1} et 2851 cm^{-1} sont liés aux vibrations d'étirement C-H de CH et CH₂ dans la cellulose et l'hémicellulose, respectivement [53]. Un pic observable vers 1731 cm^{-1} correspond à l'étirement C=O des hémicelluloses [19, 54]. La bande autour de 1638 cm^{-1} était liée à la courbure O-H de l'eau absorbée dans la structure des fibres celluloses. Le pic autour de 1592 cm^{-1} correspond au cycle aromatique C=C du groupe phénylpropane dans la lignine [55]. De plus, un petit pic près de 1423 cm^{-1} appartient aux vibrations squelettiques aromatiques et à la respiration annulaire avec étirement C-O dans la lignine [56]. Le pic observé à 1325 cm^{-1} est attribué à la vibration de flexion des groupes C-H et C-O du cycle aromatique dans les polysaccharides [57]. De plus, un petit pic autour de 1239 cm^{-1} appartient au C-O du groupe acétyle qui s'étire dans les hémicelluloses [54]. Un pic visible à 1028 cm^{-1} est lié à l'étirement des groupes C-O de la cellulose [43]. Les spectres FTIR des fibres confirment les changements de composition des fibres traitées au permanganate et aux alcalis, Figure (V.5.). Les deux pics à 1239 cm^{-1} et 1731 cm^{-1} ont été observés en FTIR de fibres non traitées, qui correspondent à des hémicelluloses, ont disparu du spectre des fibres traitées au permanganate et aux alcalis. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'élimination des matières hémicellulosiques résiduelles après le traitement. L'élimination d'une quantité importante de lignine par le traitement chimique peut être constatée par la disparition des pics situés à environ 1325 cm^{-1} et 1423 cm^{-1} . Il s'agit de démontrer que l'élimination des hémicelluloses et de la lignine de l'(IV) traité appuie les résultats de l'analyse chimique.

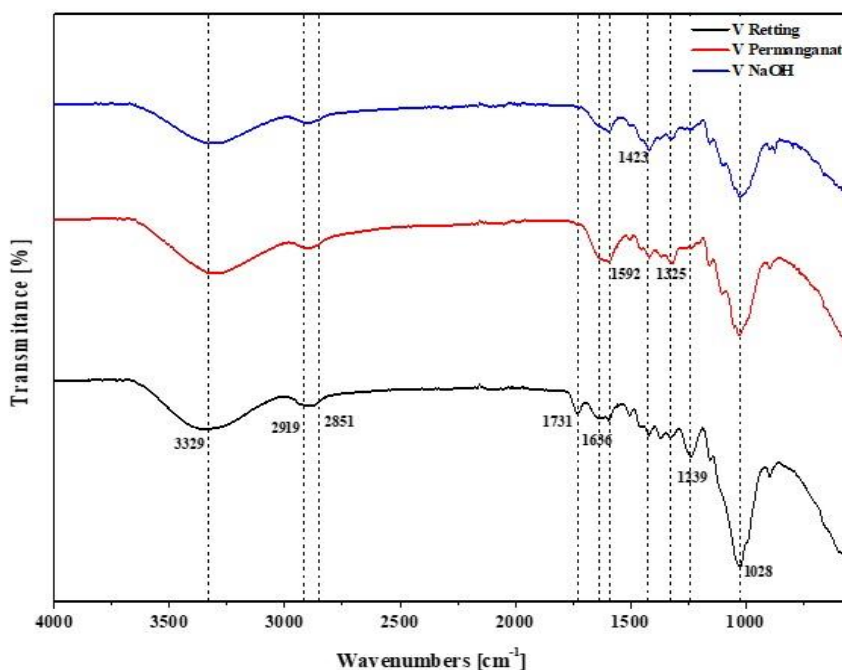


Figure .V. 5 : Spectres FTIR de R-IVF, A-IVF et P-IVF.

V.2.7. Analyse XRD

La figure (V.6.) illustre le modèle XRD des trois types de FIV et les plans correspondants impliqués. À partir de la figure (V.6.), il a été montré que chaque échantillon présentait deux pics, respectivement. Pour un traitement à 3 % de permanganate et à 3 % d'alcalin, le premier pic représente le pic amorphe démontré à $2\theta = 15,96^\circ$, $16,45^\circ$ et $16,06^\circ$ au plan du réseau (110) respectivement. Alors que pour le deuxième pic de haute intensité les fibres alcalines 3%, permanganate et IV non traitées représentent le pic cristallin observé respectivement à $2\theta = 22,48^\circ$, $22,52^\circ$ et $22,08^\circ$, appartient au plan (200) de la cellulose [40]. La valeur de l'indice de cristallinité (IC) était plus élevée pour le permanganate à 3 % à 55,93 % suivi d'un traitement alcalin à 3 % à 54,25 % et de la fibre brute non traitée à 51,63 %. Il a été démontré que les traitements chimiques avec alcalins et le traitement étaient améliorés par rapport aux non traités.

L'augmentation de l'IC avec les traitements au permanganate et aux alcalis est liée au relâchement des chaînes cellulosiques entraînant la disparition des constituants amorphes en excès, tels que la lignine, l'hémicellulose, etc. [58]. Ce résultat a été en accord avec la morphologie SEM, les impuretés de la fibre étaient éliminées par traitement chimique. En outre, la taille des cristallites (CS) du brut non traité, les 3 % alcalins et les 3 % traités au permanganate

des FIV ont été obtenues à 0,8 nm, 1,85 nm et 2,0 nm, respectivement. La taille des cristallites peut réduire l'activité chimique et la capacité d'absorption d'eau des fibres. Une comparaison des propriétés de cristallinité de la fibre IV avec d'autres fibres d'écorce naturelle est donnée dans le tableau (IV.3).

Tableau V. 3 : Comparaison des fibres IV avec d'autres fibres d'écorce de cellulose pour les propriétés de cristallinité et stabilité thermique de la fibre.

Name of the fiber	Crystallinity Properties (%)	Thermal stability (°C)	
<i>IVF (Raw)</i>	51.63	190	Current study
<i>IVF (NaOH)</i>	54.25	200	
<i>IVF (Perm)</i>	55.93	180	
<i>ElettariaCardamomum</i>	36.84	230	Javeed et al. [1]
<i>Vachellia farnesiana</i>	13	165	Vijay et al. [2]
<i>Pongamia Pinnata</i>	45.31	210	Umashankaran et al.[3]
<i>Pongamia Pinnata (T)**</i>	52.43	210	
<i>Chrysanthemum morifolium</i>	65.18	267.5	Dalmis et al. [4]
<i>Pithecellobium dulce (at 50mm)*</i>	49.2	170	Manimaran et al.[5]
<i>Ziziphus mauritiana</i>	31.70	280	Vinod et al.[6]
<i>Ziziphus mauritiana (T)</i>	41.81	324	

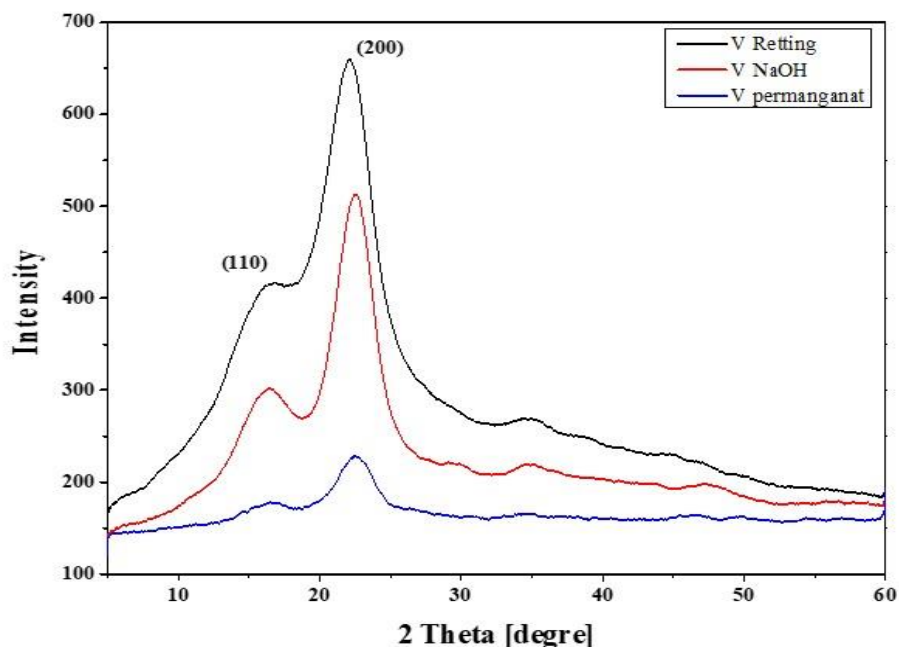


Figure .V. 6 : Modèle XRD de R-IVF, A-IVF et P-IVF

V.2.8. Essai de traction

L'étude des propriétés mécaniques des composites polymères renforcés de fibres naturelles est importante pour comprendre leur potentiel pour diverses applications structurelles. La figure (V.7. (a)) illustre l'impact des trois types de FIV sur la résistance à la traction. D'après le graphique, la tendance de la résistance à la traction augmentait pour 3 % de permanganate, suivi d'un traitement alcalin de 3 % par rapport à la fibre brute non traitée avec la valeur de $196,99 \pm 28,89$ MPa, $172,35 \pm 32,20$ MPa et $166,5 \pm 44,83$ MPa, respectivement. La résistance à la traction accrue des fibres IV traitées chimiquement en raison de l'élimination des impuretés de la surface des fibres IV. Des recherches antérieures montrent que les valeurs de résistance à la traction des fibres végétales étaient approximatives avec les fibres IV telles que le sisal (274-526 MPa) [59], le palmier dattier (170-275 MPa) [60], le LygeumSpartum (LS) (113 MPa) [43], la fibre de feuille d'ananas (PALF) et Arundo Donax 248 MPa [30]. Le taux de déformation des fibres non traitées et des FIV traitées aux alcalis et au permanganate

est respectivement de $1,17 \pm 0,16 \%$, $1,43 \pm 0,15 \%$ et $1,54 \pm 0,144 \%$, ce qui affecte directement l'angle de microfibrillation des FIV (Figure (V.7. (b)). Le module d'Young des fibres IV brutes et de celles traitées par alcali et permanganate est de $10,95 \pm 2,72$ GPa, $11,38 \pm 2,29$ GPa et $12,98 \pm 2,36$ GPa, respectivement, figure (V.7. (c)). Le module de traction des fibres IV contenant 3 % d'alcalins et 3 % de permanganate était supérieur à celui des fibres brutes non traitées. Les valeurs sont assez proches des autres fibres végétales comme l'artichaut (11,6 GPa), le sisal (9,4 - 22 GPa) et le bambou (11-17 GPa) [30]. Une comparaison de la fibre IV mécanique et physique avec d'autres fibres d'écorce naturelles est donnée dans le tableau (V.4).

Tableau. V. 4 : Comparaison des fibres IV avec d'autres fibres d'écorce de cellulose pour les propriétés physiques et mécaniques.

Name of the fiber	Physical Properties		Tensile properties			References
	Diameter (μm)	Density (g/cm^3)	Tensile Strength (MPa)	Youngs Modulus (GPa)	Strain to Failure (%)	
<i>IVF (Raw)</i>	93.50 ± 2.75	1.040 ± 0.010	166.50 ± 49.83	10.955 ± 2.72	1.177 ± 0.16	Current study
<i>IVF (NaOH)</i>	80.41 ± 1.63	1.102 ± 0.033	172.35 ± 32.20	11.387 ± 2.29	1.439 ± 0.15	
<i>IVF (Perm)</i>	78.60 ± 1.82	1.154 ± 0.010	196.99 ± 28.89	12.984 ± 2.36	1.570 ± 0.14	
<i>Elettaria Cardamomum</i>	217.38 ± 0.46	1.470	294.00 ± 1.62	7.63 ± 2.1	9.64 ± 1.3	Javeed et al. [1]
<i>Vachellia farnesiana</i>	231 ± 2.68	1.270 ± 0.04	33.075 ± 1.3	/	/	Vijay et al. [2]
<i>Pongamia Pinnata</i>	/	1.345	322.00 ± 16.10	9.67 ± 0.144	2.09 ± 0.214	Umashankaran et al. [3]
<i>Pongamia Pinnata (T)**</i>	/	1.386	343.60 ± 13.04	12.71 ± 0.132	1.98 ± 0.145	
<i>Chrysanthemum morifolium</i>	118	1.336	65.12 ± 25.04	1.55 ± 0.76	4.51 ± 0.95	Dalmis et al. [4]
<i>Pithecellobium dulce (at 50mm)*</i>	144.3 ± 46.63	0.865 ± 0.026	654.28 ± 36	6.81 ± 1.7	10.52 ± 1.4	Manimaran et al. [5]
<i>Ziziphus mauritiana</i>	570.2	1.132	32.7	/	/	Vinod et al. [6]
<i>Ziziphus mauritiana (T)**</i>	368.5	1.368	47.3	/	/	

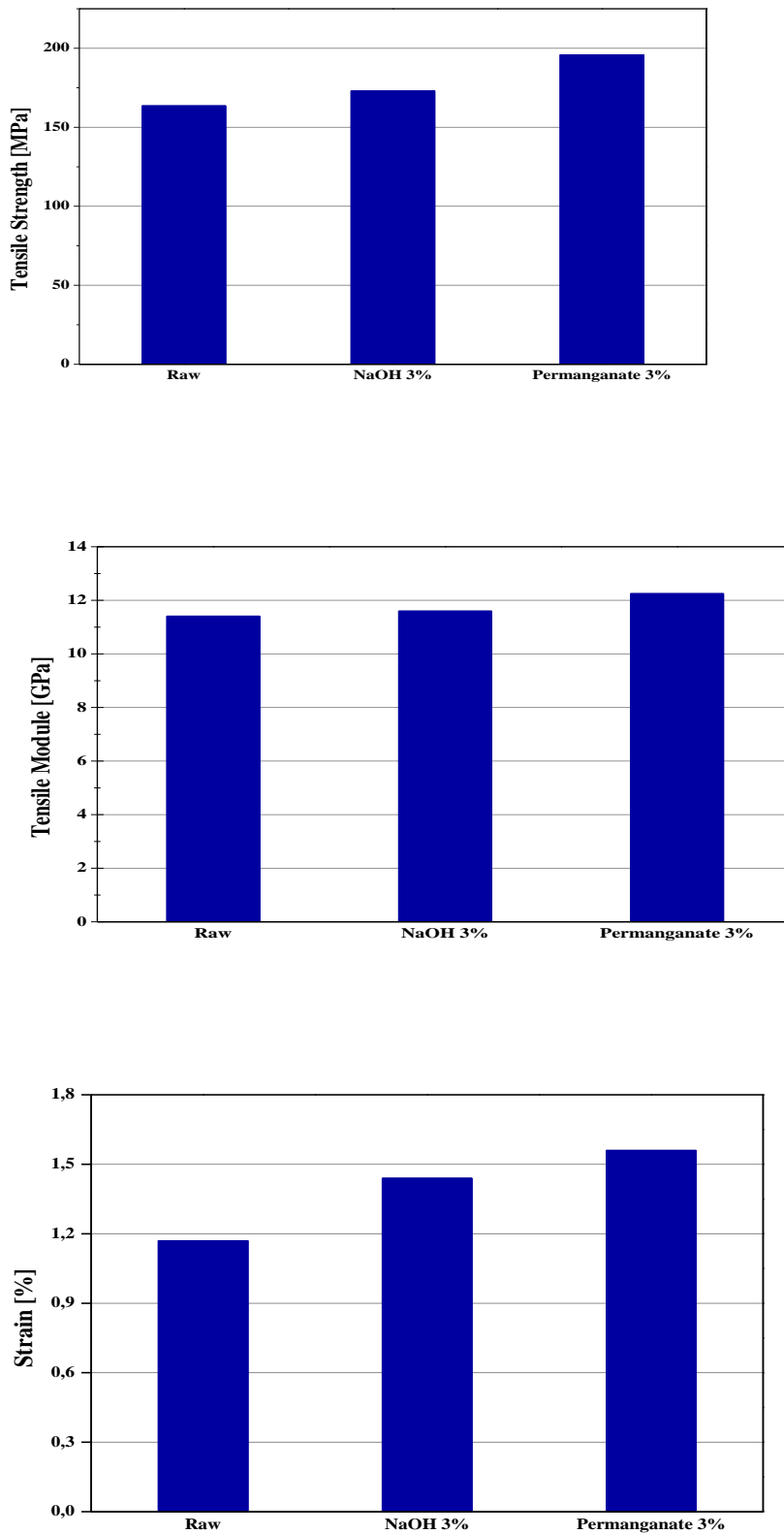


Figure. 7 : Propriétés de traction de la résistance à la traction (a), du module de traction (b) et de la déformation à la rupture (c) de RIVF, A-IVF et P-IVF.

V.2.9. Test de gouttelettes

Ce travail a évalué la force de liaison entre la fibre IV et la résine époxy par un test de gouttelettes. Comme le montre la figure (V.8.), la résistance au cisaillement interfacial IFFS a été obtenue à partir des résultats du test. Contrairement aux autres tractions de fibre, cette technique permet la contrainte de cisaillement moyenne à calculer une fois la fibre décollée par la force (F_d).

Il est à noter que la force d'adhérence apparente mesurée avec des tests de microcollage varie fortement. La variabilité provoque cela dans la dimension des fibres IV qui ont des diamètres différents. Le mécanisme de test des gouttelettes a montré que lorsque l'augmentation de la charge pour retirer la fibre IV, la fibre IV se cassait facilement. D'après ce résultat, la résistance au cisaillement interfacial la plus élevée était la fibre traitée au permanganate avec $4,53 \pm 1,36$ MPa, suivie d'un traitement alcalin, et non traitée de fibre IV avec $3,22 \pm 0,47$ MPa et $2,87 \pm 0,69$ MPa, respectivement. La valeur accrue de l'IFFS pour le permanganate était de 53,58 % et le traitement alcalin de 11,26 % par rapport aux fibres IV non traitées. Les données obtenues sont comparables à l'IFFS du lin, du chanvre et du sisal [61]. L'adhérence entre la résine époxy et la fibre Inula Viscosa a été améliorée par un traitement au permanganate et une alcalinisation. D'après les résultats, l'adhérence entre la fibre Inula Viscosa traitée/époxy était meilleure que la liaison d'adhérence entre la fibre Inula Viscosa non traitée/époxy.

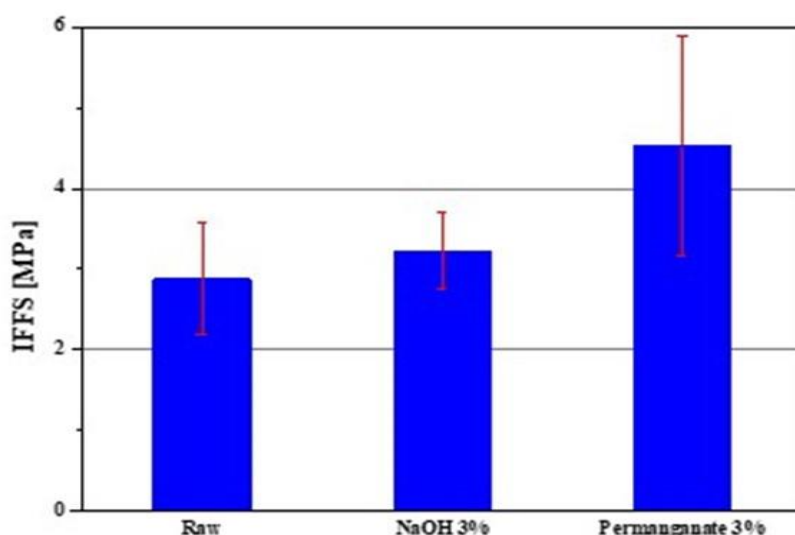


Figure. 8 : Les propriétés IFFS de R-IVF, A-IVF et P-IVF.

Conclusion générale

Dans cette étude, de nouvelles fibres de cellulose ont été extraites de l'écorce d'*Inula Viscosa* en utilisant une technique de rouissage biologique. Des traitements alcalins et permanganates ont été effectués pour comprendre et analyser l'effet du traitement sur les performances physiques, mécaniques et fibre/résine de ces fibres d'écorce IV traitées et non traitées. A travers les résultats obtenus, il a été montré que :

- la fibre IV se caractérise par une faible densité, ce qui favorise l'utilisation de cette fibre comme matériau alternatif pour les applications composites,
- Une amélioration de la qualité des fibres et des propriétés des fibres sous les traitements chimiques utilisés, ceci est confirmé par l'analyse FTIR et les tests mécaniques, et a été convenu avec la morphologie de surface dans l'analyse SEM,
- La stabilité thermique des fibres non traitées et traitées chimiquement avec des alcalins et du permanganate de fibre IV peut résister jusqu'à 190°C.

Cette découverte a montré que le traitement chimique des fibres conduit aux propriétés améliorées des fibres naturelles étudiées. Les futures recherches porteront sur cette nouvelle fibre d'écorce en tant que tissu qui n'a pas encore été étudié.

Références bibliographiques

1. Vijay, R., et al., *Characterization of natural cellulose fiber from the barks of vachellia farnesiana*. Journal of Natural Fibers, 2020: p. 1-10.
2. Vinod, A., et al., *Effect of alkali treatment on performance characterization of Ziziphus mauritiana fiber and its epoxy composites*. Journal of Industrial Textiles, 2020: p. 1528083720942614.
3. Umashankaran, M. and S. Gopalakrishnan, *Effect of sodium hydroxide treatment on physico-chemical, thermal, tensile and surface morphological properties of pongamia Pinnata L. bark fiber*. Journal of Natural Fibers, 2020: p. 1-14.
4. Jawaid, M., M.S. Salit, and O.Y. Allothman, *Green biocomposites: design and applications* 2017: Springer.
5. Sathishkumar, T., et al., *Mechanical properties and water absorption of short snake grass fiber reinforced isophthallic polyester composites*. Fibers and Polymers, 2014. **15**(9): p. 1927-1934.
6. Jawaid, M. and H.A. Khalil, *Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review*. Carbohydrate polymers, 2011. **86**(1): p. 1-18.
7. Baskaran, P., et al., *Characterization of new natural cellulosic fiber from the bark of dichrostachys cinerea*. Journal of Natural Fibers, 2018. **15**(1): p. 62-68.
8. Sanjay, M., et al., *Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review*. Journal of Cleaner Production, 2018. **172**: p. 566-581.
9. Dalmis, R., et al., *Characterization of a novel natural cellulosic fiber extracted from the stem of Chrysanthemum morifolium*. Cellulose, 2020. **27**(15): p. 8621-8634.
10. Bledzki, A. and J. Gassan, *Composites reinforced with cellulose based fibres*. Progress in polymer science, 1999. **24**(2): p. 221-274.
11. Izani, M.N., et al., *Effects of fiber treatment on morphology, tensile and thermogravimetric analysis of oil palm empty fruit bunches fibers*. Composites Part B: Engineering, 2013. **45**(1): p. 1251-1257.
12. Senthamaraiannan, P., et al., *Physico-chemical and thermal properties of untreated and treated Acacia planifrons bark fibers for composite reinforcement*. Materials Letters, 2019. **240**: p. 221-224.
13. Asim, M., et al., *The effect of silane treated fibre loading on mechanical properties of pineapple leaf/kenaf fibre filler phenolic composites*. Journal of Polymers and the Environment, 2018. **26**(4): p. 1520-1527.
14. Arsyad, M. and R. Soenoko. *The effects of sodium hydroxide and potassium permanganate treatment on roughness of coconut fiber surface*. in *MATEC Web of Conferences*. 2018. EDP Sciences.
15. Rajeshkumar, G., *Effect of sodium hydroxide treatment on dry sliding wear behavior of Phoenix sp. fiber reinforced polymer composites*. Journal of Industrial Textiles, 2020: p. 1528083720918948.
16. Manimaran, P., et al., *Physicochemical properties of new cellulosic fibers from Azadirachta indica plant*. Journal of Natural Fibers, 2018. **15**(1): p. 29-38.
17. Amutha, V. and B. Senthilkumar, *Physical, Chemical, Thermal, and Surface Morphological Properties of the Bark Fiber Extracted from Acacia Concinna Plant*. Journal of Natural Fibers, 2019: p. 1-14.
18. Kumar, R., et al., *Characterization of New Cellulosic Fiber from the Bark of Acacia nilotica L. Plant*. Journal of Natural Fibers, 2020: p. 1-10.
19. Jayaramudu, J., B. Guduri, and A.V. Rajulu, *Characterization of new natural cellulosic fabric Grewia tilifolia*. Carbohydrate polymers, 2010. **79**(4): p. 847-851.

20. Kumar, R., et al., *Physicochemical and thermal properties of ceiba pentandra bark fiber*. Journal of Natural Fibers, 2018. **15**(6): p. 822-829.
21. Ahmed, M.J., et al., *A comprehensive physical, chemical and morphological characterization of novel cellulosic fiber extracted from the stem of Elettaria cardamomum plant*. Journal of Natural Fibers, 2019: p. 1-12.
22. Manimaran, P., et al., *A new study on characterization of Pithecellobium dulce fiber as composite reinforcement for light-weight applications*. Journal of Natural Fibers, 2018.
23. Imoisili, P.E. and T.-C. Jen, *Mechanical and water absorption behaviour of potassium permanganate (KMnO₄) treated plantain (Musa Paradisiaca) fibre/epoxy bio-composites*. Journal of Materials Research and Technology, 2020. **9**(4): p. 8705-8713.
24. Siva, R., et al., *Study on a Novel natural cellulosic fiber from Kigelia africana fruit: Characterization and analysis*. Carbohydrate Polymers, 2020: p. 116494.
25. Vijay, R., et al., *Characterization of silane-treated and untreated natural fibers from stem of leucas aspera*. Journal of Natural Fibers, 2020: p. 1-17.
26. Elenga, R., et al., *On the microstructure and physical properties of untreated raffia textilis fiber*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. **40**(4): p. 418-422.
27. Rao, K.M.M. and K.M. Rao, *Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo*. Composite structures, 2007. **77**(3): p. 288-295.
28. Truong, M., et al., *A comparative study on natural fibre density measurement*. The Journal of The Textile Institute, 2009. **100**(6): p. 525-529.
29. Mansour, R., A. Abdelaziz, and A. Fatima Zohra, *Characterization of long lignocellulosic fibers extracted from Hyphaene thebaica L. leaves*. Research Journal of Textile and Apparel, 2018. **22**(3): p. 195-211.
30. Fiore, V., T. Scalici, and A. Valenza, *Characterization of a new natural fiber from Arundo donax L. as potential reinforcement of polymer composites*. Carbohydrate polymers, 2014. **106**: p. 77-83.
31. Kabir, M., et al., *Tensile properties of chemically treated hemp fibres as reinforcement for composites*. Composites Part B: Engineering, 2013. **53**: p. 362-368.
32. Miller, B., P. Muri, and L. Rebenfeld, *A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface*. Composites Science and Technology, 1987. **28**(1): p. 17-32.
33. Varma, I., S.A. Krishnan, and S. Krishnamoorthy, *Effect of chemical treatment on density and crystallinity of jute fibers*. Textile Research Journal, 1989. **59**(6): p. 368-370.
34. Ouarhim, W., et al., *A Comparison between Sabra and Alfa Fibers in Rubber Biocomposites*. Journal of Bionic Engineering, 2019. **16**(4): p. 754-767.
35. Madhu, P., et al., *A new study on effect of various chemical treatments on Agave Americana fiber for composite reinforcement: Physico-chemical, thermal, mechanical and morphological properties*. Polymer Testing, 2020. **85**: p. 106437.
36. Mukhopadhyay, U. and A. Mukherjee, *Density and X-Ray Diffraction Studies of Jute at Different Stages of Growth*. Textile Research Journal, 1977. **47**(3): p. 224-227.
37. Musa, A. and S. Duna, *Effect of Metakaolin on the Strength Properties of Sisal Fibre Reinforced Concrete*. Current Journal of Applied Science and Technology, 2017: p. 1-12.
38. Mouli, K.C., et al., *Strength studies on banana fibre concrete with metakaolin*. International Journal of Civil Engineering and Technology, 2019. **10**: p. 684-689.
39. Moshi, A.A.M., et al. *Characterization of New Natural Cellulosic Fibers—A Comprehensive Review*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. IOP Publishing.
40. Manimaran, P., et al., *Study on characterization of Furcraea foetida new natural fiber as composite reinforcement for lightweight applications*. Carbohydrate Polymers, 2018. **181**: p. 650-658.
41. Borchani, K.E., C. Carrot, and M. Jaziri, *Untreated and alkali treated fibers from Alfa stem: effect of alkali treatment on structural, morphological and thermal features*. Cellulose, 2015. **22**(3): p. 1577-1589.

42. Amroune, S., et al., *Investigation of the date palm fiber for green composites reinforcement: thermo-physical and mechanical properties of the fiber*. Journal of Natural Fibers, 2019: p. 1-18.
43. Belouadah, Z., A. Ati, and M. Rokbi, *Characterization of new natural cellulosic fiber from Lygeum spartum L*. Carbohydrate Polymers, 2015. **134**: p. 429-437.
44. Mazlan, A., et al. *Thermal properties of pineapple leaf/kenaf fibre reinforced vinyl ester hybrid composites*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. IOP Publishing.
45. De Rosa, I.M., et al., *Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (Abelmoschus esculentus) fibres as potential reinforcement in polymer composites*. Composites Science and Technology, 2010. **70**(1): p. 116-122.
46. Asim, M., et al., *Thermo-Gravimetric Analysis of Various Ratio of Blended Phenolic and Epoxy Composites*. IJITEE, 2019. **9**: p. 5435-5439.
47. Rebelo, V., et al., *Effects of mercerization in the chemical and morphological properties of amazon piassava*. Polímeros, 2019. **29**(1).
48. Shanmugasundaram, N., I. Rajendran, and T. Ramkumar, *Characterization of untreated and alkali treated new cellulosic fiber from an Areca palm leaf stalk as potential reinforcement in polymer composites*. Carbohydrate Polymers, 2018. **195**: p. 566-575.
49. Siakeng, R., et al., *Effects of surface treatments on tensile, thermal and fibre-matrix bond strength of coir and pineapple leaf fibres with poly lactic acid*. Journal of Bionic Engineering, 2018. **15**(6): p. 1035-1046.
50. Kabir, M., et al., *Effects of chemical treatments on hemp fibre structure*. Applied Surface Science, 2013. **276**: p. 13-23.
51. Khan, A., et al., *Characterization of natural fibers from cortaderia selloana grass (pampas) as reinforcement material for the production of the composites*. Journal of Natural Fibers, 2020: p. 1-9.
52. Popescu, C.-M., et al., *Spectroscopic study of acetylated kraft pulp fibers*. Carbohydrate polymers, 2012. **88**(2): p. 530-536.
53. Maache, M., et al., *Characterization of a novel natural cellulosic fiber from Juncus effusus L*. Carbohydrate polymers, 2017. **171**: p. 163-172.
54. Senthamaraiannan, P. and M. Kathiresan, *Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fiber from Coccinia grandis. L*. Carbohydrate Polymers, 2018. **186**: p. 332-343.
55. Xia, L., et al., *Morphologies and properties of Juncus effusus fiber after alkali treatment*. Cellulose, 2020. **27**(4): p. 1909-1920.
56. Zhang, H., et al., *Influence of alkali treatment on flax fiber for use as reinforcements in polylactide stereocomplex composites*. Polymer Engineering & Science, 2015. **55**(11): p. 2553-2558.
57. Liu, Y., et al., *Characterization of silane treated and untreated natural cellulosic fibre from corn stalk waste as potential reinforcement in polymer composites*. Carbohydrate polymers, 2019. **218**: p. 179-187.
58. Vijay, R., et al., *Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fibers from Tridax procumbens*. International journal of biological macromolecules, 2019. **125**: p. 99-108.
59. de Andrade Silva, F., N. Chawla, and R.D. de Toledo Filho, *Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(15-16): p. 3438-3443.
60. Al-Khanbashi, A., K. Al-Kaabi, and A. Hammami, *Date palm fibers as polymeric matrix reinforcement: fiber characterization*. Polymer composites, 2005. **26**(4): p. 486-497.
61. Czígány, T., B. Morlin, and Z. Mezey, *Interfacial adhesion in fully and partially biodegradable polymer composites examined with microdroplet test and acoustic emission*. Composite Interfaces, 2007. **14**(7-9): p. 869-878.
62. Mouissa, F., Benyahia, A., Djehiche, M., Belmokre, K., Deghfel, N., Redjem, A., & Rahmouni, Z. E. A. (2021). The effect of chemical treatment on the mechanical and thermal properties of

- composite materials based on clay reinforced with sawdust. *Matériaux & Techniques*, 109(1), 101.
63. Benyahia, A., Merrouche, A., Rahmouni, Z. E. A., Rokbi, M., Serge, W., & Kouadri, Z. (2014). Study of the alkali treatment effect on the mechanical behavior of the composite unsaturated polyester-Alfa fibers. *Mechanics & Industry*, 15(1), 69-73.
 64. Belouadah, M., Rahmouni, Z. E. A., & Tebbal, N. (2018). Effects of glass powder on the characteristics of concrete subjected to high temperatures. *Advances in concrete construction*, 6(3), 311.
 65. Laib, N., Benyahia, A., Redjem, A., & Deghfel, N. (2020). EFFECT OF CHEMICAL TREATMENT WITH OXIDANTS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF LUFFA SPONGE/UNSATURATED POLYESTER COMPOSITES.
 66. Rahmouni, Z. E. A., Tebbal, N., & Omri, I. Y. (2020). Effect of curing temperature in the alkali-activated brick waste and glass powder mortar and their influence of mechanical resistances. *KnE Engineering*, 49-61.
 67. Meddah, A., Belagraa, L., & Beddar, M. (2015). Effect of the fibre geometry on the flexural properties of reinforced steel fibre refractory concrete. *Procedia Engineering*, 108, 185-192.
 68. Slamani, M., Gauthier, S., & Chatelain, J. F. (2014). Analysis of trajectory deviation during high speed robotic trimming of carbon-fiber reinforced polymers. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 30(5), 546-555.
 69. Benkharbeche, H., Rokbi, M., Rahmouni, Z. E. A., Ghebouli, M., Grine, M., & Baali, B. (2021). Effect of Fibers Orientation on the Fracture of Polymer Concrete Based on Quartz, Polyester and Jute Fabrics. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 406, pp. 511-520). Trans Tech Publications Ltd.

Annexes