

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER II

En Génie des Procédés

Option : Polymères et Composites

Thème

Effet d'Agents Compatibilisants sur les Propriétés des Composites PVC/Farine de Bois

Présenté par :

ISADOUNENE Samra
KHALIFI Sabrina

Dirigé par :

Pr. A. BOUKERROU
Pr. H. DJIDJELLI
Dr. D. HAMMICHE

Promotion: Juin 2013

REMERCIEMENTS

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude et mes profonds remerciements à mes directeurs de mémoire Monsieur **Amar. BOUKEROU**, **M^{me} Dalila HAMMICHE** et **Hocine DJIDJELLI** pour leur disponibilité, précieux conseils et leurs encouragements.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés de L'Université A. MIRA de Béjaïa. Je tiens à remercier son Directeur, le Professeur **M. KACI**, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent aux **membres de jury** pour l'honneur qu'ils m'ont accordé en acceptant de juger ce travail.*

*Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de l'entreprise **CABEL**, à Alger pour leur accueil et leur aide précieux pour réaliser le test de traction.*

*Un gros merci pour les ingénieurs et les techniciens des laboratoires de **MPA et Génie des Procédés Pharmaceutiques**.*

Comme nous désirons également exprimer notre profonde gratitude à l'équipe des composites et des nanocomposites et des matériaux émergents du laboratoire des matériaux organiques, ainsi que tous ce qui nous a aidé de prêt ou du loin.

Louange à Dieu le tout puissant de m'avoir donné santé, patience et courage tout au long mes études.

Dédicace

Quand on aime ce qu'on fait

Jamais on n'acceptera d'être défait

Quand on veut aller de l'avant

On ne craint ni pluie ni vent

Quand on est au font sincère

C'est de la vertu qu'on se sert

Malgré les obstacles et les difficultés

J'ai fait confiance en ma faculté

Si la vie n'est pas toujours belle

Elle m'a appris à être rebelle

Quand on décide de vivre heureux

Rien ne peut nous rendre malheureux

Je dédie ce petit poème à ma petite et belle famille

A mes chers parents tout d'abord :

Magnifiques, affables, irremplaçables, qui ont toujours été à mes cotés durant toutes ces années d'étude, même si, aucune dédicace ne pourrait être vraiment éloquente et exprimer la reconnaissance, l'amour, et le respect que j'ai pour eux. Ce témoignage est le moins que je puisse faire pour ceux qui m'ont enseignée dans leur école avant même que je ne découvre la première année primaire, et que je

sois suivie après toujours par eux aussi attentivement que possible, ce sont la source de l'affection, la source de mon bonheur.

Que Dieu vous bénisse, vous protège, et vous accorde santé et longue vie.

A ma chère sœur Radia qui fait partie de moi-même

A mes chers frères Mhenni amedyaz, tes visions et conseils m'ont été d'un apport époustouflant. Djaafer et Mezyan qui ont toujours semé leurs propres idées à la maison, aussi drôles qu'égayantes.

A mes amies, mes copines et mes fidèles compagnes dans les moments les plus délicats

A la mémoire de Nanna Geltoum qui n'a jamais cessé de se préoccuper de nous quand elle était de ce monde.

Que Dieu ait ton âme, et t'accueille en son vaste paradis.

A Nanna Djamilia et Nanna Zwina, je vous dédie ce modeste travail, signe de respect que je porte pour vous

A mes promoteurs :

« Monsieur A. Boukerou et madame Hammiche Dalila »

SABRINA

Dédicaces

Tout d'abord, louange à « Allah » qui m'a guidé sur le chemin droit tout au long du travail et m'a inspiré les bons pas et les justes réflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aura pas abouti.

A ma mère et père, qui sont sans reproche les initiateurs de ce que je suis devenue aujourd'hui. Soyez bénis, et que Dieu me permette de vous restituer un jour un peu de tout ce que vous m'avez donné.

A mon frère Moussa et sa femme Zouba ainsi mes sœurs, Noura, Farida, Salima.

Ames nièces Sara, Lylia, Asma et Manelle.

A mes amies de toujours Hassiba, Zohra et tous mes camarades.

SAMRA

Liste des abréviations

PVC : Polychlorure de vinyle.

PP : Polypropylène.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

FGO : Farine de grignon d'olive.

FGONT: Farine de grignon d'olive non traitée.

FGOT: Farine de grignon d'olive traitée.

DRX: Diffraction des rayons X.

MEB: Microscopie électronique à balayage.

IRTF: Infrarouge à Transformée de Fourier.

AM: Anhydride maléique.

PP-g-MA : Anhydride maléique greffé sur le PP.

FB : Farine de bois.

AC2 : PP-g-MA.

PET : Polyéthylène téréphtalate.

HDPE : Polyéthylène haute densité.

WPC: Wood Plastic Composites.

DOP: Dioctyle phtalate.

BZ : Borate de zinc.

FC : Fibre de coco.

PP-g-(m-TMI) : m-isopropényl-a-a-diméthylbenzyl-isocyanate.

ACI : PVC-g-MA.

PE-g-MA : Anhydride maléique greffé sur le PE.

CONE : Calorimétrie à cône.

PVC-g-MA : Anhydride maléique greffé sur le PVC.

MA : Anhydride maléique.

CVM : Chlorure de vinyle monomère.

MAPE : Polyéthylène maléaté.

SMA : Poly styrène-Co-anhydride maléique.

MAPP : Polypropylène maléaté.

MAA : Acide méthacrylique.

MMA : Méthyle méthacrylate.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

CBP : Composite bois-plastique ou composite bois-polymère.

SEBS-g-MA : Styrène-(éthylène-butène)-styrène un copolymère à trois blocs greffé avec de l'anhydride maléique.

MIF : Indice de fluidité.

MBS : Méthacrylate-butadiène-styrène.

ABS : Acrylobutadiène styrène.

UV : Ultraviolet.

Liste des figures

Figure. 1 : Matériau composite.....	3
Figure. 2 : Répartition des composites par activité et géographie (2011).....	4
Figure. 3 : Evolution des trois principaux marchés mondiaux de WPC de 2000 à 2010	8
Figure. 4 : La formule générale de PVC	9
Figure. 5 : Polymérisation de PVC.....	10
Figure. 6 : Classification des fibres naturelles	17
Figure. 7 : Origines des fibres végétales	18
Figure. 8 : Structure de cellulose.....	19
Figure. 9 : Structure moléculaire de l'hémicellulose.....	20
Figure. 10 : Représentation schématique de la lignine.....	21
Figure. 11 : Structure du bois	24
Figure. 12 : Représentation schématique d'une fibre de bois	24
Figure. 13 : Image du PVC-g-MA.....	42
Figure. 14 : Image de PP-g-MA	43
Figure. 15 : Image de la farine de bois	43
Figure. 16 : Photos de l'extrudeuse et la presse à injection.....	44
Figure. 17 : Echantillon sous forme d'haltère	44
Figure. 18 : Image de la machine de traction	46
Figure. 19 : Image de test d'absorption	47
Figure. 20 : Evolution de la contrainte à la rupture des composites PVC/FB bois traités avec PVC-g-MA ou PP-g-MA et non traités à différents taux de charge	48
Figure. 21 : Evolution du module d'Young des composites PVC/ farine de bois traités avec le PVC-g-MA ou PP-g-MA et non traités à différents taux de charge	50
Figure. 22 : Evolution de l'allongement à la rupture des composites PVC/ farine de bois traités avec le PVC-g-MA ou PP-g-MA et non traités à différents taux de charge.....	51

Figure. 23 : Microscopie en MEB des composites. (a) 20%FB, (b) 20%FB/3% PVC-g-MA et (c) 20%FB/3% PP-g-MA.....	52
Figure. 24 : Thermogramme TG des composites PVC/FB non traités et traités avec 20% de taux de charge	54
Figure. 25: Thermogramme DTG des composites PVC/FB non traités et traités à 20% du taux de charge.....	57
Figure. 26 : Évolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC/FB en fonction du temps.....	59
Figure.27 : Effet des agents de couplages sur le taux d'absorption d'eau (pour 30% du taux de charge).....	60

Liste des tableaux

Tableau. 1 : Principaux thermoplastiques	5
Tableau. 2 : Exemples de fibres végétales et leurs compositions	22
Tableau. 3 : Caractéristique de la résine PVC.....	40
Tableau. 4 : Propriétés physiques du DOP utilisé	41
Tableau. 5 : Caractéristiques de stabilisant thermique Ca/Zn	41
Tableau. 6 : Caractéristiques de l'acide stéarique	42
Tableau. 7 : Composition des formulations des mélanges PVC /farine de bois avec et sans PVC-g-MA ou PP-g-MA.....	45
Tableau. 8 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents échantillons.....	56

Sommaire

Introduction	1
--------------------	---

Chapitre I : Matériaux composites

I.1 Définition	3
I.2 Historique	3
I.3 Matrice polymère	4
I.3.1 Thermoplastiques	4
I.3.2 Thermodurcissables.....	5
I.3.3 Elastomères	6
I.4 Procédés de mise en œuvre des matériaux composites	6
I.4.1 Méthode par voie en solution	6
I.4.2 polymérisation in situ	6
I.4.3 Extrusion	6
I.5 Matériaux composites PVC/bois.....	7
I.5.1 Le polychlorure de vinyle	8
I.5.1.1 Procédés d'obtention du PVC	9
1) Synthèse du monomère.....	10
2) Polymérisation	10
a. Polymérisation en masse	10
b. Polymérisation en émulsion	11
c. Polymérisation en suspension.....	11
d. Polymérisation en solution	11
I.5.1.2 Propriétés physico-chimiques de PVC.....	11
a) Propriétés physiques et mécaniques	11
b) Propriétés chimiques	12
c) Propriétés électriques.....	12
d) Propriétés thermiques	12
e) Propriétés dimensionnelles	12
I.5.1.3 Ajout d'additifs au PVC.....	12
I.5.1.4 Dégradation thermique du P.V.C	15
a) Amorçage.....	15
b) Propagation.....	16

c) Terminaison	16
I.6 Les Renforts	16
I.6.1 Les fibres naturelles	17
I.6.2 Les fibres végétales	17
I.6.2.1 Définition	17
I.6.2.2 Origines des fibres végétales.....	18
I.6.2.3 Structure d'une fibre végétale	18
I.6.2.4 Composition chimique	19
a) La cellulose.....	19
b) Les hémicelluloses.....	19
c) La lignine.....	20
I.6.2.5 Quelques exemples de fibres végétales et leurs compositions.....	21
I.6.2.6 Enjeux de l'utilisation des fibres naturelles	22
I.6.2.7 La charge bois	23
1) Structure.....	23
2) Composition chimique.....	24
3) Propriétés d'usage.....	25
4) Dégradation.....	25
I.7 Interface bois/ polymères thermoplastiques	26
I.7.1 Modification de l'interface bois/ thermoplastique	26
I.7.1.1 Les méthodes physiques de modification de la surface	27
I.7.1.2 Les méthodes chimiques de modification de surface.....	27

Chapitre II : Rappel bibliographique

Rappel bibliographique	31
------------------------------	----

Chapitre III : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

III .1 Matériaux utilisés	40
III .1.1 polychlorure de vinyle (PVC).....	40
III .1.2 Additifs	40
III .1.3 PVC-g-MA	42
III .1.4 PP-g-MA.....	42

III .1.5 Farine de bois	43
III.2 Techniques expérimentales	44
III.2.1 Préparation des composites PVC/FB.....	44
III.3 Techniques de caractérisation.....	45
III.3.1 Essais de traction	45
III.3.2 Taux d'absorption d'eau (TH).....	46
III.3.3 Analyse Thermogravimétrique (ATG /DTG).....	47
III.3.4 Propriétés morphologique : Microscopie électronique à balayage (MEB)	47

Chapitre IV. Résultats et discussions

IV. Caractérisation des composites	48
IV.1 Caractérisation mécaniques	48
IV. 1.1 Test de traction	48
IV. 1.1.1 Evolution de la résistance à la rupture	48
IV. 1.1.2 Evolution du module d'Young.....	50
IV. 1.1.3 Evolution de l'allongement à la rupture	51
IV.2 Analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB).....	52
IV.3 Caractérisation thermique des composites	54
a) Comportement thermique de la matrice polychlorure de vinyle	55
b) Comportement thermique des composites PVC/FB.....	55
c) Effet de traitement	58
IV. 4 Caractérisation physique (Teste d'absorption d'eau)....	59
a) Effet du taux de charge.....	59
b) Effet du traitement avec l'agent de couplage PVC-g-MA et PP-g-MA.....	60
Conclusion.....	62
Références bibliographiques	
Annexe	

INTRODUCTION

Introduction

Depuis leur apparition, les matériaux plastiques ont connu un essor très rapide, touchant à divers secteurs d'activités industrielles. Mais le développement des technologies modernes a exigé l'utilisation de matériaux associant à la fois de bonnes propriétés mécaniques à une faible densité. Ceci a donné naissance à la première génération de matériaux composites utilisant les charges classiques [1].

La préservation de l'environnement passe par la conservation de la ressource fossile, la réduction des émissions de gaz à effet de serre et l'amélioration de la biodégradabilité des produits. De plus, l'utilisation des ressources renouvelables est motivée par leur grande abondance sur notre planète et leur caractère renouvelable ; c'est le cas par exemple de la cellulose, molécule organique naturelle la plus abondante sur terre, qui présente de ce fait un grand intérêt du point de vue industriel [2].

Ces dernières années, les composites bois/ thermoplastique ont suscité une attention considérable des industries du bois et du plastique à cause des nombreux avantages qu'ils présentent. Ces composites peuvent être fabriqués par différents procédés déjà utilisés dans l'industrie du plastique, ce qui présente un avantage au niveau de la formabilité, de la production et des coûts de fabrication [3]. La charge cellulosique comme le bois, présente des caractéristiques intéressantes : elles sont peu coûteuses, renouvelables, biodégradables, non abrasives et ont des propriétés spécifiques élevées.

L'incorporation de cellulose (farine de bois) dans la matrice polychlorure de vinyle affecte un grand nombre de propriétés. Cependant, il s'est avéré que la qualité de l'adhésion seule, ne prédomine pas les propriétés des composites mais d'autres facteurs rentrent également en jeu. Ces derniers sont aussi bien affectés par la fraction, la nature et la taille de la charge incorporée [4].

L'utilisation d'un agent de couplage est connue pour être l'un des moyens plus efficaces pour améliorer l'adhérence interfaciale entre la fibre et le thermoplastique. Une grande variété de produits chimiques tels que des silanes et des polyoléfinés maléates ont été explorés comme agent de couplage. Parmi ceux-ci, l'anhydride maléique greffé polypropylène (PP-g-MA) est l'un des plus populaires et largement utilisé [5].

C'est dans ce cadre qu'on peut placer notre travail dont l'objectif consiste à étudier l'effet de deux agents compatibilisants PP-g-MA et PVC-g-MA sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites PVC/ farine de bois.

Les étapes principales de ce travail et par ordre chronologique consistent à :

1. Préparer la farine de bois (tamisage).
2. Préparation des composites par extrusion.
3. Caractérisation des composites.
 - Caractérisation mécanique (traction).
 - Caractérisation thermique (ATG).
 - Caractérisation morphologique (MEB).
 - Caractérisation physique (absorption d'eau)

Notre mémoire rassemble les chapitres suivants :

- Généralités sur les matériaux composites.
- Rappel bibliographique.
- Présentation des matériaux utilisés et techniques expérimentales.
- Résultats et discussions.
- Conclusion.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES

Chapitre I. Matériaux composites

D'une manière générale, les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer toutes les propriétés souhaitées en terme de rigidité, résistance mécanique, légèreté ou autre propriété physico-chimique, électrique, optique. C'est pourquoi on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites [6].

I.1 Définition

Le matériau composite est défini comme étant un produit constitué d'au moins de deux matériaux non miscibles : le renfort et la matrice (figure.1). Ces deux matériaux n'ont pas une forte capacité d'adhésion entre eux. Le nouveau matériau ainsi formé présente un ensemble de propriétés que l'on ne trouverait pas dans chacun des éléments pris séparément [7].

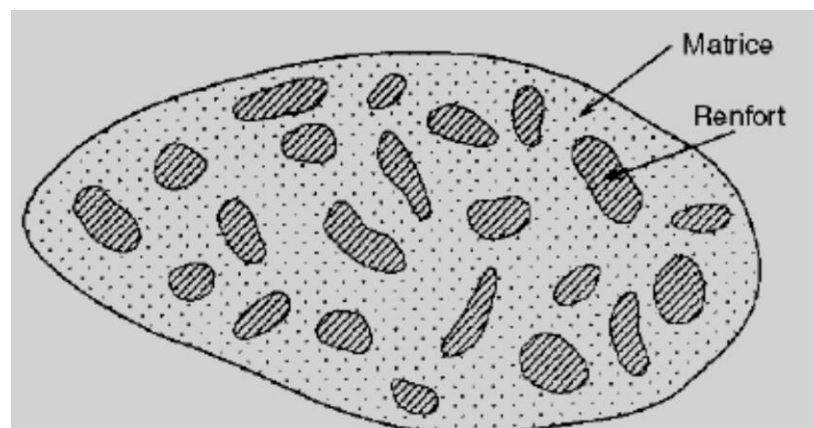


Figure. 1 : Matériau composite

I.2 Historique

Afin de décrire l'histoire des matériaux composites, il faut remonter à la préhistoire, à l'époque Néolithique, vers la fin du XI^e millénaire av. J.-C, où les groupes humains du croissant fertile (les territoires des Etats actuels du Liban, de Chypre, du Koweït, de Palestine ainsi que des parties de la Jordanie, de la Syrie, de l'Irak), commencent à domestiquer les animaux et à utiliser la plante, puis à fabriquer des poteries en terre cuite au début du VII^e millénaire av. J.-C. Cette époque-là marque le début de l'histoire des

matériaux composites où apparaissent les habitations en mélange de terre et de brindilles ou de branches. Les nouvelles connaissances et pratiques qui caractérisent le Néolithique du Proche-Orient vont gagner l'Europe de l'Ouest à partir de 6500 av. J.-C.

Actuellement, les matériaux composites présentent beaucoup d'avantages liés notamment à leur gain en masse important tout en conservant des propriétés mécaniques élevées. Cette particularité peut permettre d'économiser beaucoup d'énergie et donc de concurrencer les métaux. Ceci explique leur utilisation croissante dans les différentes industries aéronautiques, spatiales et des transports en général (figure.2) [7].

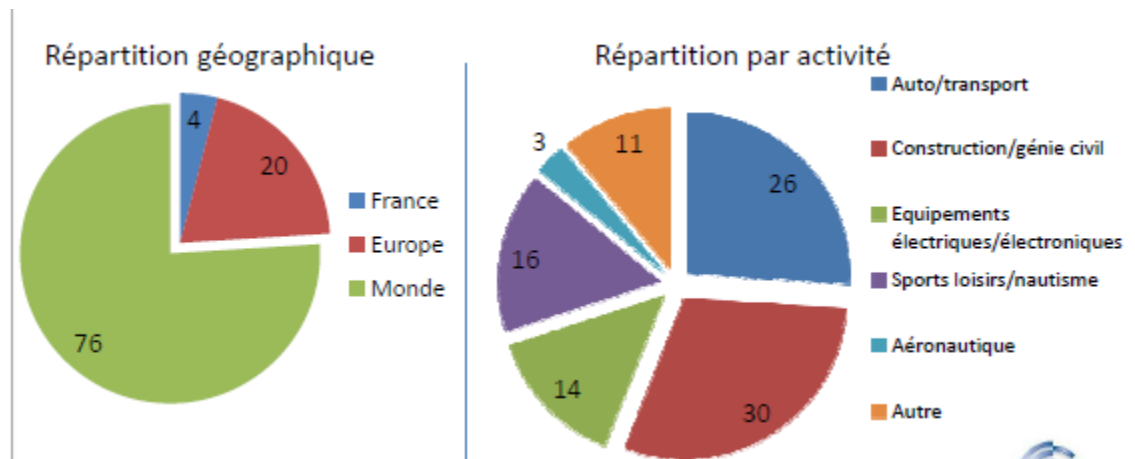


Figure. 2 : Répartition des composites par activité et géographie (2011) [8]

I.3 Matrice polymère

Le choix de la matrice pour le composite est très important. La matrice doit aussi avoir une masse volumique faible pour conférer des propriétés mécaniques spécifiques élevées aux matériaux composites [9]. Il existe trois catégories de résines polymères :

I.3.1 Thermoplastiques

Sous l'effet de la chaleur, les chaînes d'un polymère thermoplastique glissent les unes par rapport aux autres. Le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en

forme. Après refroidissement, la forme donnée est figée. Sous l'action de la chaleur le polymère redevient malléable et peut être remis en forme [10]. Le tableau. 1, représente les principaux thermoplastiques.

Matrices	Propriétés	Applications
PE (polyéthylène)	Transparence, souplesse	Films, sacs, bouteilles
PEHD (polyéthylène haute densité)	Opacité, rigidité	Bidons, conteneurs, poubelles, seaux, jouets, bouteilles de lait
PVC (polychlorure de vinyle)	Transparence, rigidité	Mobilier (bancs, fenêtres...), barrières, jouets, revêtements...
PET (polyéthylène téréphtalate)	Transparence, tenue à la pression interne	Bouteilles, boissons gazeuses, pull, rembourrage
PP (polypropylène)	Rigidité, résistance aux chocs	Boîtes, bacs, conteneurs, pare-chocs, tubes

Tableau. 1 : Principaux thermoplastiques [11]

I.3.2 Thermodurcissables

Les Thermodurcissables ou thermodurs sont des matières réticulées (macromolécules tridimensionnelles). Au cours de leur transformation la structure finale des macromolécules est obtenue par des réactions chimiques irréversibles [10]. Ils sont infusibles et insolubles.

I.3.3 Elastomères

Les élastomères sont des matières réticulées d'une manière incomplète. Le degré de réticulation est faible à la différence des thermodurcissables. Les pontages permettent aux macromolécules de revenir en place plus ou moins rapidement après une déformation sous contraintes. C'est la propriété fondamentale des élastomères [10].

I.4 Procédés de mise en œuvre des matériaux composites

Les trois procédés les plus connus de production de matériaux composites sont méthode par voie en solution, polymérisation in situ et la méthode à l'état fondue.

I.4.1 Méthode par voie en solution

Elle consiste à dissoudre la matrice dans un solvant puis à introduire la charge afin de l'activer grâce à un agent, souvent oxydant. L'ensemble subit ensuite une précipitation puis il est filtré et séché.

I.4.2 Polymérisation in situ

On peut aussi disperser la matrice dans un non solvant ou polymériser le monomère et/ou la charge in situ. Cette méthode a été retenue pour la synthèse de matériaux composites possédant des propriétés électriques.

L'inconvénient majeur dans ce type de procédé est la nécessité que les constituants possèdent des propriétés chimiques proches, et, en particulier, qu'ils soient compatibles avec un même solvant. De plus, il convient que le composite résultant soit non soluble dans ce solvant. Enfin, ce genre de réaction s'effectue souvent en milieu agité, et les conditions d'agitation sont parfois difficiles à contrôler dans le cas d'un milieu évolutif. Cela peut alors générer une inhomogénéité des propriétés d'usage du matériau composite [6].

I.4.3 Extrusion

Dans le cas d'une production par extrusion, les produits, initialement sous forme de poudre, flocons, paillettes, granulés, fibres, sont préchauffés avant d'être introduits en amont d'une vis extrudeuse qui permet de disperser la charge dans la matrice et d'effectuer ainsi un mélange intime entre les constituants. Cette méthode nécessite une compatibilité thermique entre les produits. En particulier, lorsque plusieurs polymères sont utilisés, il ne faut pas que l'un d'eux soit thermiquement dégradé tandis que d'autres ne sont pas fondus. En outre, les contraintes de cisaillement doivent être choisies pour disperser parfaitement

la charge dans la matrice et éviter les points de concentration de charge résultant de l'agglomération de celle-ci. Enfin, se pose également le problème de compatibilité d'interface entre les constituants. Pour pallier ce problème, des agents couplant peuvent être introduits dans le mélange afin de modifier les charges de surface et améliorer l'adhésion à l'interface matrice/charge [6].

I.5 Matériaux composites PVC/bois

Les matériaux composites à matrice polymère thermoplastique renforcée par des fibres de bois sont internationalement connus sous le sigle WPC de *Wood Plastic Composites*.

Il faut noter que cette dénomination englobe de façon très générale les composites réalisés avec tous les types de polymères et tous les types de fibres végétales. Il s'agit pourtant de matériaux différents tant par leurs caractéristiques physico-chimiques que par leurs procédés de mise en œuvre ou par les solutions de recyclage en fin de vie.

Les WPC sont produits industriellement depuis les années 80 mais le marché a sensiblement augmenté depuis une dizaine d'années à peine, essentiellement aux Etats-Unis [12]. Plusieurs fabricants de composites thermoplastiques/fibres de verre ou de carbone se sont tournés vers les fibres végétales pour plusieurs raisons : ces fibres permettent de réduire l'usure des machines de mise en forme et de diminuer le poids du composite tout en étant une ressource renouvelable, biodégradable et économique.

Le remplacement de fibres minérales ou organiques par des fibres végétales est effectivement très avantageux, notamment dans le domaine des transports [13]. La consommation énergétique et la participation à l'effet de serre (émissions de CO₂, CH₄, NO₂) lors de la fabrication et l'utilisation d'un composite à base de fibres végétales, sont nettement inférieures à celles du même polymère non chargé ou du composite renforcé par des fibres minérales. Cependant, la fabrication et l'utilisation de composite à base de fibres végétales participent davantage à l'eutrophisation de l'eau et des sols à cause de l'utilisation d'engrais lors de la culture de la plante.

En ce qui concerne la production et le marché des WPC, les principaux fabricants et consommateurs de WPC sont situés en Amérique du Nord. La demande a plus que doublé entre 2001 et 2005 atteignant 700 000 tonnes cette même année (Figure. 3).

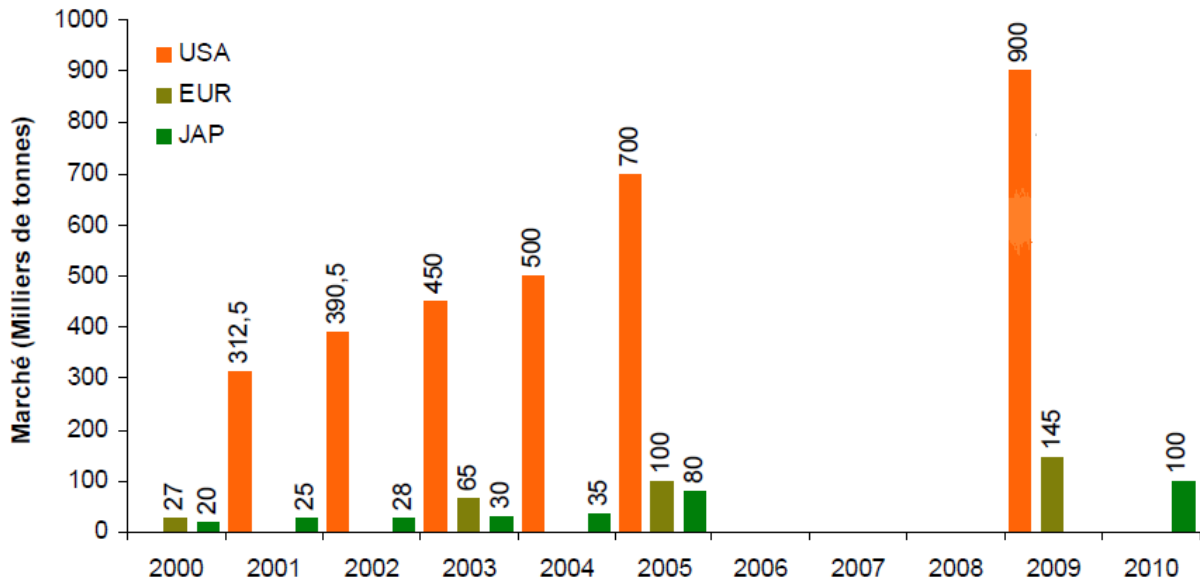


Figure. 3 : Evolution des trois principaux marchés mondiaux de WPC de 2000 à 2010

Soixante-quinze pour cent des renforts végétaux utilisés dans l'industrie des WPC sont des particules de bois. Les fibres longues comme celles de chanvre, de lin, d'abaca, ou de sisal sont également utilisées. Depuis près de vingt ans, de nombreuses recherches ont été effectuées sur les WPC, surtout en Amérique du Nord. En raison de l'évolution du marché pour les composites à base de PE et de PP, la majeure partie des recherches s'est essentiellement focalisée sur ces deux matrices. Les paramètres les plus étudiés sont :

- l'adhésion fibre/matrice,
- la taille et le taux de renfort des fibres,
- la durabilité des produits (dégradation due au soleil, à l'humidité, aux champignons et aux insectes) [12].

Il est nécessaire de rappeler les caractéristiques les plus importantes des deux constituants majoritaires du matériau composite étudié : le PVC et le bois.

I.5.1 Polychlorure de vinyle

Dans ce présent travail nous nous sommes intéressés au polychlorure de vinyle, du fait qu'il est très utilisé et il vient juste après le polyéthylène.

Le poly (chlorure de vinyle), dont le symbole international PVC découle de l'appellation anglaise « Poly VinylChloride », est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %). Comme tous les polymères, le PVC est une longue chaîne composée d'éléments identiques ou monomères. Il s'agit du monomère de chlorure de vinyle ($\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$). Une molécule de PVC contient 750 à 1500 monomères [14]. La figure.4, représente la formule générale de PVC.

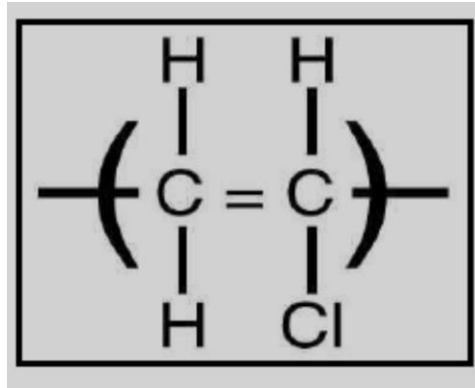


Figure. 4 : La formule générale de PVC [14]

La production industrielle du PVC remonte au début des années 1930. C'est un plastique très présent dans notre vie quotidienne car l'ensemble de ses propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié selon les besoins en font un matériau adapté à de multiples usages. Le PVC est présent dans tous les secteurs économiques : bâtiment, emballage, électricité, électronique, biens de consommation, santé, transports. C'est la troisième matière plastique employée dans le monde (20 % de la consommation mondiale totale des plastiques, soit de l'ordre de 28 millions de tonnes) [15].

I.5.1.1 Procédés d'obtention du PVC

Découvert en 1835 par le physicien français Victor Regnault. Le chlore est obtenu par électrolyse du sel (chlorure de sodium: NaCl). Par suite de réactions entre le chlore et l'éthylène, on obtient le chlorure de vinyle monomère (CVM) qui, par polymérisation, donne le PVC. La polymérisation est la réaction chimique par laquelle les molécules s'additionnent les unes aux autres pour former une chaîne de grande longueur. Le schéma est le suivant :

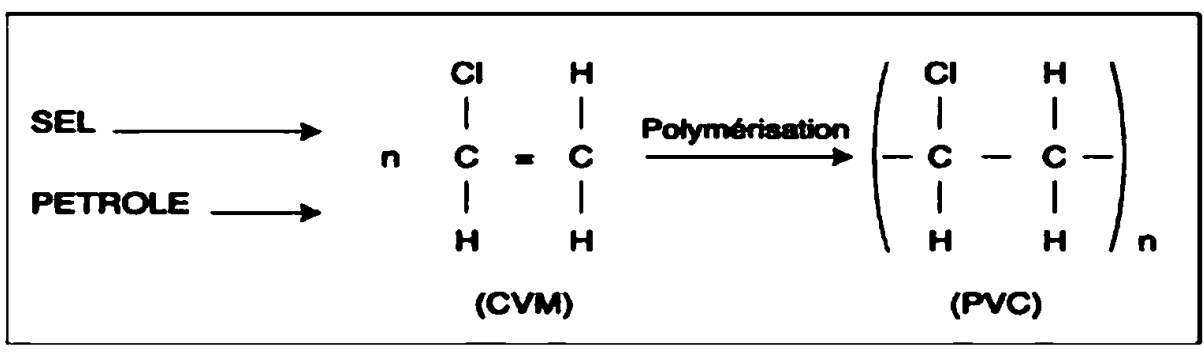
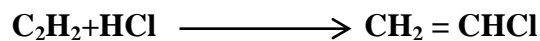


Figure. 5 : Polymérisation de PVC [14]

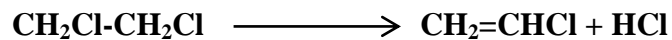
1) Synthèse du monomère

La synthèse du chlorure de vinyle monomère (CVM) est réalisée suivant deux principaux procédés [16] :

- L'addition du gaz chlorhydrique sur l'acétylène :



- La chloration de l'éthylène en 1,2-dichloroéthane, puis pyrolyse de ce dernier :



2) Polymérisation

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes déterminées dont la répartition présente une allure gaussienne asymétrique. C'est une réaction fortement exothermique [16]. Il existe plusieurs procédés de fabrication du PVC et on peut citer :

a. Polymérisation en masse

La polymérisation se fait en présence d'un catalyseur (peroxyde en général). Les produits obtenus sont d'une excellente pureté, d'une bonne transparence et font preuve d'une faible absorption d'eau [17,18].

b. Polymérisation en émulsion

Dans ce mode de polymérisation, le chlorure de vinyle monomère liquide est émulsifié dans l'eau sous pression. La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Après séchage, on obtient des grains de PVC de 15 à 20 μ m de diamètre. Les chaînes du PVC obtenues ont un poids moléculaire bas, et la présence de ces émulsifiants augmente l'absorption d'eau [17,18].

c. Polymérisation en suspension

Le chlorure de vinyle monomère est dispersé dans l'eau par agitation. On obtient alors de petites gouttelettes. La suspension est maintenue par un agent de tensioactif (Gélatine, la cellulose). Le PVC polymérisé obtenu possède de bonnes propriétés mécaniques et électriques et son absorption en eau est très faible [17,18].

d. Polymérisation en solution

Elle est abandonnée, elle consiste à ajouter au monomère une certaine quantité de solvant dans lequel le polymère est insoluble, la séparation se fait par une simple filtration [17,18].

I.5.1.2 Propriétés physico-chimiques de PVC**a) Propriétés physiques et mécaniques**

Le PVC est un polymère atactique donc essentiellement amorphe, mais il arrive que, localement, sur de courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, mais le taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15 %. La masse volumique du PVC est de 1,38 g/cm³. Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau [19].

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse. Les PVC offrent une excellente résistance à l'abrasion. Les PVC sont

fragiles aux chocs à basses températures. L'addition de plastifiants diminue la température de transition vitreuse, ce qui permet de proposer un PVC souple à température ambiante.

b) Propriétés chimiques

Le PVC non plastifié résiste bien (jusqu'à 60°C) aux acides et bases ainsi qu'aux huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones qui occasionnent un gonflement. Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire.

Action physiologique-alimentarité : les vinyliques peuvent convenir pour la fabrication d'objets satisfaisant aux règlements sur les denrées alimentaires et les objets à contact alimentaire [19].

c) Propriétés électriques

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

d) Propriétés thermiques

Le PVC (amorphe) a une température de transition vitreuse comprise entre 75 et 80°C, C'est dire qu'à température ambiante, il est rigide et qu'au-dessus de 80°C, il est caoutchouteux (faible résistance, grande déformation). Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto extinguable [19].

e) Propriétés dimensionnelles

Le PVC présente une bonne stabilité dimensionnelle et un retrait limité dû à sa structure amorphe.

I.5.1.3 Ajout d'additifs au PVC

Le chlorure de polyvinyle (PVC) seul est un plastique très instable et il se brise facilement. Depuis 1930, des additifs tels des plastifiants, des lubrifiants et des

stabilisateurs thermiques y sont ajoutés afin de donner certaines caractéristiques aux plastiques comme la flexibilité, la résistance à la chaleur et la durabilité [19].

• Stabilisants

Sous l'effet de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, les molécules de PVC se dégradent avec départ de chlorure d'hydrogène qui catalyse lui-même la réaction (réaction **autocatalytique**). Il y a **déhydrochloruration** intramoléculaire du polymère, donnant lieu à la formation de chaînes polyéniques conjuguées et à l'apparition d'une coloration jaune puis brune, progressivement. La poursuite intermoléculaire de la déhydrochloruration provoque une réticulation des chaînes entre elles, conduisant à l'obtention d'un produit charbonné infusible [15].

Le rôle de la stabilisation est double :

- ✓ fixer le chlorure d'hydrogène libéré pour empêcher la réaction autocatalytique ;
- ✓ réagir sur les liaisons insaturées pour supprimer les structures polyéniques.

• Lubrifiants

La mise en œuvre du PVC à température élevée fait intervenir des forces de frottement entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation et entre les grains ou les macromolécules du polymère lui-même.

Le rôle du lubrifiant est donc de maîtriser et régulariser ces forces de frottement. Il en existe deux grandes familles :

- ✓ **externes** : leur action vise à combattre les frottements sur les parois métalliques des outillages en facilitant le glissement de la matière plastique et en évitant les collages sur ceux-ci ; ils sont peu compatibles avec le polymère ; on utilise généralement des paraffines et des cires de polyéthylène ;
- ✓ **internes** : leur action consiste à réduire les frottements intermoléculaires qui provoquent l'échauffement du polymère et risquent d'entraîner sa dégradation thermique ; ces lubrifiants, compatibles avec le PVC pour éviter toute migration hors du polymère, sont des dérivés des alcools et esters d'acides gras, souvent de l'acide stéarique [15].

Certains lubrifiants combinent ces deux effets.

● Plastifiants

Le rôle du plastifiant est de diminuer les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. Cela permet d'abaisser la température de transition vitreuse du PVC (78°C pour le PVC pur) et d'obtenir un comportement souple et une meilleure résistance au choc, à température ambiante.

Les plastifiants les plus communément utilisés sont les esters phtaliques (diisooctyle, dibutyle, diisononyle, diisododécyle), phosphoriques et adipiques.

On trouve aussi des plastifiants polymériques de masses moléculaires variées. Ces produits peu volatils résistent bien à la migration [15].

● Charges

Ce sont des substances inertes, minérales en général, qui sont incorporées dans les mélanges pour modifier certaines propriétés (mécaniques, électriques, thermiques), améliorer l'aspect de surface ou réduire le prix de revient des produits finis. Les plus utilisées sont :

- ✓ les carbonates de calcium (naturels ou précipités) ;
- ✓ les kaolins calcinés ;
- ✓ le talc ;
- ✓ les dolomies ;
- ✓ le sulfate de baryum ;
- ✓ les oxydes métalliques.

● Colorants et pigments

Ajoutés à faibles doses, en général, ces adjuvants permettent d'obtenir une gamme de coloris très étendue. Ils se classent en plusieurs catégories :

- ✓ colorants organiques de type azoïque, anthraquinonique solubles dans le polymère et formant avec celui-ci une phase homogène ;
- ✓ pigments minéraux (oxydes de titane, de fer, de chrome, de manganèse, de cobalt...)
- ✓ composés organométalliques (phtalocyanine de cuivre...)
- ✓ noir de carbone ;

- ✓ pigments métallisés.

Contrairement aux colorants, les pigments sont insolubles dans le polymère et se retrouvent sous forme de suspension de particules dans le produit fini [15].

● Agents antichocs

Ils sont destinés à améliorer la résistance aux chocs du PVC, en particulier à basse température. Ce sont généralement des polymères et des copolymères de types :

- ✓ polyéthylènes chlorés ;
- ✓ polyacrylates ;
- ✓ copolymères MBS ou ABS.
- ✓

● Autres adjuvants

Pour répondre à des exigences particulières, on peut incorporer au PVC des produits tels que des agents :

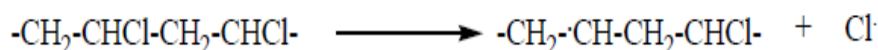
- ✓ antistatiques ;
- ✓ fongicides ;
- ✓ gonflants ;
- ✓ protecteurs contre le rayonnement ultraviolet ;
- ✓ processing-aids pour améliorer la gélification du mélange prêt à l'emploi.

I.5.1.4 Dégradation thermique du P.V.C

Sous l'influence de la chaleur, le PVC subit une dégradation profonde, accompagnée d'une coloration caractéristique. Plus cette dernière s'accroît, plus les propriétés du PVC décroissent, et devient de plus en plus fendillé et cassant et fini par se désagréger complètement. Ce processus est déclenché selon deux étapes principales :

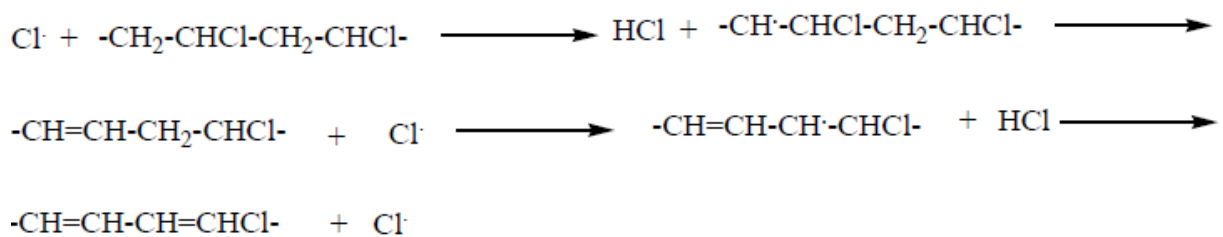
a) Amorçage

La dégradation thermique du PVC produit des atomes de chlore labiles, où le radical chlore est encore séparé pendant que le radical hydrogène correspondant reste sur la chaîne.



b) Propagation

La réaction de dégradation thermique la plus importante est la formation de l'acide chlorhydrique, laissant la place à une double liaison. Cette déshydrochloruration obéit à un mécanisme ionique, c'est-à-dire que le chlore est séparé en tant qu'anion et l'hydrogène en tant que proton à partir d'une unité structurale, il déstabilise l'unité structurale voisine et facilite donc une propagation en cascade, ce qu'on l'appelle en anglais « unzipping » donnant ainsi naissance à des séquences de double liaisons conjuguées, appelées un polyène conjugué, responsable des colorations parasites, cette réaction est catalysée par l'acide chlorhydrique formé [14].



Les atomes de chlore peuvent s'échapper de cet environnement et attaquer une autre chaîne.

c) Terminaison

La réaction est terminée par :



Certaines observations expérimentales ne peuvent pas être expliquées par les mécanismes radicalaires et il est particulièrement difficile à expliquer l'effet de HCl. Lorsque le nombre de doubles liaisons conjuguées formées devient égal ou supérieur à 5, le PVC commence à se colorer, il devient brun puis noirci, avec augmentation du nombre de réticulation, si le phénomène continue [14].

I.6 Les Renforts

Le renfort représente la phase discontinue d'un matériau composite, il contribue à améliorer la résistance mécanique de ce dernier et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres. Comme les fibres de verre, de carbone, ainsi que les fibres

végétales (lin, coton, farine de bois, jute, chanvre, grignon d'olive... etc.) [20, 21, 22]. Dans cette présente étude, nous nous intéressons aux renforts végétaux.

I.6.1 Les fibres naturelles

Les fibres naturelles sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et d'argile étaient mélangés pour construire des murs. Au cours de la dernière décennie, les composites renforcés de fibres naturelles ont reçu une attention croissante, tant auprès du monde universitaire que de diverses industries. Il existe une grande variété de fibres naturelles qui peuvent être utilisées pour le renforcement ou comme charges (Figure.6) [23].

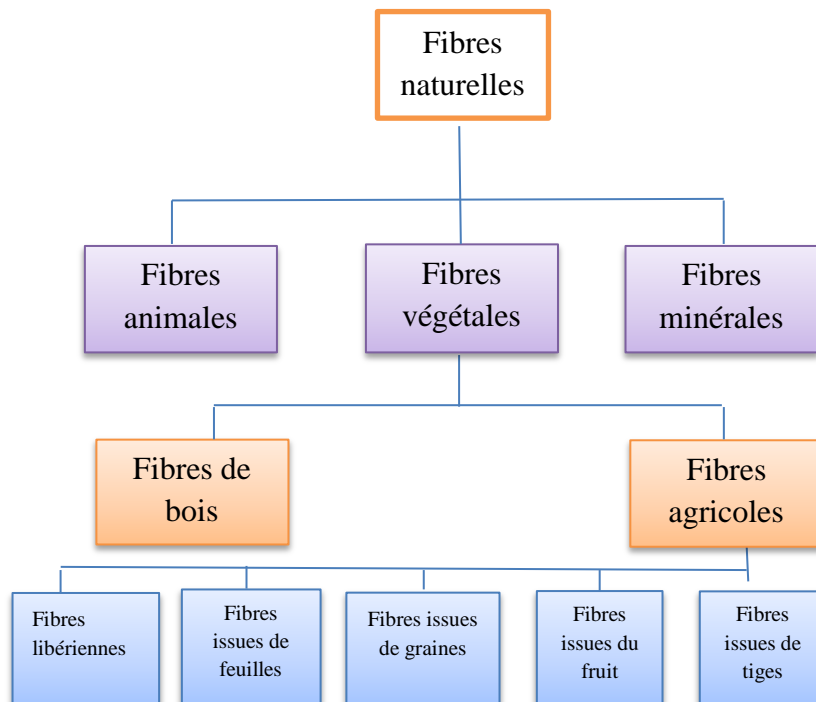


Figure. 6 : Classification des fibres naturelles [23]

I.6.2 Les fibres végétales

I.6.2.1 Définition

Une fibre végétale est une expansion cellulaire morte qui principalement composée de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et de pectine. Elle est soit isolée, soit regroupée

avec d'autres en un faisceau. Il est primordial de ne pas confondre fibre unitaire (ou fibre élémentaire) et faisceau de fibres. Une fibre unitaire correspond à une cellule élémentaire fibreuse, qui, regroupée avec d'autres, forme un faisceau de fibres ; le lien interstitiel entre les fibres unitaires étant composé principalement de lignine et d'hémicelluloses. Ce sont généralement ces faisceaux de fibres qui sont communément appelés « fibres végétales » [24].

I.6.2.2 Origines des fibres végétales

La figure suivante montre différents origines des fibres végétales.

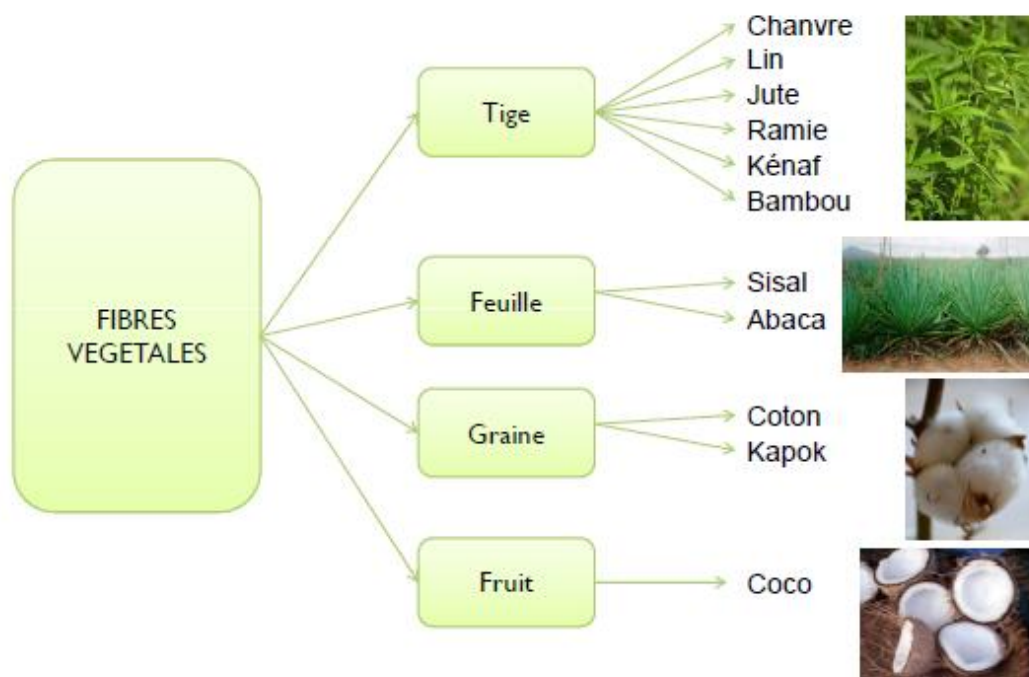


Figure. 7 : Origines des fibres végétales [25]

I.6.2.3 Structure d'une fibre végétale

Les fibres végétales sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. Dans une proportion beaucoup plus faible, elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques. Contrairement aux autres composants des fibres qui possèdent une structure amorphe, la cellulose possède une structure en grande partie cristalline. La cellulose cristalline est l'un des polymères ayant le module d'élasticité le plus élevé, soit environ 136 GPa à comparer au 75 GPa de la fibre de verre. Cette rigidité provient de la structure cristalline qui suit un

agencement supramoléculaire hélicoïdal très ordonné. Il est important de noter que cette structure moléculaire particulière entraîne lors d'une élongation des fibres, un couplage torsion/traction qui peut avoir des conséquences sur l'interface, sur la déformation ou sur les mécanismes de rupture du composite. A l'intérieur de la fibre, les chaînes cellulosiques sont réunies en micro fibrilles qui en s'agglomérant forment des fibrilles sur plusieurs couches. L'angle qui existe entre ces éléments très structurés et l'axe de la fibre conditionne la rigidité de la fibre. Les liaisons hydrogènes qui s'établissent le long et entre les chaînes cellulosiques sont à la base des bonnes propriétés des fibres cellulosiques. Ces différences, constitutives ainsi qu'anatomiques, qui vont donner la grande variabilité des propriétés physico-mécaniques des fibres naturelles [26].

I.6.2.4 Composition chimique

a) La cellulose

La cellulose est le constituant qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. Elle se situe dans la paroi des fibres et constitue la substance organique la plus abondante dans la nature puisqu'on estime sa production mondiale à environ $1,3 \cdot 10^{10}$ tonne par an. A l'échelle d'un arbre cela correspond à la formation de 10 g de cellulose par jour.

La cellulose est un homopolysaccharide composé d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique β (1-4) (figure. 8) [27].

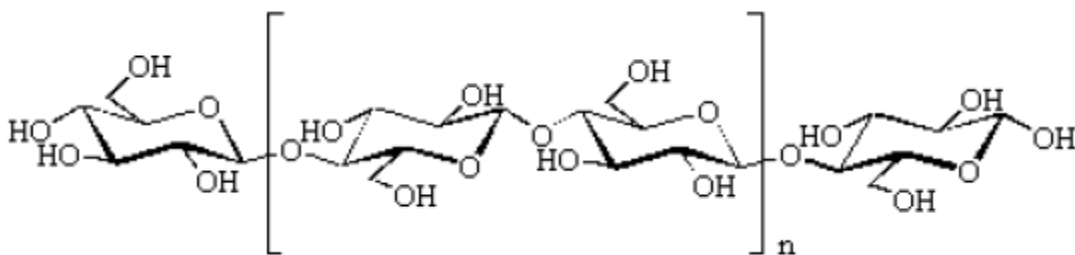


Figure. 8 : Structure de cellulose

b) Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides, qui se trouvent dans tous les végétaux caractérisés par des masses molaires beaucoup plus faibles que celle de la cellulose et par des structures moins régulières à la fois par la présence de différentes unités dans leurs chaînes et/ou de ramifications. Si l'on considère que le bois est un matériau composite

dans lequel la cellulose est la fibre de renfort et la lignine est la matrice, les hémicelluloses jouent le rôle de compatibilisant à l'interface entre ces deux éléments.

Les hémicelluloses se caractérisent par leur solubilité dans des solutions alcalines diluées. Typiquement, une solution à 10 g de soude est nécessaire pour extraire les hémicelluloses qui reprécipitent lors de la neutralisation du milieu [27]. La Figure.9, représente la structure moléculaire de l'hémicellulose.

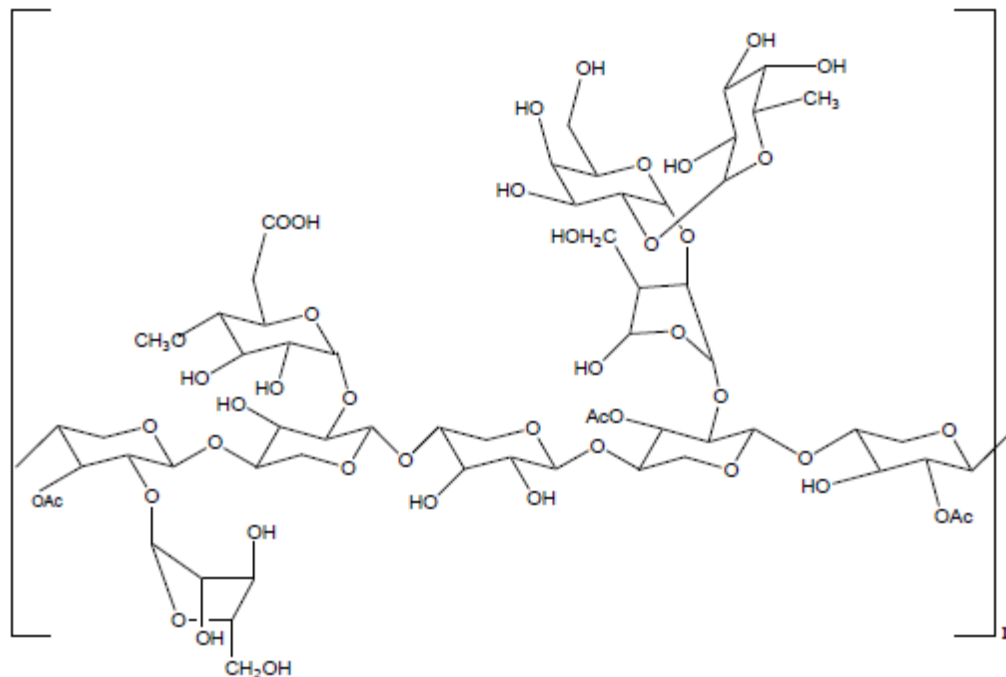


Figure. 9 : Structure moléculaire de l'hémicellulose [28]

c) La lignine

La lignine est une macromolécule extrêmement hétérogène composée de polymères aromatiques. Elle représente, après les polysaccharides, le polymère naturel le plus abondant sur terre. Elle participe à la rigidité structurale des parois cellulaires et protège les plantes contre l'attaque des organismes pathogènes. La lignine est une molécule à trois dimensions composée d'unités de phényle propane (Figure. 10). Les unités primaires (monolignols) constituant la lignine sont l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool p-coumarylique (Figure). Au cours du processus de lignification, des phénoloxydases végétales telles que les laccases interviennent et permettent la polymérisation des différentes unités élémentaires. Une fois synthétisée, la lignine

s'associe avec les différents polysaccharides pour former une matrice constitutive de la paroi végétale [23].

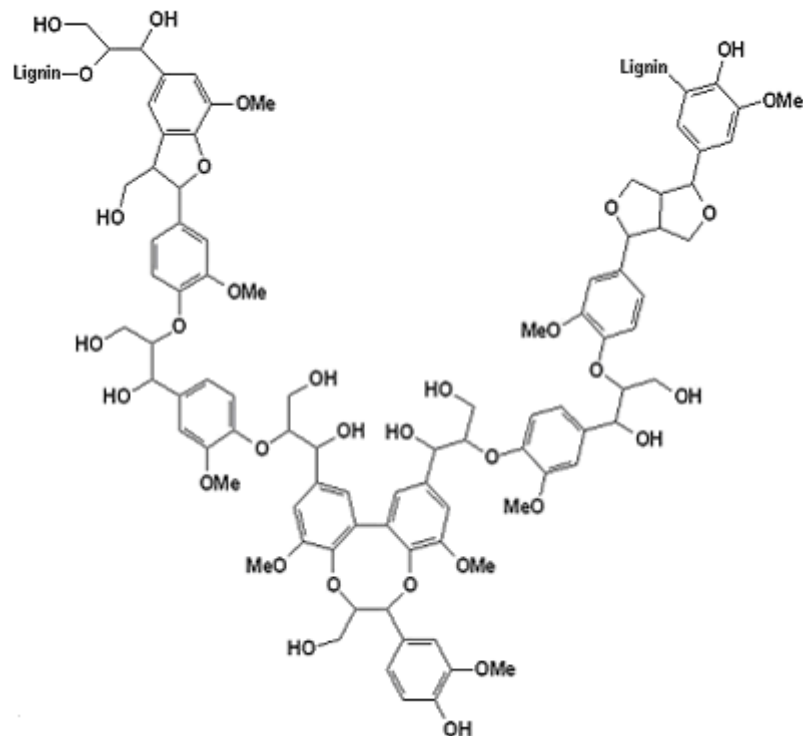


Figure. 10 : Représentation schématique de la lignine [23]

La lignine est totalement amorphe et hydrophobe. Elle est soluble à chaud dans la soude, facilement oxydée et facilement condensable avec du phénol [23].

I.6.2.5 Quelques exemples de fibres végétales et leurs compositions

La proportion d'holocellulose (cellulose, hémicellulose) et de lignine varie beaucoup selon les fibres naturelles (jute, bois, sisal, kenaf, etc.). A titre d'exemples, le tableau.2, résume quelques exemples de fibres végétales et leurs compositions [28].

Fibres végétales	Composition(%)	Domaine d'application
<i>Jute</i>	Cellulose : 64,4 Hémicellulose : 12,0 Pectine : 0,2 Lignine : 11,8 Hydrosolubles : 1,1 Cire : 0,5	tapis, sac, enrubannage
<i>Lin</i>	Cellulose : 62,1 Hémicelluloses : 16,7 Pectines : 1,8 Lignines : 2,0 Hydrosolubles : 3,9 Cires : 1,5	Textile (serviettes)
<i>Chanvre</i>	Cellulose : 67,0 Hémicelluloses : 16,1 Pectines : 0,8 Lignines : 3,3 Hydrosolubles : 2,1 Cires : 0,7	Cordage
<i>Ramie</i>	Cellulose : 68,8 Hémicelluloses : 13,1 Pectines : 1,9 Lignines : 0,6 Hydrosolubles : 5,5 Cires : 0,3	Textile (en mélange avec du coton ou du polyester)

Tableau. 2 : Exemples de fibres végétales et leurs compositions

I.6.2.6 Enjeux de l'utilisation des fibres naturelles

D'une manière générale, l'utilisation de fibres naturelles comme renforts de matériaux composites se justifie pour :

- ✓ Valoriser une ressource locale dans des pays industrialisés ou peu industrialisés, les composites à fibres naturelles ouvrent de nouveaux débouchés aux produits agricoles.
- ✓ Développer des matériaux et des technologies prenant en compte l'impact sur l'environnement. Les fibres naturelles sont produites et se recyclent naturellement sur terre depuis des millions d'années (matériaux biodégradables et renouvelables par culture).

Le choix des fibres provenant d'un milieu naturel et présentant des performances mécaniques intéressantes est guidé par :

- ✓ Leur origine et leur fonction.
- ✓ Leur disponibilité : une fibre naturelle est considérée comme disponible si le volume de fibres présent sur le marché est suffisant pour réaliser des pièces industrielles. Sa production est liée aux débouchés.
- ✓ Leur composition et leur structure souvent complexes. Bien que les matériaux composites soient souvent présentés comme originaux et innovants, le milieu naturel en offre déjà un large panel, que ce soit dans le monde végétal ou dans le monde animal. Une multitude de matériaux naturels, les uns rigides mais légers, comme les coquilles de noix, et les autres souples mais résistants, comme le bois, doivent leurs propriétés mécaniques à leur structure composite [28].

I.6.2.7 La charge bois

Le bois est un matériau complexe produit par le biais de la photosynthèse. Les feuilles produisent du glucose à partir du CO_2 de l'air et de la lumière du soleil. Ce glucose est ensuite transporté jusqu'aux cellules où il sert de nourriture et de matière pour la construction de nouvelles cellules. Cette méthode de synthèse est très sensible aux conditions climatiques, c'est pourquoi le bois est un matériau naturellement très hétérogène.

Les bois se classent en deux catégories d'essences : les feuillus (angiospermes) et les résineux (gymnospermes). Leur composition chimique et leur structure en dépendent fortement [29].

1) Structure

Le bois révèle une structure fibreuse constituée de cellules allongées orientées selon la longueur du tronc. L'anatomie des gymnospermes (résineux) est relativement simple. Ils sont constitués à 95% de trachéides, cellules allongées fermées aux extrémités, qui communiquent entre elles par des ponctuations [30]. Les trachéides assurent le double rôle de conduction de la sève et de support mécanique. Les angiospermes (feuilles) révèlent une organisation cellulaire plus complexe, contenant un nombre d'éléments plus grand avec un agencement plus variable. Le bois est constitué de fibres : cellules allongées à parois épaisses, assurant le maintien mécanique du bois, de vaisseaux permettant la

circulation de la sève et de cellules parenchymateuses jouant le rôle de stock en nutriment (amidon) (figure.11).

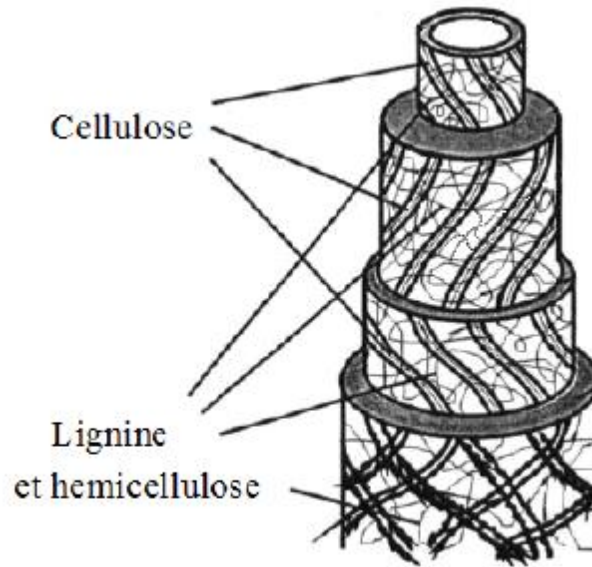


Figure. 11 : Structure du bois [23]

2) Composition chimique

Le bois est principalement constitué de matériaux moléculaires et macromoléculaires: cellulose, hémicelluloses et lignines, qui sont étroitement associés dans les parois cellulaires. La figure.12, représente les interactions entre les différents constituants chimiques dans une fibre du bois.

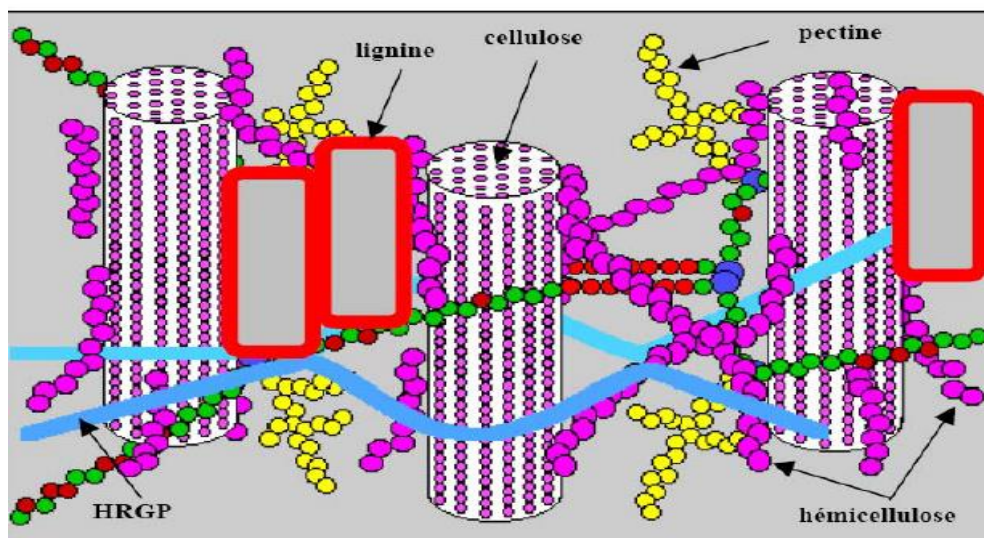


Figure. 12 : Représentation schématique d'une fibre de bois [29]

La cellulose est concentrée à l'intérieur de la fibre, les parois extérieures de la fibre sont composées principalement de lignines et d'hémicelluloses. Les lamelles de jonction inter-fibres sont composées presque uniquement de lignines. A l'état naturel, les fibres sont liées entre elles par une interaction des lignines et des hémicelluloses : la lignine joint les fibres de bois entre elles, les hémicelluloses lient la cellulose et les lignines. Un réseau supplémentaire de pectines augmente la complexité de la matrice. A la fin de la croissance, le réseau polysaccharidique peut être solidifié par un réseau secondaire de protéines HRGP (Hydroxy proline Riche Glycol Protéines).

Une analyse chimique peut conduire à différencier le bois de conifère et le bois de feuillus. La teneur en lignine est plus élevée pour les bois de conifères alors que les bois de feuillus possèdent plus de carbohydrates et de composés extractibles. La proportion générale des macromolécules contenues dans la paroi cellulaire représente en moyenne 95% du matériau bois [29].

3) Propriétés d'usage

Le bois est constitué de fibres orientées dans le sens longitudinal du tronc. Il en résulte que le bois est un matériau anisotrope. Cette anisotropie implique que les propriétés mécaniques sont différentes dans les trois directions : longitudinale, radiale et tangentielle. La résistance mécanique est également fonction du taux d'humidité, c'est pourquoi toutes les mesures sont réalisées à une humidité donnée.

4) Dégradation

- **Biodégradation**

Le bois est susceptible de pourrir dans certaines conditions de température et d'humidité. Les quatre principales catégories de pourriture du bois sont les agents de bleuissement, les pourritures brunes, blanches et molles. La durabilité naturelle du bois dépend fortement de l'espèce et de la partie du bois considérée (aubier, cœur, base ou cime de l'arbre). Les extractibles jouent un rôle très important sur la durabilité du bois [29].

- **Photodégradation**

Le bois comporte des groupements chromophores, notamment dans la lignine, qui absorbent les rayons UV de longueur d'onde comprise entre 250 et 320 nm. La lignine est le premier et le principal composé dégradé. En revanche, la cellulose, absorbe peu de rayonnements UV mais peut être dégradée en présence d'oxygène. Cette dégradation est lente et provoque la rupture des liaisons C-O, ce qui aboutit à une diminution du degré de polymérisation et à une perte des propriétés mécaniques. Le principal effet de la photodégradation du bois est un changement de couleur, dû à l'absorption de la lumière par les lignines menant à la formation de radicaux libres et également à la dégradation des extractibles du bois [9]. Les effets de la photodégradation sont accélérés par l'eau qui délave les produits de dégradation par lixiviation et permet une dégradation supplémentaire des nouveaux groupements chimiques.

I.7 Interface bois/ polymères thermoplastiques

Les compositions chimiques antagonistes du bois et des polymères thermoplastiques interdisent tout lien autre qu'un lien mécanique entre ces deux types de matériaux. De plus, de par ses caractéristiques ductiles, le transfert de contraintes n'est pas assez efficace pour assurer une cohésion suffisante.

Une des caractéristiques importantes de l'interface entre les fibres cellulosiques et la matrice provient de la nature même de constituant cellulosique. En effet, les groupes hydroxyles seront d'autant plus accessibles s'ils se trouvent dans des régions amorphes. A l'inverse, les difficultés seront plus importantes pour les régions cristallines de structure compacte et ordonnée. Ce sont ces différences de cristallinité entre les différents types de matériaux lignocellulosiques dont il faut aussi tenir compte [30].

I.7.1 Modification de l'interface bois/ thermoplastique

Il existe de nombreuses techniques afin de rendre compatible le bois et les thermoplastiques, permettant ainsi la mise en place de liaisons chimiques au niveau de l'interface. **Lu et al** [31] dénombrent pas moins d'une quarantaine d'agents de couplage utilisés dans les composites fibres de bois/ polymère synthétique. Ces diverses techniques

peuvent être divisées en deux catégories : les méthodes de modifications physiques et les méthodes chimiques. Le but de ces modifications est l'amélioration de l'adhésion par la création de liaisons qui n'existaient jusqu'alors. La surface est donc au cœur de l'action et subit les modifications.

I.7.1.1 Les méthodes physiques de modification de la surface

Les méthodes physiques telles que le calandrage, l'étirement, les traitements thermiques et autres techniques n'entraînent pas de modification chimique. Néanmoins, les méthodes physiques induisent un changement des propriétés structurales et surfaciques de la fibre cellulosique ou de la matrice thermoplastique.

Les agents dispersifs (cire, paraffine) sont largement utilisés dans le composite à base de bois qu'il soit ou non associés à des polymères thermoplastiques. D'autres additifs comme les élastomères et les plastifiants sont utilisés. Ces produits agissent sur des propriétés spécifiques qui entraînent des modifications de surface permettant d'améliorer directement le composite ou indirectement en facilitant sa fabrication (changement des paramètres du procédé : baisse de la température, homogénéisation du mélange, diminution des contraintes mécaniques lors du processus).

Les traitements par décharges électriques (corona, plasma froid) sont très efficaces sur les polymères non actifs comme les polyoléfines. La modification des fibres cellulosiques par ce type de méthode a connu plusieurs succès dans le cadre d'études sur les composites bois/polymère. Le traitement corona, ou effet couronne, est une technique d'activation de surface par oxydation. Cela se traduit par une augmentation de la concentration des groupements aldéhyde lors de l'activation de la surface du bois [32, 33].

I.7.1.2 Les méthodes chimiques de modification de surface

La modification de surface par des méthodes chimiques, a pour objectif de rendre compatibles deux matériaux par l'introduction d'un troisième aux propriétés intermédiaires. Le couplage réalisé permet l'association des fibres cellulosiques fortement hydrophiles avec des polymères hydrophobes.

La mercerisation, bien que ce ne soit pas vraiment une technique physique, est une ancienne technique de modification chimique couramment pratiquée par l'industrie textile du coton. Il s'agit d'un traitement alcalin en température qui tend à être adapté aux fibres naturelles. Certaines caractéristiques mécaniques et d'absorption sont améliorées par la mercerisation [34, 35].

La méthode de couplage chimique est parmi les techniques de modification les plus importantes. Son principe repose sur la formation de ponts chimiques entre les fibres cellulosique et le polymère synthétique via le traitement de la surface avec un composé (compound).

Les agents de couplage proprement dit se divisent en trois grandes catégories : Les organiques, les inorganiques et les organos-inorganiques. Datant du début des années soixante, ce n'est qu'à la fin de cette décennie que l'on suggère l'utilisation d'un agent de couplage pour améliorer les propriétés mécaniques des composites bois/polymères.

Les agents de couplage organique sont les plus utilisés pour les produits à base de bois. Ceux qui sont employés dans les composites bois/polymère disposent dans leurs structures moléculaires de groupes bis- ou multifonctionnels. Ce sont ces groupes qui interagissent avec les groupes polaires et de la cellulose et de la lignine pour former des liaisons covalentes ou hydrogène :

1. *le traitement avec un composé contenant des groupes méthylols* ($-\text{CH}_2\text{OH}$) abouti à la formation de liaisons stables et de liaisons hydrogènes avec les fibres cellulosique [31]. Les améliorations produites par un traitement au composé méthanol mélamine pour des composites celluloses /polyester insaturés portent sur l'absorption d'eau et sur les propriétés mécaniques humides [36, 37].

2. *les traitements aux isocyanates* sont plus fréquents et plus étudiés que le traitement précédent [40-41]. Ils permettent une amélioration plus ou moins importante des propriétés physico-mécaniques soit par modification des fibres cellulosiques soit par la matrice polymère polychlorure de vinyle (PVC) ou polystyrène (PS).

3. *les traitements aux anhydrides* comme l'anhydride maléique (MA), les anhydrides [40] sont couramment utilisés dans les CBP. Les anhydrides possèdent deux groupes fonctionnels. Les deux groupes carboxyles ($-\text{COO}-$) peuvent se lier à la fibre de bois par

estérification ou liaisons hydrogène. Le MA, quant à lui, contient, en plus des carboxyles, une double liaison carbone-carbone (C=C). Ceci permet d'augmenter grandement la réactivité à la greffe de la liaison double carbone via initiateur. La taille réduite de la chaîne moléculaire du MA atténue les améliorations d'adhésion et conduit à son utilisation dans des copolymères greffés comme polypropylène maléaté (MAPP), polyéthylène maléaté (MAPE) et poly (styrène-Co-anhydride maléique) (SMA) [41].

Hocine Djidjelli et al (2006) : Ont étudié l'effet de l'anhydride maléique comme traitement chimique de la fibre de sisal sur le changement des propriétés mécaniques, stabilité thermique et la capacité d'absorption d'eau pour les composites PVC/sisal. L'incorporation des fibres de sisal non traitées a affecté les propriétés mécaniques des composites. Les caractères hydrophiles et polaires des fibres sont les causes principales de l'incompatibilité du PVC avec les fibres de sisal. Cette étude a prouvé que la quantité d'absorption d'eau augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration de la fibre dans le composite. Le traitement par l'anhydride maléique a permis une amélioration de la compatibilité des composites PVC/sisal, qui ont traduit des améliorations dans diverses propriétés fonctionnelles : diminuer la quantité d'absorption d'eau, améliorer les propriétés de traction, les propriétés d'impact et la dureté [42].

4. les acides acrylique et méthacrylates comme acide méthacrylique (MMA), méthyle méthacrylate (MMA) et méthacrylate de glycidyle (GMA), présentent une structure qui, à cause de ses similitudes avec l'anhydride maléique, laisse supposer une forte adhésion inter faciale [43].

5. la triazine et ses dérivés réagissent avec les groupes polaires du bois (essentiellement-OH) grâce à la formation de liens covalents (remplacement d'un chlore -Cl). La réduction du nombre de groupes hydroxyles, de caractère hydrophile de la surface et la réaction d'un réseau entremêlé la prise d'humidité et le gonflement des fibres celluloses [44].

6. les copolymères par greffe sont produits de deux façons. Soit l'agent de couplage réticule une partie de la matrice polymère à la surface du bois il y a formation d'un copolymère non polaire. Soit l'agent de couplage modifié la polarité de la matrice en la greffant avec des monomères polaires et on crée un copolymère greffé. L'adhésion inter faciale des CBP augmente significativement avec ces modifications. Il existe différentes méthodes de greffe : laxanthation, la radiation, la maléation, l'acétylation, la greffe de méthacrylate, des greffes d'époxydes ou d'autres agents de couplage [31].

Les agents de couplage inorganiques sont nettement moins importants dans les composites CBP [45]. Les silicates permettent par exemple de créer une certaine compatibilité entre la fibre de bois et le polymère. Il faut noter que ce type d'agent agit plutôt comme un agent dispersif qui contrebalançait la polarité de la surface des fibres de bois.

Les agents de couplage organiques –inorganiques sont des composés à structure hybride dont la fonctionnalité organique régit l'efficacité de couplage. Les silanes et titanates ont été employés dans les CBP. En particulier, les silanes, qui sont généralement dévolus aux composites renforcés avec des fibres de verre, agissent comme un agent dispersif mais leur couplage permet aussi d'améliorer la stabilité thermique ou dimensionnelle de certains composites CBP [46].

CHAPITRE II

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre II. Rappel bibliographique

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux travaux menés par certains auteurs sur les matériaux composites. Beaucoup de travaux ont été réalisés dans ce domaine mais nous nous sommes limités à ceux que nous avons jugé proches de notre thème.

J.R. Araujo et al (2008) [47] : Se sont basés sur les propriétés thermiques des composites de polyéthylène haute densité renforcés avec des fibres naturelles et l'effet des agents de couplage PE-g-MA et l'éthylène-acétate de vinyle (EVA). Les composites ont été formulés avec 20% en poids de la fibre de curaua, la proportion du PEHD était de 78% en poids et l'agent de couplage était de 2% en poids. Le processus de la perte de poids des composites non traités avec EVA comme agent de couplage se produit à des températures élevées, ils sont plus stables thermiquement que les composites modifiés avec l'anhydride maléique. Une explication de ce fait, est que l'interaction entre les groupes fonctionnels de l'acide maléique et les groupes hydroxyle de la fibre favorise plus les processus de dégradation des deux composants, c'est-à-dire la dégradation d'un composant peut accélérer la dégradation de l'autre. Autre explication, c'est peut-être dû à la présence des résidus du peroxyde.

A. K. Bledzki et al (2010) [48] : Ont étudié l'effet de l'agent compatibilisant PP-g-MA sur les propriétés des composites PP renforcés avec la cosse de blé ou la farine de bois.

Les résultats ont montré que la résistance à la traction des composites de cosse de blé et des composites en bois sont plus ou moins semblables. D'autre part, la résistance à la traction des composites traités avec l'agent de couplage est améliorée de 15 à 35%, due à la formation de la liaison ester entre la fibre et le polypropylène par l'intermédiaire de l'agent compatibilisant PP-g-MA.

Comme ils ont observé que les composites renforcés avec les fibres de bois enregistrent un allongement à la rupture d'environ 110% alors que les composites de cosse de blé n'ont atteint que 50%. L'addition de PP-g-MA n'a pas influé la propriété d'allongement qui est due à l'augmentation de la rigidité.

D'après cet auteur, la résistance aux chocs d'un composite est influencée par plusieurs facteurs, y compris les propriétés de dureté du renfort, de la nature de la zone

interfaciale et du travail de friction impliqué en retirant la fibre de la matrice. Il a été observé que la résistance aux chocs des composites de cosse de blé est de 15% meilleure que les composites en bois. Ceci a pu être expliqué par la fragilité, le facteur de forme, la forme géométrique et les propriétés surfaciques de la fibre. Ils ont observé également que les propriétés de résistance aux chocs n'est pas sensible à la présence de l'agent compatibilisant.

Sílvia Helena Prado Bettini et al (2013) [49]: Ont étudié l'effet des concentrations de l'agent compatibilisant PP-g-MA et lubrifiant sur les propriétés mécaniques et rhéologiques des composites polypropylène / sciure de bois.

Ils ont observé que l'addition de sciure de bois, sans la présence d'agent de compatibilité ou lubrifiant, a entraîné une diminution de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture. C'est un effet de l'incompatibilité entre polypropylène et la sciure de bois, résultant en un manque d'adhérence entre eux.

Avec l'introduction de lubrifiant dans le système polymère / sciure de bois, la résistance à la traction diminue également. Un tel comportement est normal, puisque le lubrifiant n'agit pas comme un agent compatibilisant.

D'autre part, l'introduction d'agent compatibilisant, PP-g-MA, dans les composites se traduit par une augmentation notable de la résistance à la traction par rapport aux composites PP/ sciure de bois non traités. Cependant, pour des concentrations de PP-g-MA supérieure à 6% en poids, cette tendance n'est pas observée. La diminution inattendue de la résistance à la traction avec l'augmentation de l'agent de couplage à 8% en poids. Ceci peut être dû au fait que cet additif a atteint une limite, et il est en excès, ce qui conduit à la formation d'une phase PP-g-MA supplémentaire, réduisant ainsi son efficacité. Cependant, avec l'ajout de lubrifiant dans les composites traités avec l'agent de couplage PP-g-MA, une réduction de la résistance à la traction est notée. Ceci suggère que le lubrifiant peut être en interaction avec l'agent de couplage et réduit son efficacité.

L'analyse microscopique électronique à balayage de composite PP/ sciure de bois avec un agent de couplage montre l'existence de l'adhésion interfaciale, alors que les fibres se démarquent du PP dans les composites non traités, indiquant une mauvaise adhésion fibre-matrice.

Marcus Müller et al (2012) [50] : Ont étudié l'influence de la farine de bois traitée par l'éthanolamine sur le comportement de la dégradation thermique de composite PVC / farine de bois.

La décomposition de la farine de bois traitée et non traitée et le composite PVC / farine de bois a été mesurée en utilisant une analyse thermogravimétrique (ATG). L'ATG a indiqué une dégradation accélérée du composite après le traitement dans une plage de température comprise entre 240°C et 350°C. Ceci a été causé par une décomposition synergique de farine de bois traité et de polymère. La légèreté du matériau composite a été réduite avec l'augmentation de la concentration de l'éthanolamine. La température de décomposition de la farine de bois non traitée a été mesurée à 276°C. Dans la première étape de la dégradation des hémicelluloses sont présent jusqu'à 315-325°C. Dans la deuxième étape (340 à 365°C), la vitesse de dégradation augmente en raison de la dégradation thermique de la cellulose. A environ 400°C, le pourcentage le plus élevé de la holocellulosique se décompose en dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, l'eau et les matières volatiles inflammables. En revanche la teneur en lignine suit une courbe de décomposition plus linéaire, en commençant entre 200-250°C et se terminant au-dessus de 800°C, en fonction de la structure chimique et la méthode de dégradation thermique utilisée. La perte de masse et la vitesse de dégradation du mélange PVC ont montré un comportement typique de décomposition pour le polymère stabilisé. La dégradation commence à 272°C. Il est rapporté que la majeure partie se dégrade à des températures comprises entre 245 et 370°C. A ce stade de la décomposition principale est provoquée par la chaîne de décapage et de déshydrochloration de PVC. Pour le mélange PVC utilisé, la vitesse de dégradation plus élevée a été mesurée à 293°C. La deuxième étape est apparue entre 420 et 550°C, tandis que la perte de masse et la vitesse de dégradation sont plus basses par rapport à la première étape. Pendant le processus de carbonisation, de l'hydrogène évolue et réticulation se produit, entraînant des liaisons entre les chaînes polymères. La température de décomposition est fortement diminuée avec l'augmentation de la teneur en éthanolamine. La vitesse de dégradation est diminuée par le traitement. Dans la gamme de 150 à 300°C, la stabilité thermique de la farine de bois est réduite en raison du traitement. Formation d'acides carboxyliques pendant le traitement avec éthanolamine devrait être considéré comme explication possible.

Nawadon Petchwattana et al (2013) [51] : Ont étudié les influences de la taille des particules des grains de riz et leurs contenus sur les propriétés mécaniques et l'aspect visuel des composites bois-plastique (WPC) préparés à partir de poly (chlorure de vinyle).

Les résultats expérimentaux ont montré que la résistance au choc a tendance à diminuer avec l'augmentation de la teneur en grains de riz. Les composites avec des particules plus grosses présentaient une résistance aux chocs élevée. Les petites particules de riz ont tendance à présenter une faible résistance au choc, cela était dû à la mauvaise adhérence interfaciale entre le PVC et les particules de riz usinées, provoquant l'apparition de cavités à l'interface entre le PVC et la particule de riz.

Une augmentation dans le module d'élasticité lorsque 20 à 60 pcr des particules de riz broyés sont ajoutés à la matrice PVC. Le module d'élasticité a augmenté de 1,67 GPa à 2,44 GPa lorsque la taille des particules de riz est de 45 μm et une charge de 60 pcr, ce qui correspond à une augmentation du module d'élasticité de 46%, de plus la résistance à la traction est passée de 31,50 MPa à 44,70 MPa. Cette augmentation de la résistance à la traction est due à la richesse du riz en silice, ce qui rend les composites PVC rigides et moins flexibles.

Le module de flexion du PVC vierge était 2,18 GPa avec une résistance à la flexion de 49,0 MPa. Le module de flexion et la résistance à la flexion augmentent lorsque la teneur en particules de riz passe de 20 pcr à 60 pcr.

Les plus petites particules de riz broyées ont tendance à agir comme pigment pour donner une teinte plus foncée au composite proche de la couleur du riz naturelle.

Yiqun Fang et al (2013) [52]: Ont traité l'effet de borate de zinc et la farine de bois sur la dégradation thermique et la résistance au feu des composites polychlorure de vinyle/ farine de bois (PVC-FB).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que l'ajout de la farine de bois (FB) et de borate de zinc (BZ) a fortement influencé le comportement de dégradation thermique du PVC et le composite FB-PVC. La FB réduit la température d'initiation (T_{initial}) pour la dégradation thermique du PVC, tandis que BZ n'affecte pas la température initiale de composite FB-PVC. La FB retarde la décomposition thermique du PVC au

premier stade, tandis que BZ augmente rapidement la température de décomposition et réduit le taux de décomposition de composite FB-PVC.

Selon les tests de calorimétrie à cône (CONE), FB a un effet positif sur le comportement au feu de PVC mais, il a peu d'effet sur la suppression de la fumée. En revanche, l'incorporation de BZ a peu d'effet sur l'ignifugation de composite FB-PVC mais il réduit plus de 50% de la fumée totale produite.

Comme ils ont constaté, que l'ajout de BZ a un impact négatif sur les propriétés de résistance du matériau composite. Les résistances à la traction et à la flexion montrent une réduction de 19% et 8%, respectivement. Ceci pourrait être attribué à la mauvaise compatibilité de l'interface de la BZ avec le composite. Cependant, FB-PVC-BZ expose une meilleure performance du module par rapport au composite FB-PVC. L'addition de BZ augmente la rigidité du composite.

Andréia A et al (2012) [53] : Ont préparé des composites PP / fibre de coco avec l'incorporation de la lignine en présence et en absence d'un agent de couplage (anhydride maléique greffé polypropylène, PP-g-MA).

Les résultats ont montré que l'ajout de la lignine pour le composite PP / FC n'a pas modifié la résistance à la traction lors de la teneur totale du matériau lignocellulosique (lignine et de coco) a été maintenu à 30%. L'ajout d'un agent de couplage PP-g-MA a donné lieu à une augmentation de la résistance à la traction et à la réduction du pourcentage d'allongement.

L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) indique que les fibres de coco ont été recouvertes avec de la lignine, ce qui les rend moins rugueuse. Ainsi, les effets opposés peuvent être observés avec l'égard de l'adhésion entre PP et les fibres: réduction de la polarité lors de l'interphase, ce qui se traduit par une augmentation d'adhérence vers PP, et la réduction de la rugosité qui peut conduire à une réduction dans la zone de contact entre PP et de fibres.

En ce qui concerne l'analyse thermogravimétrique (ATG), elle montre que l'addition de lignine au composite PP / FC entraîne une augmentation marquée à la fois dans leur première températures de décomposition et de temps d'induction d'oxydation.

Deux mécanismes de protection probables ont été proposés: le rôle de la lignine comme un anti-oxydant primaire et son action comme barrière contre la dégradation thermique par revêtement des fibres de coco.

Pankaj K et al (2013) [54] : Ont élaboré des composites à base de polypropylène renforcés avec 10, 20, 30, 40 et 50% en poids de fibres de jute avec m-isopropényl-a-a-diméthylbenzyl-isocyanate PP-g-(m-TMI) comme agent de couplage.

Les résultats mécaniques montrent que l'incorporation du PP-g-(m-TMI) dans le composite PP/ fibre de jute améliore la résistance et la rigidité de matériau composite. Ainsi, avec 50% en poids de jute, la résistance à la traction a connu une augmentation de 87% et la résistance à la flexion présente une augmentation d'environ 95% par rapport au polypropylène vierge. Le module de traction du composite avec 50% en poids de jute, est de 6,7 GPa, par contre celui de polypropylène vierge est de 1,4 GPa. En absence de l'agent de couplage, la teneur de la charge n'a pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques.

L'absorption d'eau dans les matériaux composites, sans agent de couplage mesurée pendant 600h, est de deux à trois fois plus élevée par rapport aux composites avec l'agent de couplage.

Nadir Ayrimis (2013) [55] a réalisé une étude sur les effets combinés de bore (acide borax, borique et le borate de zinc) et de l'agent de couplage (PE-g-MA) sur la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques de composite bois / PEHD.

Dans le but d'améliorer l'adhésion interfaciale, 2, 4, ou 6% en poids d'anhydride maléique greffé sur le polyéthylène (PE-g-MA) ont été ajoutés avec des contenus différents (4, 8, ou 12% en poids) de composés de bore (acide borax / borique et le borate de zinc).

La stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques des échantillons découplés, sauf pour le module d'élasticité, ont été négativement affectées par l'augmentation de la teneur en bore alors que ces propriétés ont été positivement affectées par l'augmentation de la teneur de l'agent compatibilisant. Les échantillons contenant le borate de zinc ont montré une meilleure stabilité dimensionnelle, une bonne résistance à la flexion et à la

traction par rapport aux échantillons contenant le borax / acide borique. La stabilité dimensionnelle des échantillons augmente lorsque le contenu de l'agent compatibilisant (PE-g-MA) et des composés du bore est passé de 4% à 8% en poids, respectivement. Cependant, une autre augmentation dans le contenu des composés du bore (12% en poids) affectées négativement la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques des échantillons couplés (6% en poids de PE-g-MA), sauf pour le module d'élasticité.

A .Elkhaoulani et al (2013) [56]: Ont étudié les propriétés mécaniques et thermiques du polymère composite à base de fibres naturelles: chanvre Marocain / polypropylène. Le chanvre marocain a subi un traitement alcalin pour éliminer les cires et les composants de surface non celluloses. La matrice thermoplastique (PP) a été greffé avec 8% en poids de styrène-(éthylène-butène)-styrène un copolymère à trois blocs greffé avec de l'anhydride maléique (SEBS-g-MA) comme un agent de couplage. Ils ont utilisé 5, 10, 15, 20, 25 et 30% en poids de fibre de chanvre et le procédé de moulage par injection. Un gain de 50% de module d'Young pour le composite PP/ 25% en poids de chanvre sans agent de couplage et de 74% pour le composite PP /20% en poids de chanvre avec l'agent de couplage ont été trouvés. La courbe de la résistance à la traction montre une stabilité remarquable lorsque l'agent de couplage a été utilisé. L'utilisation de SEBS-g-MA a amélioré la traction et les propriétés de torsion des composites. Une augmentation significative est également obtenue par l'ajout de fibres en tant que renfort dans une matrice polymère.

Ahmed Koubaa et al (2013) [57] : Ont réalisé une étude sur l'effet de l'ajout d'agent de couplage (PE-g-MA) et des lubrifiants (OP-100, talc) sur les propriétés de flexion et la traction de composites PEHD / Ecorce (d'épinette et de tremble).

Les fibres d'écorce d'épinette noire et d'écorce de tremble ont été combinées avec du polyéthylène haute densité (PEHD) pour produire des composites par extrusion.

Les résultats ont montré que l'ajout d'agent de couplage et lubrifiants a amélioré les propriétés de la résistance à la flexion et à la traction de composites PEHD / Ecorce mais réduit la dureté et la contrainte. Quant au module d'élasticité de ce composite, il est plus élevé avec l'addition de 2% de l'OP-100 et de 2% du PE-g-MA.

Ezequiel Pérez et al (2012) [58] : Ont préparé des composites à base de Polypropylène / farine de bois avec différentes teneur en fibre (10, 20 et 30% en poids) et l'incorporation d'un agent de couplage (PP-g-MA). L'effet de la composition et de l'addition d'anhydride maléique greffé polypropylène (PP-g-MA) sur les propriétés mécaniques a été étudié.

Une augmentation du module d'Young a été obtenue grâce à l'ajout de la farine de bois à la matrice PP, alors que la résistance à la traction, la contrainte à la rupture et la ténacité ont diminué au fur et à mesure que la teneur en fibres augmente. La présence de PP-g-MA a été bénéfique pour la résistance à la traction et la ductilité et n'a eu aucun effet significatif sur la ténacité. Il a été constaté aussi que, en présence de l'agent de couplage, la rigidité du matériau augmente légèrement avec la teneur en fibre. La diminution de la contrainte maximale indique que les particules sont décollées de la matrice, avant ou au début de la déformation plastique.

H. Djidjelli et al (2007) [59]: Ont étudié les propriétés thermiques, diélectriques et mécaniques des composites PVC/FGO. Après avoir effectué la caractérisation des différentes formulations ils ont tiré les conclusions suivantes :

- L'analyse IRTF indique clairement que la monsubstitution des ions sodium par les groupements benzylique est survenu dans la structure de FGO.
- L'incorporation de la FGONT conduit à une diminution dans l'allongement à la rupture et la résistance à la rupture, ce qui est due à la mauvaise dispersion des fibres dans la matrice PVC et aux faibles interactions entre PVC-FGO, à l'inverse de la FGOT par benzylation, cette modification converti la FGO en un matériau thermoplastique et permet d'acquérir des aptitudes au thermoformage et par conséquence des composites dont les propriétés mécaniques élevées.

L'effet du traitement chimique sur la température de début de décomposition, a conduit à un gain de 12°C enregistré pour F25B/F25. D'autre part cet échantillon F25B possède moins de pertes diélectriques et peut être utilisé dans l'isolation électrique.

M. Kaci et al (2007) [60]: Ont étudié l'effet du traitement de la FGO et le compatibilisant EBAGMA sur la morphologie et les propriétés mécaniques des composites PEBD/FGO.

Pour résoudre le problème d'incompatibilité ils ont utilisé deux modes de traitement :

- ✓ La modification chimique de la FGO avec l'AM basée sur une réaction d'estérification.
- ✓ Utilisation de l'EBAGMA comme agent compatibilisant.

L'analyse IRTF montre une diminution de la bande d'absorption correspondant au groupement hydroxyde ce qui signifie que la réaction d'estérification a eu lieu.

L'analyse MEB a révélé qu'une meilleure dispersion de la charge a été observée pour les composites traités par l'EBAGMA.

CHAPITRE III

*MATERIAUX UTILISES ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES*

Chapitre III. Matériaux utilisés et techniques d'analyses

Ce chapitre sera consacré à la présentation des différents matériaux utilisés pour l'élaboration des composites à savoir la charge, la matrice utilisée ainsi que les caractéristiques de chacune d'elles, les procédés utilisés pour la préparation des échantillons (formulations) et les différentes techniques d'analyse seront également présentées.

III .1 Matériaux utilisés**III .1.1 polychlorure de vinyle (PVC)**

Le polymère utilisé est le polychlorure de vinyle de type **SE-1200**, les principales caractéristiques physiques de cette résine sont présentées dans le tableau suivant :

Propriétés	Valeurs	Unités	Méthodes de mesures
Viscosité	0,99-1,03	cSt	ASTM D 1243
Aspect	Poudre blanche	-	-
Densité	0,481-0,561	-	ASTM D 1895
K-wert	70,2-7,2	-	-
Taille des particules < 42µm	Max.2.2	%	ASTM D 1921

Tableau. 3 : Caractéristique de la résine PVC

III .1.2 Additifs**❖ Plastifiant**

Le plastifiant incorporé dans les différentes formulations est le **dioctylphthalate** connu sous le nom de **DOP**. Les différentes caractéristiques du DOP sont résumées dans le tableau suivant :

Caractéristiques	Normes-méthodes	Valeurs	Unités
Aspect	-	Liquide huileux limpide	-
Densité à 20°C	ASTM D 1298 - 90	0,982-0,986	-
Acidité	ASTM D 1045 -86	<0 ,1	mg KOH/g
Couleur	ASTM D 1045 -86	Max 40	APHA
Viscosité à 20°C	ASTM D 445 -88	75-85	Cst
Viscosité à 25°C	ASTM D 445 -88	57-61	Cst
Teneur en ester	chromatographie	99-99,8	%
Point d'éclair	ASTM D 93- 90	>190	°C
Teneur en eau	ASTM E 203 -92	<1000	Ppm
Indice de réfraction n^D_{20}	ASTM D -1045	1,485-1,487	-

Tableau. 4 : Propriétés physiques du DOP utilisé

❖ **Stabilisant thermique**

Un stabilisant à base de Ca/Zn est incorporé dans les différentes formulations, il est de type **REAPAK B-CV/3037**. Les principales caractéristiques physico- chimiques de ce stabilisant sont représentées dans le tableau suivant :

Caractéristiques	Valeurs	Méthodes
Apparence	Poudre blanche	Visuel
Teneur en Zn	2,25%	
Densité	0,37	APF00500

Tableau. 5 : Caractéristiques de stabilisant thermique Ca/Zn

❖ **Lubrifiant**

Le lubrifiant utilisé est l'acide stéarique, dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

Caractéristiques	Spécification	Unités
Nom commercial	EDENOR STB	-
Poids spécifique	0,84-0,85	-g/cm ²
Indice d'acide	207-210	mg KOH/g

Tableau. 6 : Caractéristiques de l'acide stéarique

III .1.3 PVC-g-MA

L'agent de couplage PVC-g-MA a été synthétisé au laboratoire des Polymères Avancés à l'université de Bejaia avec un taux de greffage de 2,32%. La figure suivante représente l'image du PVC-g-MA.

**Figure. 13** : Image du PVC-g-MA

III .1.4 PP-g-MA

L'agent de couplage utilisé provient de la Société **ARKEMA** est de caractéristiques suivantes :

Taux de greffage : 1%.

MFI : (325g/190°C)=7,6g/10min. La figure suivante représente l'image du PP-g-MA.



Figure. 14 : Image de PP-g-MA

III .1.5 Farine de bois

Dans cette étude, la farine de bois utilisée comme fibre naturelle est issue de l'arbre de *Pin d'Alep*, originaire de la wilaya de Djelfa. La farine de bois est récupérée d'une chaîne de transformation de bois, au niveau de l'entreprise nationale de transformation de bois « Transbois », située à l'arrière port de Bejaia. Les troncs d'arbres utilisés ont été dénudés de la couche morte extérieure, ensuite broyés par deux broyeurs de types « BROUKS » et « PALMAN ». A la sortie de ces broyeurs, une farine très fine est récupérée. Celle-ci a subi une analyse granulométrique au niveau du laboratoire de Génie des Procédés Pharmaceutique, en utilisant une tamiseuse de type automatique **AS 200 basic** pendant 15 min, pour sélectionner la fraction qui est inférieure à **50 μ m**. La figure suivante représente l'image de la farine de bois.



Figure. 15 : Image de la farine de bois

III.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.2.1 Préparation des composites PVC/FB

Initialement la farine de bois, le PVC et les agents de couplage PP-g-MA et PVC-g-MA sont mélangés dans un sachet en plastique puis on introduit ce mélange dans la trémie de la mini-extrudeuse de type **5&15 micro compounder DSM Xxplore, modèle 2005** (figure.16). Le transport et le malaxage de la matière sont assurés par une vis tournant à 50 tr/min se trouvant dans un fourreau (cylindre de plastification) chauffé à une température de 170°C. Après un temps de séjour de 5 minutes, on récupère l'extrudant à l'aide d'un porte échantillon, le placer dans la presse à injection pour récupérer les éprouvettes.



Figure. 16 : Photos de l'extrudeuse et la presse à injection



Figure. 17 : Echantillon sous forme d'haltère

Les proportions de chaque constituant dans les formulations sont reportées dans le tableau suivant :

Ingrédients Formulations	Farine de bois (%)	PVC (%)	PVC-g-MA (%)	PP-g-MA (%)
1	-	100	-	-
2	10	90	-	-
3	20	80	-	-
4	30	70	-	-
5	10	87	3	-
6	20	77	3	-
7	30	67	3	-
8	10	87	-	3
9	20	77	-	3
10	30	67	-	3

Tableau. 7 : Composition des formulations des mélanges PVC /farine de bois avec et sans PVC-g-MA ou PP-g-MA

III.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III.3.1 Essais de traction

Les propriétés mécaniques d'un matériau sont généralement déterminées à partir de la force extérieure qu'on applique sur le matériau. Ces propriétés dépendent de la température d'utilisation, de l'état de surface et de la vitesse de déformation. Elles sont déterminées, avec un intervalle de précision, au moyen d'essais normalisés.

La caractérisation mécanique des composites est réalisée par le test de traction qui nous a permis de déterminer le comportement d'un matériau sous l'effet d'une contrainte à la rupture. Ces essais permettent d'établir une relation entre les contraintes et les déformations et de déterminer la nature du matériau (rigide ou souple). Le test de traction est réalisé sur des éprouvettes normalisées sous forme d'altère. Ces essais ont été réalisés

au niveau de l'entreprise *CATEL* (câblerie téléphonique) à Alger sur une machine de traction de type *Zwick/Roell*, pilotée par un micro-ordinateur (figure.18), selon la norme **ISO 527, juin 1993** à température ambiante et avec une vitesse de déplacement de **10 mm/mn.**



Figure. 18 : Image de la machine de traction

III.3.2 Taux d'absorption d'eau (TH)

Les altères sont immergés dans l'eau distillée à PH=7 et à température ambiante, sous l'agitation magnétique jusqu'à l'obtention de l'équilibre, selon la norme ASTM D570. Avant l'immersion, les altères ont été étuvés pendant 24h à 70°C ensuite refroidis dans un dessiccateur, puis pesés (m_0) en utilisant une balance analytique de précision 0,0001g.

Un suivi périodique de la variation du poids est réalisé (m_t) et avant chaque pesée l'eau superficielle en excès est éliminée en essuyant l'échantillon avec du papier absorbant.

Le taux d'absorption d'eau est déterminé par la relation suivante :

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

La figure suivante représente l'image de test d'absorption.



Figure. 19 : Image de test d'absorption

III.3.3 Analyse Thermogravimétrique (ATG /DTG)

L'analyse thermogravimétrique a pour but d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de la température. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type **SETARAM TG-DTA 92**, piloté par un micro-ordinateur. Une masse est introduite dans un creuset en platine. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermobalance sous atmosphère inerte d'azote dans un intervalle de température de 20 à 800°C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10°C/min.

III.3.4 Propriétés morphologique : Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse de la morphologie des échantillons des différentes formulations a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque **JEOL**, en France. Vu la sensibilité du MEB, les surfaces à analyser doivent être soigneusement préparées, pour éviter justement toute bavure sur la surface à analyser. On plonge l'échantillon dans l'azote liquide puis on procède à sa fracturation.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre IV. Résultats et discussions

IV. Caractérisation des composites

Les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des différentes formulations des composites élaborées avec différents teneurs des particules de bois, ont été étudiées.

IV. 1 Caractérisation mécaniques

IV. 1.1 Test de traction

IV. 1.1.1 Evolution de la résistance à la rupture

La figure. 20, présente l'évolution de la résistance à la rupture des échantillons PVC vierge, PVC/FB non traités et PVC/FB traités avec PVC-g-MA et avec PP-g-MA.

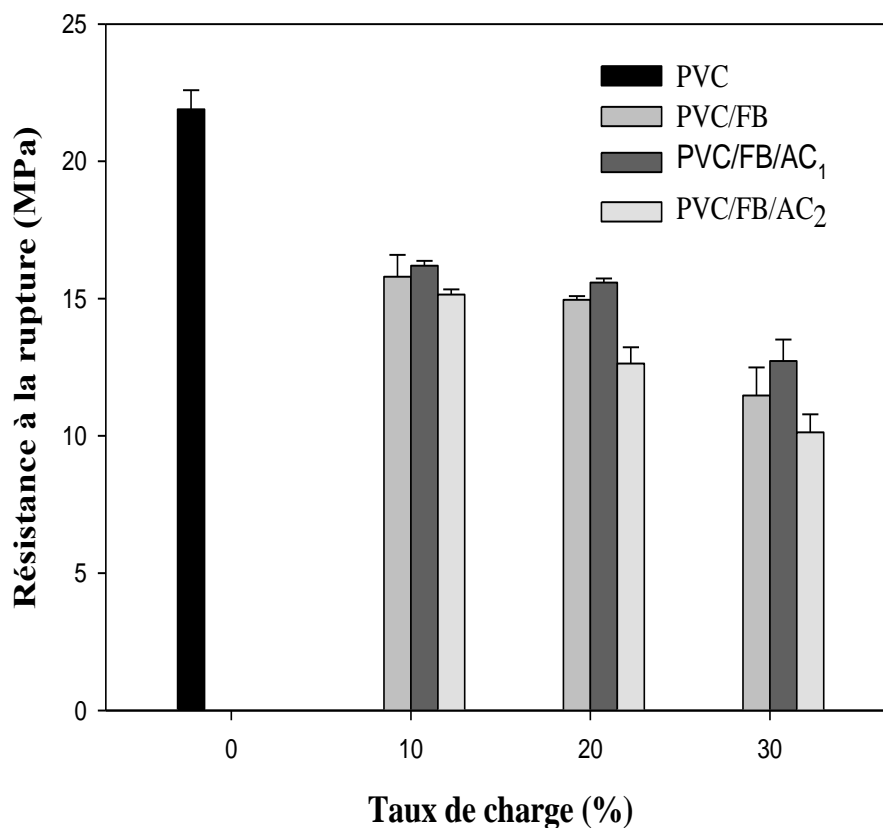


Figure. 20 : Evolution de la résistance à la rupture des composites PVC/FB bois traités avec PVC-g-MA ou PP-g-MA et non traités à différents taux de charge

On constate une diminution de la contrainte à la rupture avec l'augmentation de taux de la farine de bois dans les composites comparés au PVC non chargé. En effet, elle passe de

22.45 MPa pour la matrice polymère à 16.66, 15.18 et 11.07 MPa pour un taux de fibre 10, 20, 30% respectivement. **N. Rocha et al (2009)** [61] ont attribué cette baisse à un mauvais enchevêtrement, provoquant un faible degré d'adhérence entre la farine de bois et la matrice PVC, ce qui conduit à un matériau fragile et la mauvaise dispersion de la fibre de farine de bois dans la matrice PVC. Ces résultats sont aussi en bon accord avec la conclusion de **Md. Nazrul Islam et al (2010)** [62], qui ont conclu que l'augmentation des taux de charge augmentent l'aire interfaciale et affaiblissent l'interaction charge-matrice, ce qui entraîne une tendance à la baisse de la résistance à la rupture.

Hocine Djidjelli et al (2002) [63] confirment le fait que la charge présente, en général, des défauts dans la matrice polymère, réduisant ainsi les réactions interchaines, et par conséquent, les paramètres mécaniques. Un tel phénomène est bien observé dans le cas particulier des charges naturelles à base de cellulose, riche en groupes hydroxyles (OH) qui absorbent l'humidité et provoquent un gonflement dans la matrice polymère. Ce gonflement, à son tour, crée une pression importante au sein de la matrice polymère: une telle pression est capable de détériorer les propriétés mécaniques.

Mais quand on ajoute l'agent de couplage PVC-g-MA, l'amélioration de la résistance à la rupture est plus élevée par rapport aux composites chargés avec FB. L'amélioration de la résistance à la traction est attribuée à l'adhésion accrue entre les fibres de bois et PVC qui facilite le transfert de plus de stress par liaison aux fibres de bois.

U.K. Dwivedi et al (2009) [64] ont rapporté que cette adhésion est due à la présence du PP-g-MA, qui a réagi avec le groupe hydroxyle présent dans la surface des fibres de bois. En d'autres termes, l'ajout de PP-g-MA augmente la résistance à l'arrachement des fibres de la matrice PP.

La présence de l'agent de couplage améliore de manière significative la capacité mécanique des composites par établissement des liaisons ester entre les groupes OH de la fibre et le groupe fonctionnel de l'anhydride maléique de PVC-g-MA, provoquant un ancrage chimique de la matrice polymère sur la surface de la fibre [65]. **H. Liu et al (2008)** [66] ont obtenu des résultats similaires lors de l'incorporation de PE-g-MA dans le composite PEHD/farine de bambou. Ils ont apporté que PE-g-MA favorise la liaison interfaciale entre farine de

bambou hydrophile et la matrice de PEHD hydrophobe, ce qui entraîne une amélioration de la résistance à la rupture.

Par contre l'ajout de PP-g-MA dans le composite PVC/FB a entraîné une diminution de la résistance à la rupture. D'après les résultats obtenus on peut dire que le choix d'un agent de couplage adéquat et de même nature que la matrice est très important.

IV. 1.1. 2 Evolution du module d'Young

La figure.21, représente l'évolution du module d'Young des composites PVC/ farine de bois traités avec le PVC-g-MA ou PP-g-MA et non traités à différents taux de charge.

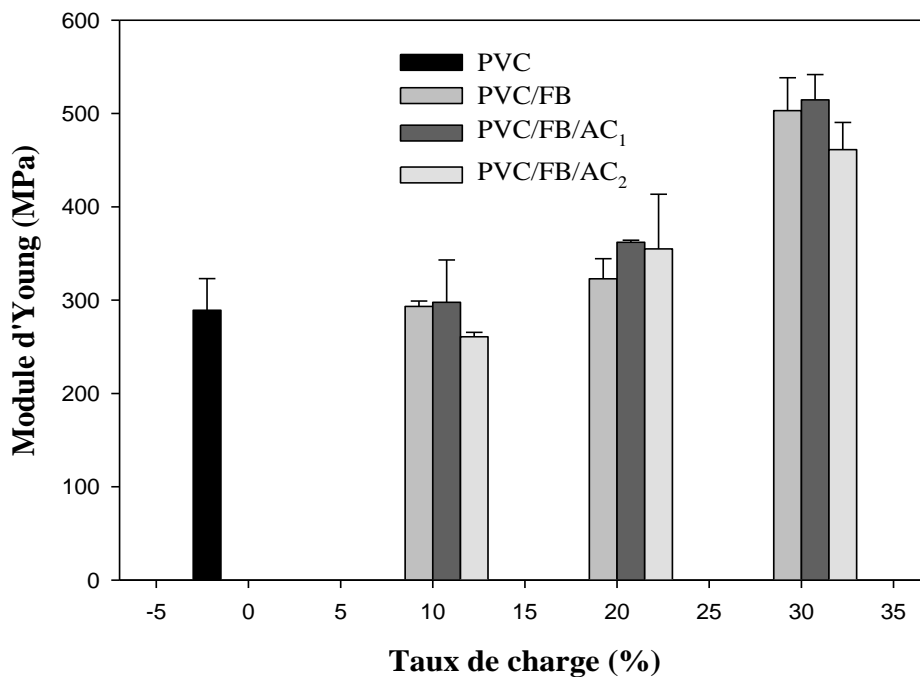


Figure. 21 : Evolution du module d'Young des composites PVC/ farine de bois traités avec le PVC-g-MA ou PP-g-MA et non traités à différents taux de charge

L'incorporation des fibres dans la matrice augmente le module d'Young en présence et en absence d'agent compatibilisant, cela est dû à la rigidité des fibres. C'est la quantité de 30% en poids de fibres qui donne le module le plus élevée, qui passe de 284,74MPa pour le PVC pur à 498,30 MPa pour le composite, représentant un taux d'amélioration de 75%. Une légère augmentation du module est observée lorsque la teneur en fibres est inférieure à 30% en poids, à savoir 325,42 et 335,59 MPa pour les composites avec 10 et 20% de fibres

respectivement. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par **F.Z. Arrakhiz et al (2013)** [67].

En présence du PVC-g-MA on remarque une amélioration du module d'Young avec l'augmentation de la teneur en fibres en passant de 284,74MPa pour le PVC vierge à 305,08 355,93 et 518,64 MPa les composites à 10, 20 et 30% en fibres respectivement qui représentent des taux d'améliorations de 7.14%, 25% , 82.14% respectivement. Ce résultat, est attribué à la bonne dispersion de la fibre et à la bonne adhérence entre les fibres et la matrice en présence d'agent compatibilisant. On peut dire aussi que la chaîne principale de PVC-g-MA est identique à la matrice et par conséquent elles sont compatibles. C'est pour cette raison que l'utilisation de PP-g-MA entraîne une légère diminution du module d'Young par rapport aux composites traités avec PVC-g-MA.

IV. 1.1.3 Evolution de l'allongement à la rupture

La figure. 22, montre l'évolution de l'allongement à la rupture de la matrice PVC, PVC/FB non traité et PVC/FB traité avec PVC-g-MA ou avec PP-g-MA.

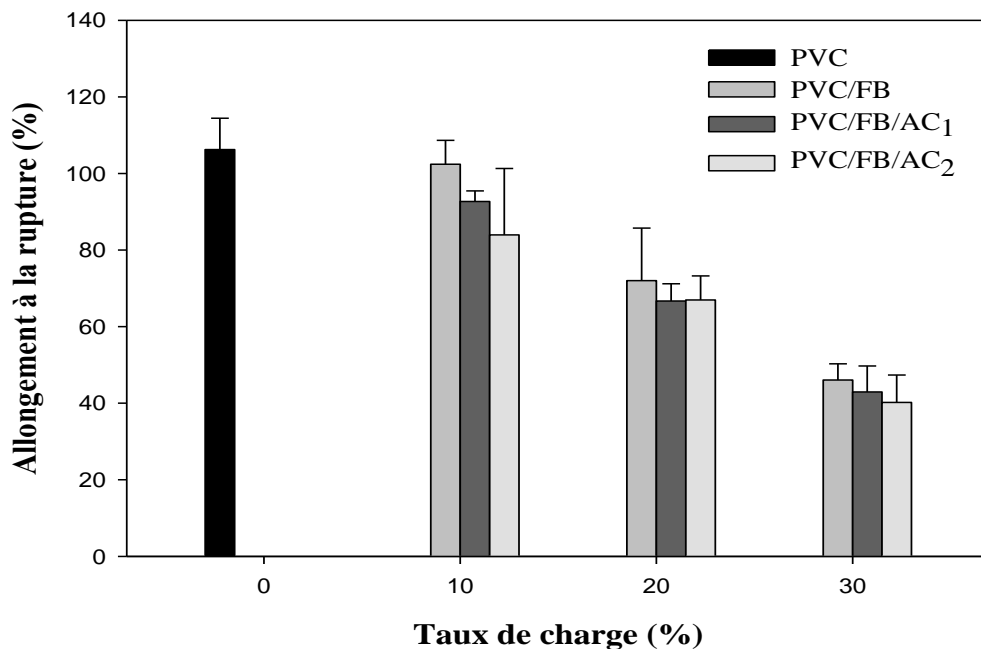


Figure. 22 : Evolution de l'allongement à la rupture des composites PVC/ farine de bois traités avec le PVC-g-MA ou PP-g-MA et non traités à différents taux de charge

D'après la figure 22, on constate une diminution de l'allongement à la rupture avec l'ajout et l'augmentation des teneurs de la fibre de bois dans les composites non traités car la ductilité diminue. Ces résultats sont en accord avec ceux de **A. Serrano et al (2013)** [68].

D'après **Yu-Tao Zheng et al (2007)** [69], la diminution de l'allongement à la rupture pourrait être due à la fragilité élevée induite quand on mélange FB avec la matrice PVC.

Aussi, nous observons que l'allongement à la rupture des composites traités avec le PVC-g-MA et le PP-g-MA sont légèrement inférieures par rapport aux composites non traités. En générale, nous pouvons conclure que le traitement chimique n'a aucun effet sur l'allongement à la rupture. **Denis Mihaela Panaitescu et al (2007)** [70] ont aussi conclu que l'élongation à la rupture n'est pas influencée par le traitement.

IV. 2 Analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation des faciès de ruptures des composites obtenus par l'incorporation de 20% en masse de farine de bois, puis 20% FB/ 3% PVC-g-MA et 20%FB/ 3% PP-g-MA dans la matrice vierge du polychlorure de vinyle, est effectuée par la microscopie électronique à balayage MEB. Les images obtenues pour les différentes formulations, PVC/20%FB, PVC/20% FB/3% PVC-g-MA et PVC/20% FB/3% PP-g-MA sont représentées sur les figures a, b, c, respectivement avec une amplification de 50x.

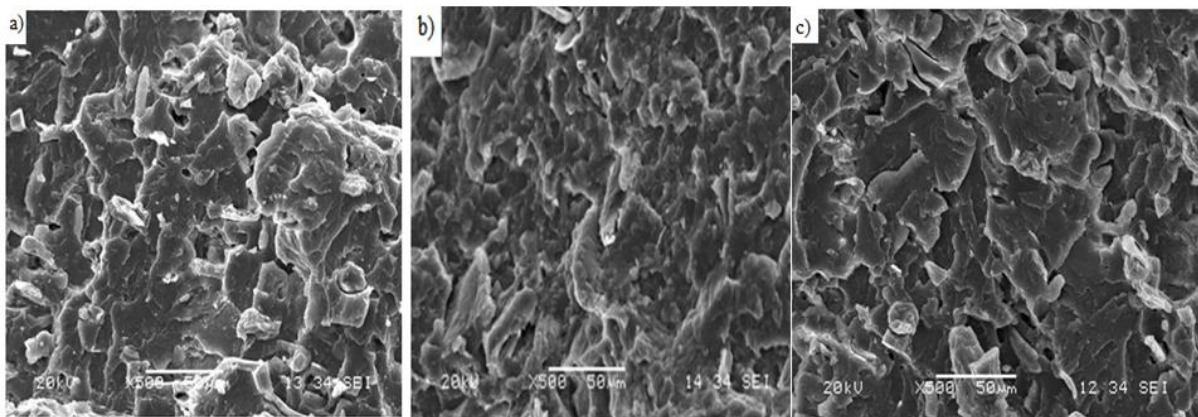


Figure. 23 : Microscopie en MEB des composites. (a) 20%FB, (b) 20%FB/3% PVC-g-MA et (c) 20%FB/3% PP-g-MA

La figure (a) des composites sans agent de couplage, montre une surface rugueuse, irrégulière et hétérogène ainsi que la présence de cavités où la fibre a été complètement

arrachée, comme on remarque aussi que la morphologie de surface se distingue par la présence de porosités et de fissurations qui mettent en évidence l'incompatibilité des deux phases en raison de la faible adhésion interfaciale entre la farine de bois à caractère hydrophile et le PVC à caractère hydrophobe [71].

Mais, en présence de l'agent de couplage PVC-g-MA la compatibilité au niveau d'interface des composites est améliorée. En effet, la figure (b) montre des composites avec une surface lisse et très homogène caractérisée par un renfort bien dispersé dans la matrice polymère et avec moins de microvides. Ceci peut-être expliqué par une bonne adhésion à l'interface fibre-matrice. Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux rapportés par **Livia Dányádi et al (2010)** [72] qui ont remarqué qu'en présence de MAPP, la surface de bois-composite contient moins de trous ce qui indique qu'il y a une bonne adhérence, en revanche, l'inverse est observée dans les matériaux composites préparés avec du bois pur où le nombre de particules décollée est assez grand, les contours de particules restant sur la surface sont tranchantes, et l'adhérence semble être faible.

B.K. Deka et al (2011) [73] ont obtenu des résultats similaires. Ils ont rapporté que la ségrégation diminue lorsque le mélange de polymère a été traité avec le méthacrylate de glycidyle cela est dû à l'amélioration de la compatibilité et de l'adhérence interfaciale entre le HDPE, PP et PVC.

Il était évident que la fibre de bois est plus compatible avec le PVC en présence du PVC-g-MA par rapport aux composites couplés avec PP-g-MA Figure (c), où des traces débrouchées de particules de charge sont à voir. Ce résultat peut être expliqué par l'établissement des liens entre les groupements fonctionnels hydroxyles de la fibre et les groupes carboxyliques hydrophiles d'AM présents dans le PVC-g-MA ce qui conduit à une bonne mouillabilité entre la fibre et la matrice polymère. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par **Dalila Hammiche et al (2012)** [74], qui ont constaté que la fibre alfa est plus compatible avec le PVC en présence du PVC-g-MA par rapport aux composites couplées avec PP-g-MA.

Yu-Tao Zheng et al (2007) [69] ont réalisé une étude comparative entre le composite PVC/fibre de bagasse traité et non traité, et ils ont trouvé comme résultat que la FB traitée est plus compatible avec le PVC plutôt que la FB non traitée, cela peut être expliqué par la présence des groupes carboxyliques hydrophiles d'acide benzoïque qui réagissent avec les

groupes hydroxyles des fibres naturelles dans la surface, et le groupement hydrophobe possède relativement une grande compatibilité avec la matrice polymère.

IV. 3 Caractérisation thermique des composites

Pour les choix des procédés de transformation des matériaux composites et leurs usages, la stabilité thermique des polymères-fibres végétales est une propriété très importante. La fabrication de tels matériaux est effectuée à des températures élevées. Par conséquent, la dégradation des charges lignocellulosiques peut se produire pendant leurs transformations. A cet effet, les matériaux organiques que nous avons élaborés ont été soumis à une analyse thermique (ATG-DTG) pour étudier leur stabilité thermique.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une des techniques d'analyse employée pour mesurer le changement de la masse et la décomposition d'un échantillon en fonction de la température. La courbe de l'ATG de la résine vierge des composites est montrée dans la figure.24.

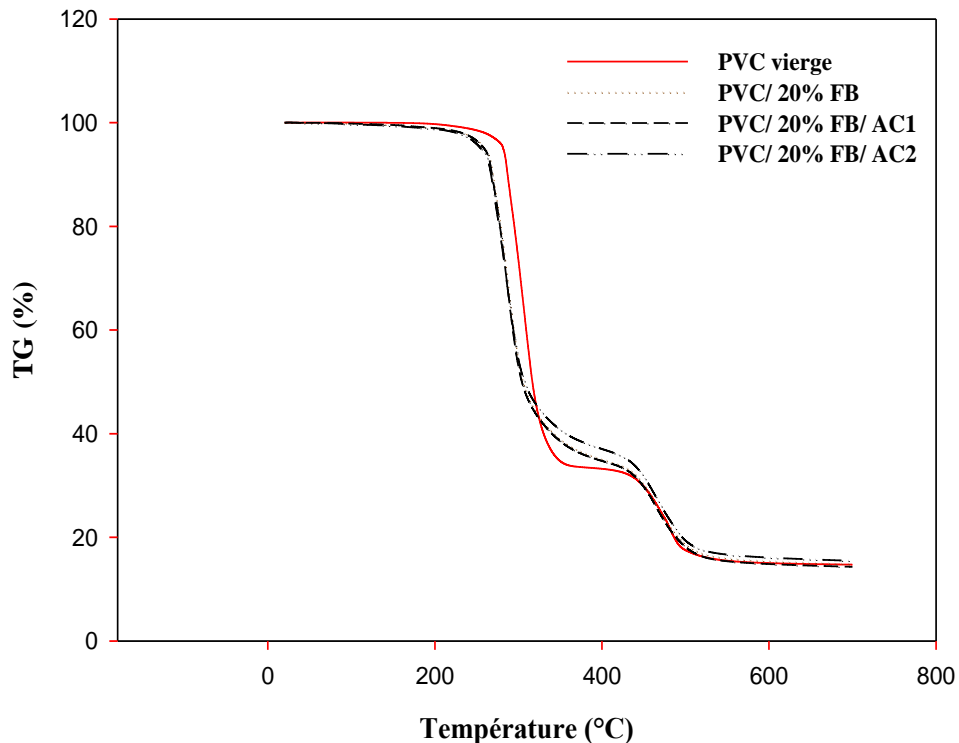


Figure. 24 : Thermogramme TG des composites PVC/FB non traités et traités avec 20% de taux de charge

a) Comportement thermique de la matrice polychlorure de vinyle

Le comportement thermique de polychlorure de vinyle est illustré dans la figure.24. Le thermogramme (ATG) a permis de déterminer la température de début de décomposition. La première étape de décomposition, commence à environ 281°C et se termine autour de 348°C. Pendant cette première étape de décomposition, la perte de masse est de 65%, cette dernière est due au phénomène de deshydrochloruration. Sous l'effet de la température, les radicaux de chlore résultant de la scission des liaisons labiles C-Cl enlèvent un radical d'hydrogène des groupes C-H adjacent pour former une liaison covalente H-Cl. Ce mécanisme chimique induit les liaisons doubles le long de la chaîne polymère et provoque la formation des liaisons conjuguées, **Bishay et al (2011)** [75]. Comme on peut associer à ce phénomène de deshydrochloruration la migration du plastifiant et le dégagement de HCl. Entre 348°C et 434°C l'échantillon devient plus stable thermiquement et aucune perte de masse n'est enregistrée. En effet, après dégagement de HCl, un nouveau polymère, le polyène est formé. Ce polymère est plus stable que le PVC.

Un deuxième stade de décomposition de 434°C à 496°C beaucoup plus court que le premier, est attribué au craquage de polyène. Au-dessus de 496°C, un résidu stable qui correspond au noir de carbone est formé. Ces résultats sont similaires à ceux de **Yiqun Fang et al (2013)** [76], qui ont trouvé que pour le PVC deux pics dans la courbe DTG attribués à l'élimination de HCl ayant lieu principalement dans la première crête et de la dégradation thermique de la chaîne carbonée de PVC qui produit des produits volatils inflammables dans le second pic.

b) Comportement thermique des composites PVC/FB

L'intérêt de cette partie est d'étudier les caractéristiques thermiques, à savoir : la température de début de décomposition, les températures à la vitesse maximales de dégradation, le pourcentage de la perte de masse et le taux de résidu des formulations PVC/FB non traitées et PVC/FB traitées. Les résultats obtenus par l'analyse thermogravimétrique et sa dérivée DTG sont rapportés sur le tableau.8. Le travail expérimental a été mené sur les échantillons des formulations PVC/20%FB, PVC/20%FB/3% PVC-g-MA et PVC/20%FB/3% PP-g-MA.

Echantillons	Température de début de décomposition (°C)	Vitesse maximale de dégradation (%/min)	Température à la vitesse maximale de décomposition (°C)	Taux de résidu (%)
PVC vierge	281	7,74	306	14,73
PVC/20% FB	260	4,91	286	14,87
PVC/20%FB/3% AC1	259	7,02	289	14,31
PVC/20%FB/3%AC2	255	7,87	283	15,46

Tableau. 8 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents échantillons

La figure. 24, représente aussi le thermogramme TG des composites élaborés avec la farine de bois à un taux de charge de 20%. L'allure générale est identique à celle de PVC vierge qui est caractérisée par deux stades de décompositions. L'incorporation de la farine de bois dans la matrice PVC conduit à une diminution de la température de début de décomposition, elle est estimée à 281°C pour le PVC vierge, 260°C pour un taux de charge de 20%. Cette diminution peut être expliquée par la décomposition de l'hémicellulose qui est moins stable thermiquement que la cellulose et la lignine. Elle se dégrade généralement à des températures comprises entre 200°C et 260°C.

Le premier stade de décomposition des composites correspond, en plus des phénomènes de dégagement d'acide chlorydrique (HCl) et d'évaporation du plastifiant, à la décomposition de l'holocellulose (cellulose et l'hémicellulose) qui se dégrade dans cette plage de température. Plus précisément la décomposition thermique de la cellulose se produit à partir d'une température de 310°C et se fait par dépolymérisation [77].

Finalement, une superposition de dégradation de la lignine et cracking de polyène ont lieu entre 400 et 470°C et qui se termine par la formation d'un résidu stable correspondant au noir de carbone. **Omid Hosseinaei et al (2012)** [78] ont étudié l'effet de l'extraction de l'hémicellulose sur les propriétés de la farine de bois et le composites bois-plastique, ils ont constaté que la dégradation de la farine de bois commence et se termine aux alentours de 220°C et 500°C, et l'Hémicellulose est le polymère le moins stable dans le bois. En ce qui

concerne la lignine, sa vitesse de décomposition est plus lente que celle de la cellulose. La lignine est le dernier composant du bois qui se dégrade complètement, car elle a des liaisons éther aromatiques qui sont très stables à la chaleur. La structure cristalline de la cellulose, qui est créée par des liaisons hydrogène dans les parties cristallines perturbe l'énergie thermique entre les multiples liaisons en lui donnant une stabilité thermique plus élevée par rapport à l'hémicellulose.

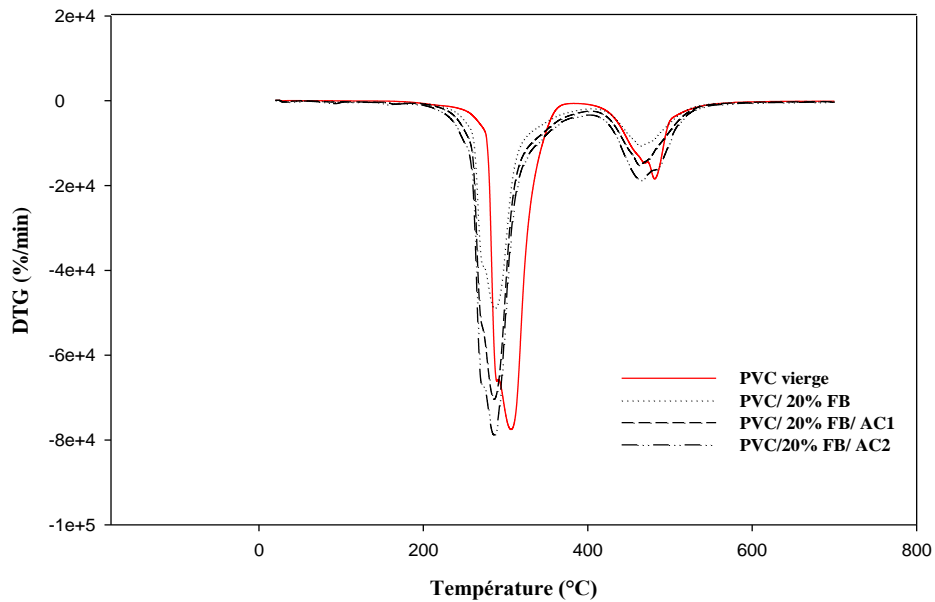


Figure. 25: Thermogramme DTG des composites PVC/FB non traités et traités à 20% du taux de charge

En outre, en se basant sur le thermogramme de DTG (figure.25), on constate que la vitesse maximale enregistrée pendant la première phase de dégradation est de 4,91%/min pour la formulation PVC/20% FB et qui correspond à une température de dégradation maximale de 286°C. Donc on se basant sur la vitesse de décomposition de composite PVC/FB qui est nettement inférieure à la vitesse de décomposition de la matrice PVC on peut conclure que la charge lignocellulosique retarde d'une manière significative la décomposition du polychlorure de vinyle. Autrement dit, elle joue un rôle d'inhibiteur de la dégradation thermique.

c) Effet de traitement

La figure.24, représente les thermogrammes des analyses thermogravimétriques (ATG) des composites à 20% de taux de charge pour des teneurs de 3% de PVC-g-MA et de PP-g-MA en fonction de l'évolution de la température. Ces thermogrammes représentent presque les mêmes tendances de perte de masse en fonction de l'augmentation de la température.

Les courbes de l'ATG des échantillons élaborés montrent deux phases principales de décomposition. Chaque phase est caractérisée par une vitesse de perte.

A la même teneur de la farine de bois (20%), les températures de début de décomposition pour les composites traités avec 3% de PVC-g-MA et PP-g-MA sont de l'ordre de 259 et 255°C respectivement, par contre les vitesses maximales de décomposition sont 7,02 et 7,87 %/min pour les formulations PVC/20% FB/3% AC1 et PVC/20% FB/3% AC2 respectivement. En comparant ces valeurs à celle du composite non traités, on trouve que la vitesse a augmenté. Cependant, si on les compare à celle du PVC vierge, la vitesse a diminué. En dehors de ces paramètres, la température à la vitesse maximale de décomposition a augmenté pour le PVC-g-MA qui est de l'ordre de 289°C comparée à celle du composite non traité (286°C). Il apparaît que l'ajout de 3% de PVC-g-MA a un effet significatif sur la stabilité thermique des composites élaborés par contre avec l'ajout de PP-g-MA on remarque un effet inverse.

On peut constater que les composites non traités sont plus stables que ceux traités avec l'agent compatibilisant. **J.R. Araujo et al (2008)** [79] ont mené une étude sur les propriétés thermique des composites polyéthylène haute densité/ fibre de curua traité par PE-g-MA. Ils ont trouvé les même résultats, et ils les ont expliqués par le fait que l'interaction entre les groupes fonctionnels de l'acide maléique et les groupes hydrophiles de la fibre favorise plus de processus de dégradation d'un composant peut accélérer la dégradation de l'autre, qui est appelé phénomène de contamination. Une autre explication pourrait être due à la présence de résidus de peroxyde utilisé pour greffer l'anhydride maléique sur le polyéthylène.

IV. 4 Caractérisation physique (Teste d'absorption d'eau)

Les données de l'absorption de l'eau des composites sont présentés sur les Figures 26 et 27.

a) Effet du taux de charge

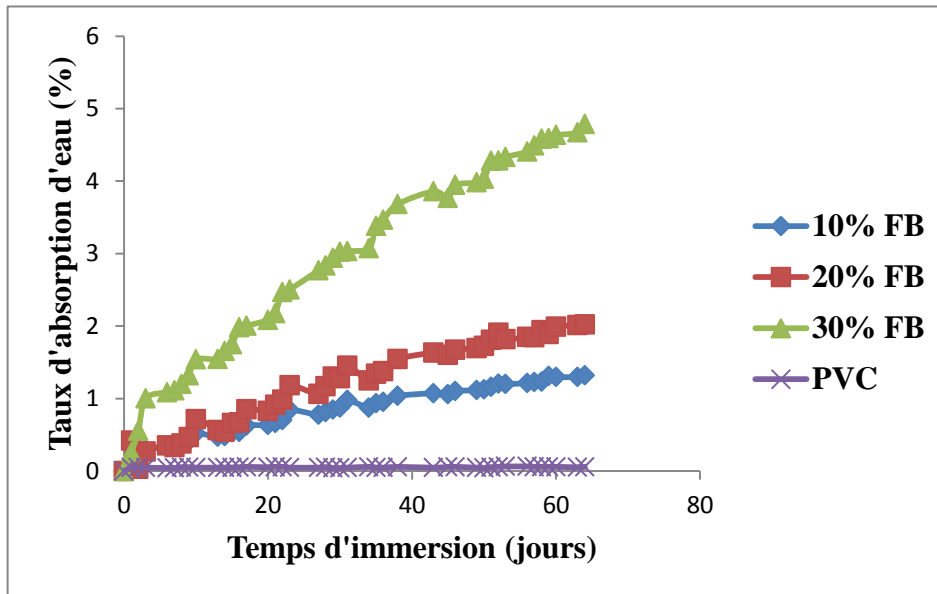


Figure. 26 : Évolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC/FB en fonction du temps

Ce test nous a permis de confirmer le caractère hydrophobe de la matrice utilisée. En effet, la figure.26, nous montre clairement que le taux d'absorption d'eau du PVC ne dépasse pas 0.06% quel que soit le temps d'immersion. Il est à noter que les polymères thermoplastiques généralement comme le PVC n'absorbent pas l'humidité en raison de leur nature hydrophobe, ce qui indique que l'humidité est absorbée par le composant hydrophile du bois dans le composite. **Hamed Matini Behzad et al (2012)** [80] ont abouti au même constat.

On peut voir dans la figure.26, que l'augmentation du taux de la farine de bois engendre un accroissement du taux d'absorption d'eau

L'absorption de l'eau est rapide au départ, puis ralentit progressivement jusqu'à saturation. Augmentation de la teneur en farine de bois augmente l'absorption d'eau. Cette

augmentation est assignée à l'augmentation de la concentration des groupements hydroxyles qui ont une forte affinité pour l'eau.

Nous pouvons également attribuer ce phénomène à la mauvaise adhésion interfaciale fibre matrice se traduisant par l'augmentation de microvides. A titre d'exemple, les échantillons 10, 20% FB ont atteint leur saturation en eau (1.2 %, 1.8 % respectivement) au bout de 64 jours d'immersion. En revanche, l'échantillon 30% FB n'a pas encore atteint la saturation. Ce résultat a été confirmé par de nombreux travaux de recherche tels que **H.Demir et al (2006)**, **Md.Rezaur Rahman et al (2009)** [81, 82].

b) Effet du traitement avec l'agent de couplage PVC-g-MA et PP-g-MA

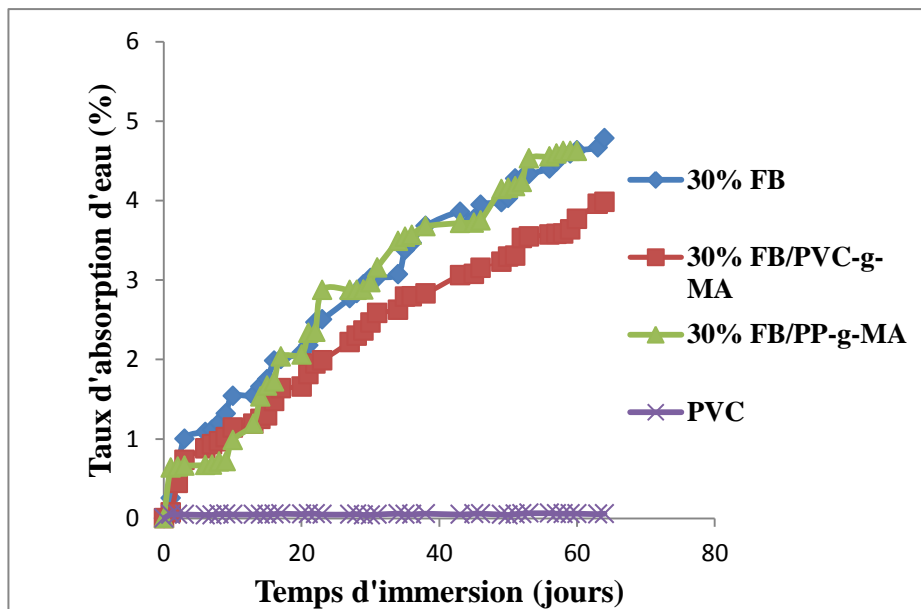


Figure.27 : Effet des agents de couplages sur le taux d'absorption d'eau (pour 30% du taux de charge)

La figure. 27, montre l'effet du traitement chimique sur le taux d'absorption d'eau pour les composites à 30% en fibre. Les composites traités avec le PVC-g-MA dévoilent une absorption d'eau réduite comparé aux composites non traités et traités avec PP-g-MA. Cette diminution est due à la réaction des groupements hydroxyles des fibres avec les groupements polaires du PVC-g-MA par le biais des liaisons hydrogène. Une autre raison de la diminution de la capacité d'absorption d'eau est relativement liée à l'amélioration de l'adhésion

interfaciales est par conséquent une diminution considérable des microvides qui habituellement favorisent l'absorption d'eau. D'après la figures.27, on remarque clairement que les composites traités par le PVC-g MA révèlent une faible absorption comparés aux composites traités par le PP-g-MA, ce résultat est attribué à la formation de microvides entres les chaines du copolymère PP/PVC [83].

Adel Ramezani Kakroodi et al (2013) [84], l'absorption de l'eau dans les matériaux composites renforcés avec les fibres naturelles peuvent se produire en raison de deux principaux mécanismes: la présence de fibres naturelles dans le composé qui augmente le comportement hydrophile du matériau composite, et la présence de particules de la fibre dans la matrice rend le matériau non homogène, ce qui peut produire des vides à l'interface et peut augmenter la capacité des molécules d'eau de pénétrer à travers le composite (transport capillaire). Il s'attend à ce que la compatibilité appropriée entre les phases devrait conduire à une diminution de deux mécanismes. La partie de l'anhydride maléique de MAPE réagit avec les groupes hydroxyle sur la surface des fibres naturelles décroît le comportement hydrophile des fibres, tandis que la bonne compatibilité entre les phases devrait diminuer le nombre et la taille des écarts dans le composite.

CONCLUSION

Conclusion

L'objectif général de cette étude était de mettre au point une formulation pour l'élaboration d'un matériau composite à base de PVC et de déchets de menuiserie.

Pour améliorer les propriétés d'interface entre le polychlorure de vinyle et la farine de bois, nous avons utilisé deux agents de couplage (PVC-g-MA et PP-g-MA). Le PVC-g-MA a été synthétisé au niveau du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés de l'Université A. Mira de Béjaïa. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin de recueillir le maximum d'information sur les composites PVC/ FB traités et non traités.

Nous avons également étudié, le comportement mécanique des composites PVC/FB. Les résultats montrent que le module d'Young augmente avec l'augmentation de taux de renfort. Nous avons confirmé que l'utilisation du polypropylène maléité (MAPP) n'est pas adéquat pour les composites PVC/bois : les propriétés mécaniques sont inférieures à celles du composite non traité à cause d'une mauvaise adhésion fibre/matrice. Par contre, le traitement avec PVC-g-MA, conduit aux meilleures propriétés mécaniques : le module d'Young atteint un taux d'améliorations de 82 % pour un composite renforcé avec 30% de fibres de bois.

La résistance et l'allongement à la rupture diminuent au fur et à mesure que le taux de la farine de bois augmente. Ceci est attribué à la rigidité de la farine du bois.

L'analyse thermogravimétrique (ATG), montre clairement que la charge lignocellulosique retarde d'une manière significative la décomposition du polychlorure de vinyle. Autrement dit, elle joue un rôle d'inhibiteur de la dégradation thermique. Cependant, l'ajout de 3% de PVC-g-MA a un effet significatif sur la stabilité thermique des composites élaborés par rapport au PP-g-MA.

Le taux d'absorption d'eau des composites augmente avec l'augmentation de la teneur en fibre et le temps d'immersion. L'incorporation d'un agent compatibilisant PVC-g-MA réduit le taux d'absorption.

Cette étude comparative a montré que la meilleure adhésion à l'interface est obtenue avec PVC-g-MA qu'avec PP-g-MA. On peut conclure que le choix d'un agent de couplage adéquat et de même nature que la matrice est très important.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W.Trabelsi, « *vieillissement de matériaux composites carbone /époxy pour applications aéronautiques* », thèse doctorat, Ecole Nationale Supérieure D'arts et Métiers, Paris, 2006.
- [2] Denis Mihaela Panaitescu, Michaela Iurga, Zina Vuluga, Dan Donescu, Maria Dan, Sever Serban et Dorel Florea, « *l'effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et de matières plastiques* », 2005.
- [3] R. H. Falk, D. Vos, S. M. Cramer, « *the comparative performance of wood fiber plastic and wood-based panels* », Proceedings of the fifth international conference on wood fiber-plastic composites. Madison, WI, Etats-Unis, 26-27 mai, 269-274, 1999.
- [4] D. N. Sabebe, J. P. Jog, « *Naturel fiber polymer composites: a review*», Adv. Polym. Tech, 18-351-363, 1999.
- [5] Pankaj K. Aggarwal, N. Raghu, Ajay Karmarkar, Shakti Chuahan, « *Jute-polypropylene composites using m-TMI-grafted-polypropylene as a coupling agent*», Institute of Wood Science and Technology, Malleswaram, Bangalore 560 003, India, Materials and Design 43, 112–117, 2013.
- [6] Abdoulaye Seyni, « *Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage* », thèse doctorat, Université Toulouse, 2008.
- [7] Sawsane Nakouzi, « *Modélisation du procédé de cuisson de composites infusés par chauffage infra rouge* », thèse doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2012.
- [8] Frédéric Ruch, « *Point sur le recyclage des composites thermodurcissables. Nouveaux matériaux : les composites thermoplastiques structuraux* », Strasbourg, 2011.
- [9] Agnès Roudier, « *Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin* », thèse doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont II, 2012.
- [10] Lakhdari Fatiha, « *synthèse de polymères photorésistants* », Mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran, 2008.

- [11] Christophe Madam, « *La valorisation des matières plastiques en fin de vie : Etat des lieux et propositions d'amélioration* », Diplôme d'Etudes Spécialisées en Gestion de l'Environnement, Université Libre de Bruxelles, 2003.
- [12] M. Laurent Augier, « *Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité* », thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [13] Muessig J, Schmehl M, von Buttlar H.B, Schoenfeld U, Arndt K, « *Exterior components based on renewable resources produced with SMC technology – considering a bus component as example*», *Industrial Crops and Products* 24(2):132-145, 2006.
- [14] Maou Samira, « *Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC-PEHD et les phénomènes de dégradation* », Mémoire magister, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012.
- [15] Zdenek Hruska, Patrice Guesnet, Christian Salin et Jean-Jacques Couchoud, « *Poly (chlorure de vinyle) ou PVC* », *Techniques de l'Ingénieur*. Réf. AM. 3325.
- [16] George Odian, « *Principles of polymerization* », Polytechnica, Paris, 823 p, 1994.
- [17] J.P .Mercier, « *polymérisation des monomères vinyliques* », Press. Polytechnique, Romandes, 1983.
- [18] J.Batchelor, J. Edenbaum, « *plastics additives and modifiers* ».
- [19] Gaggione Sas, « *polychlorure de vinyle* », Informations issues du Précis de Matière Plastique Nathan, 2007.
- [20] Stéphane Huguet, « *Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : Identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère* », thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.

- [21] Marcelo Hernandez A Vila, « *Etude de mélanges tertiaires Epoxyde/PMMA/montmorillonite. Elaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés* », thèse doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, 2007.
- [22] Mariano Pracella, Donatella Chionna, Irene Anguillesi, Zbigniew Kulinski, Ewa Piorkowska, « *Fictionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites With Hemp fibers* », Composites Science and Technology 66, 2218–2230, 2006.
- [23] Do Thi Vi Vi, « *Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non* », thèse doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [24] Hilaire Bewa, « *Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usage matériaux en France* », département bioressources, ADEME, 2011.
- [25] Pierre Bono, « *Fibres végétales dans les matériaux : quelles ressources disponibles, quelles performances, pour quelles applications ?* », Fibres Recherche Développement – Troyes, France, 2012.
- [26] Mohanty. A. K, Misra. M et Hinrichsen. G, « *Biofibres, Biodégradable polymers and biocomposites: an overview* », Macromolecular Materials and Engineering, 276/277, p 1-24, 2000.
- [27] Adil Sbiai, « *matériaux composites à matrice époxyde charge par des fibres de palmier dattie : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres* », Ecole Doctorat Matériaux de Lyon, 2011.
- [28] David Sedan, « *Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite* », thèse doctorat, l'université de LIMOGES, 2007.
- [29] Gaudin Solène, « *Etude de la durabilité photochimique de composites bois - polymères biodégradables* », thèse doctorat, Université Blaise Pascal, 2008.

- [30] F. P. Liu, M. P. Wolcott, D. J. Gardner, T. G. Rials, « *Characterization of the interface between cellulosic fibers and a thermoplastic matrix* », *Compos. Interfaces*, 2, 419-432, 1994.
- [31] J. Z. Lu, Wu, H. S. « *Chemical coupling in wood fiber and polymer composites, A review of coupling agents and treatments* », *Wood Fib Sci*, 32, 88-104, 2000.
- [32] A. R. Denes, M. A. Tshabalala, R. Rowell, F. Denes, R. A. Young, « *Hexamethyldisiloxane-Plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics* », *Holzforschung*, 53, 318-326, 1999.
- [33] L. Podgorski, B. Chevet, L. Onic, A. Merlin, « *Modification of wood wettability by plasma and corona treatments* ». *Int. J. Adhesion & Adhesives*, 20, 103-111, 2000.
- [34] M. L. Hassan, R. M. Rowell, N. A. Fadl, S. F. Yacoub, A. W. Christensen, « *Thermoplasticization of Bagasse: I. Preparation and characterization of esterified bagass fiber* », *J. Ap. Polym. Sci*, 76, 561, 574, 2000.
- [35] P. Jandura, B. V. Kolta, « *Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids* », *Polym. Degrad. Stab, Part A*, 70, 387-394, 2000.
- [36] L. HAU, P. Flodin, T. Ronnhult, « *Cellulose fiber-polyester composites with reduced water sensitivity (1) - Chemical treatment and mechanical properties* », *Polym. Compos, Part A*, 8, 199-202, 1987.
- [37] L. Hua, P. Zadorecki, P. Flodin P, « *Cellulose fiber- polyester composites with reduced water sensitivity (2)-surface analysis* », *Polym. Compos, Part B*, 8, 203-207, 1987.
- [38] R. G. Raj. B. V. Kotka, D, Maldas, C. Daneault, « *Use of wood fibers in thermoplastic composites: VI, Isocyanate as a bonding agent for polyethylene-wood fiber composites* », *Polym. Compos*, 9, 404-411, 1988.
- [39] D. Maldas, B. V. Kotka, « *Surface modification of wood fibers using maleic anhydride and isocyanate as coating components and their performance in polystyrene composites* », *J. Adh. Sci. Tech*, 5, 727-740, 1991.

- [40] H. D. Rozman, W. B. Bank, M. L. Lawther, «*Improvements of fiber board properties through fiber activation and subsequent copolymerization with vinyl monomer*», J. App. Polym. Sci, 54, 191-200, 1994.
- [41] L. M. Matuana, J. J. Balatinez, R. N. S. Sodhi C. B. park, «*Surface characterization of esterified cellulosic fiber and by XPS and FTIR spectroscopy*», Wood Sci. Tech, 35, 191-201, 2001.
- [42] Hocine Djidjelli, A. Boukerrou, R. Founas, A. Rabouhi, M. Kaci, J. Farenc, J. Martinez-Vega, Djafer Benachour, «*Modification and characterization of poly(vinyl chloride)/Virgin and treated sisal fiber composites*», Journal of applied polymer science, Vol. 103, 3630-3636, 2007.
- [43] M-J. Chen, J. J. Meister, D. W. Gunnels, D. J. Garder, «*A process for coupling wood to thermoplastic using graft copolymers*», Adv. Polym. Tech, 14, 97-109, 1995.
- [44] Zadorecki. P, Flodin. P, «*An ESCA study of chemical reactions on the surface of cellulose fibers*», J. App. Polym. Sci, 31, p. 1699-1707, 1986.
- [45] H. Dalvag, C.Klason,H.E.Stromvall, «*the efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics part II filling with processing aids and coupling agents*», Int. J. Polym. Mater, 11, 9-38, 1985.
- [46] S. B. Elvy, G. R. Dennis, Ng loo-Teck, «*effects of coupling agent on the physical properties of woodpolymer composites*», J. Mater. Proc. Tech, 48, 365-372, 1995.
- [47] J. R. Araujo, W. R. Waldman, M. A. De Paoli, «*Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect*», Polymer Degradation and Stability 93, 1770-1775, 2008.
- [48] Andrzej K. Bledzki, Abdullah A. Mamun, Jurgen Volk, «*Physical, chemical and surface properties of wheat husk, rye husk and soft wood and their polypropylene composites*», Composites: Part A 41, 480-488, 2010.
- [49] Sílvia Helena Prado Bettini, Maria Paula Pereira de Miranda Josefovich, Pablo Andres Riveros Munoz, Cybele Lotti, Luiz Henrique Capparelli Mattoso, «*Effect of*

lubricant on mechanical and rheological properties of compatibilized PP/sawdust composites », Carbohydrate Polymers 94, 800– 806, 2013.

[50] Marcus Müller, Holger Militz, Andreas Krause, «*Thermal degradation of ethanolamine treated poly (vinyl chloride)/wood flour composites*», Polymer Degradation and Stability 97, 166-169, 2012.

[51] Nawadon Petchwattana¹, Sirijutaratana Covavisaruch, «*Effects of Rice Hull Particle Size and Content on the Mechanical Properties and Visual Appearance of Wood Plastic Composites Prepared from Poly(vinyl chloride)* », Journal of Bionic Engineering 10, 110–117, 2013.

[52] Yiqun Fang, Qingwen Wang, Chuigen Guo, Yongming Song, Paul A. Cooper, «*Effect of zinc borate and wood flour on thermal degradation and fire retardancy of Polyvinyl chloride (PVC) composites* », Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 100, 230–236, 2013.

[53] Andréia A. Morandim-Giannetti, José Augusto M. Agnelli, Bruno Z. Lanc, Rodrigo Magnabosco, Suzan A. Casarin, Sílvia H.P. Bettini, «*Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties* », Carbohydrate Polymers 87, 2563– 2568, 2012.

[54] Pankaj K. Aggarwal, N. Raghu, Ajay Karmarkar, Shakti Chuahan, «*Jute–polypropylene composites using m-TMI-grafted-polypropylene as a coupling agent*», Materials and Design 43, 112–117, 2013.

[55] Nadir Ayrimis, «*Combined effects of boron and compatibilizer on dimensional stability and mechanical properties of wood/HDPE composites*», Composites: Part B 44, 745–749, 2013.

[56] A. Elkhaoulani, F. Z. Arrakhiz, K. Benmoussa, R. Bouhfid, A. Qaiss, «*Mechanical and thermal properties of polymer composite based on natural fibers: Moroccan hemp fibers/polypropylene*», Materials and Design 49, 203–208, 2013.

- [57] Martin Claude Ngueho Yemele, Ahmed Koubaa, Alain Cloutier, Patrice Soulounganga, Tatjana Stevanovic, Michael P. Wolcott, « *Effects of hot water treatment of raw bark, coupling agent, and lubricants on properties of bark/HDPE composites* », *Industrial Crops and Products* 42, 50– 56, 2013.
- [58] Ezequiel Pérez, Lucía Famá, S.G. Pardo, M.J. Abad, Celina Bernal, « *Tensile and fracture behaviour of PP/wood flour composites* », *Composites: Part B* 43, 2795–2800, 2012.
- [59] H. Djidjelli, D. Benachour, A. Boukerrou, O. Zefouni, J. Martinez-Véga, J. Farenc, M. Kaci, « *Thermal, dielectric and mechanical study of poly (vinyl chloride)/olive pomace composites* », *Express Polymer Letters* Vol.1, No.12, 846–852, 2007.
- [60] M. Kaci, H. Djidjelli, A. Boukerrou, L. Zaidi, « *Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites* », *Express Polymer Letters* Vol.1, No.7, 467–473, 2007.
- [61] N. Rocha, A. Kazlauciusas, M. H. Gil, P. M. Gonçalves, J. T. Guthrie « *Poly(vinyl chloride)–wood flour press mould composites: The influence of raw materials on performance properties* », *Composites: Part A* 40 , 653–661, 2009.
- [62] Md. Nazrul Islam, Md. Rezaur Rahman, Md. Mominul Haque, Md. Monimul Huque, « *Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites* », *Composites: Part A* 41, 192–198, 2010.
- [63] Hocine Djidjelli, Juan-Jorge Martinez-Vega, Jean Farenc, Djafer Benachour , « *Effect of Wood Flour Content on the Thermal, Mechanical and Dielectric Properties of Poly(vinyl chloride)* », *Macromol. Mater. Eng.* 287, 611–618 611, 2002.
- [64] U. K. Dwivedi, Navin Chand, « *Influence of MA-g-PP on abrasive wear behaviour of chopped sisal fibre reinforced polypropylene composites* », *Journal of Materials Processing Technology* 209, 5371–5375, 2009.

- [65] E. Franco-Marquèse, J.A. Méndez, M.A. Pèlach, F. Vilaseca, J. Bayer, P. Mutjé, « *Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers* », *Chemical Engineering Journal* 166, 3, 1170-1178, 2011.
- [66] H. Liu, Q. Wua, G. Han, F. Yao, Y. Kojima, S. Suzuki, « *Compatibilizing and toughening bamboo flour-filled HDPE composites: Mechanical properties and morphologies* », *Composites: Part A* 39, 1891–1900, 2008.
- [67] F. Z. Arrakhiz, M. El Achaby, M. Malha, M. O. Bensalah, O. Fassi-Fehri, R. Bouhfid, « *Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene* », *Materials and Design* 43, 200–205, 2013.
- [68] A. Serrano, F. X. Espinach, F. Julian, R. del Rey, J.A. Mendez, P. Mutje, « *Estimation of the interfacial shears strength, orientation factor and mean equivalent intrinsic tensile strength in old newspaper fiber/polypropylene composites* », *Composites: Part B* 50, 232–238, 2013.
- [69] Yu-Tao Zheng, De-Rong Cao, Dong-Shan Wang, Jiu-Ji Chen, « *Study on the interface modification of bagasse fiber and the mechanical properties of its composite with PVC* », *Composites: Part A* 38, 20–25, 2007.
- [70] Denis Mihaela Panaitescu, Michaela Iorga, Zina Vuluga, Dan Donescu, Maria Dan, Sever Serban et Dorel Florea, « *effect of interface in natural fiber–polymer composites* », *Revue Roumaine de Chimie*, 52(4), 409–414, 2007.
- [71] P. Mutjé, M. E. Vallejos, J. Gironés, F. Valasica, A. Lopez, J.P. Lopez, J. A. Méndez, « *effect of maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with hemp strands* », *Journal of Applied Polymer Science* 102, 833-84, 2006.
- [72] Livia Dányádi, János Móczó, Béla Pukánszky, « *Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood Composites* », *Composites: Part A* 41 199–206, 2010.

- [73] B. K. Deka, T. K. Maji, « *Study on the properties of nanocomposite based on high density polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride and wood* », *Composites: Part A* 42 686–693, 2011.
- [74] Dalila Hammiche, Amar Boukerrou, Hocine Djidjelli, Meriama Beztout, Salem Krim « *Synthesis of a New Compatibilisant Agent PVC-g-MA and Its Use in the PVC/Alfa Composite* », *Journal of applied polymer science*, Vol, 124, 4352-4361, 2012.
- [75] I. K. Bishay, S. L. Abd-El-Mssieh, S.H.Mansour, « *Electrical, Mecanical and Thermal Properties of Polyvinyl Chkoride Composites Filled with Aluminum powder* », *Materials and Design*, 32, 62-68, 2011.
- [76] Yiqun Fang, Qingwen Wang, Chuigen Guo, Yongming Song, Paul A. Cooper, « *Effect of zinc borate and wood flour on thermal degradation and fire retardancy of Polyvinyl chloride (PVC) composites* », *Analytical and Applied Pyrolysis* 100, 230–236, 2013.
- [77] A. K. Bledzki, M. Letman, A. Viksne, L. Rence: « *A comparison of compounding processes and wood type for wood fiber-PP composite* », *Composites: part A*, 36, 789-797, 2005.
- [78] Omid Hosseinaei, Siqun Wang, Ali Akbar Enayati , Timothy G. Rials, « *Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood–plastic composites* », *Composites: Part A* 43, 686–694, 2012.
- [79] J. R. Araujo, W.R. Waldman, M.A. De Paoli, « *Thermal propperties of high density polyethylene compotes with naturel fibres: coupling agent effect* », *Polymer Degradation and Stability* 93, 1770-1775, 2008.
- [80] Hamed Matini Behzad, Alireza Ashori, Asghar Tarmian, Mehdi Tajvidi, « *Impacts of wood preservative treatments on some physico-mechanical properties of wood flour/high density polyethylene composites* », *Construction and Building Materials* 35, 246–250, 2012.

- [81] H. Demir, U. Atikler, D. Balkose, F. Tihminlioglu, «*The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites*», *Composites: Part A* 37, 447–456, 2006.
- [82] Md. Rezaur Rahman, Md. Monimul Huque, Md. Nazrul Islam, Mahbub Hasan, «*Mechanical properties of polypropylene composites reinforced with chemically treated abaca*», *Composites: Part A* 40, 511–517, 2009.
- [83] Aliréza Shakeri, Ali Ghasemiam, «*Water absorption and thickness swelling behavior of polypropylene reinforced with hybrid recycled newspaper and glass fiber*», *Appl. Compos. Mater*, 2009.
- [84] Adel Ramezani Kakroodi, Yasamin Kazemi, Denis Rodrigue, «*Mechanical, rheological, morphological and water absorption properties of maleated polyethylene/hemp composites: Effect of ground tire rubber addition*», *Composites: Part B* 51, 337–344, 2013.

ANNEXES

Annexe

Valeurs de traction

formulations	N ^{bre} d'essai	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
PVC vierge	1	21,26	115,61	317,86
	2	23,48	113,49	320,23
	3	18,49	92,89	304,05
	4	22,64	100,64	297,81
	5	21,77	102,5	251,88
	Moyenne	21,528± 1,89780663	105,026± 9,44140509	298,366± 27,6207156
PVC/10% FB	1	16,76	106,81	289,14
	2	18	98,91	266,02
	3	17,75	107,92	335,13
	4	17,62	105,37	361,65
	5	15,63	97,98	297,3
	Moyenne	17,152± 0,97029377	103,398± 4,62265833	309,848± 38,1765435
PVC/20% FB	1	14,86	62,3	377,18
	2	12,85	61,69	437,49
	3	16,4	67,16	367,67
	4	15,05	74,14	346,77
	5	18,4	81,7	293,98
	Moyenne	15,512± 2,05267387	69,398± 8,49454649	364,618± 51,9271728
PVC/30% FB	1	9,99	36,21	521,59
	2	10,55	37,47	562,06
	3	12,57	42,02	517,46
	4	7,36	47,42	498,99
	5	11,29	44,75	479,94
	Moyenne	10,352± 1,93142952	41,574± 4,74544308	516,008± 30,5964323
	1	13,48	76,55	406,04

PVC/10% FB/ 3% AC1	2	13,37	82,21	282,81
	3	14,82	72,49	338,39
	4	15,92	82,01	265,59
	5	15,67	85,92	329,71
	Moyenne	14,652±	79,836±	324,508±
		1,19263154	5,29477856	54,9483659
PVC/20%FB/ 3% AC1	1	13,94	73,68	418,6
	2	13,37	76,23	289,78
	3	15,48	69,87	321,35
	4	15,69	63,5	324,43
	5	12,86	68,57	407,18
	Moyenne	14,268±	70,37±	352,268±
	1,26367322	4,8985355	57,120244	
PVC/ 30% FB/ 3% AC1	1	11,75	37,7	467,42
	2	11,82	41,04	527,11
	3	13,15	53,8	508,43
	4	9,22	39,92	538,79
	5	13,21	43,32	473,65
	Moyenne	11,83±	43,156±	503,08±
	1,61751352	6,2856726	31,6979021	
PVC/10%FB/3% AC2	1	15,79	107,21	281,51
	2	15,12	78,48	264,08
	3	14,97	87,55	255,46
	4	15,35	111,98	262,75
	5	14,78	95,21	306,46
	Moyenne	15,202±	96,086±	274,052±
	0,38931992	13,783727	20,4862068	
PVC/20%FB/3%AC2	1	13,29	59,95	291,72
	2	11,65	58,59	414,25
	3	12,13	68,74	407,35
	4	9,51	51,76	303,27
	5	12,48	72,13	365,71
	Moyenne	11,812±	62,234±	356,46±
	1,41926742	8,19235802	57,0865185	

PVC/30%FB/3%AC2	1	10,21	47,74	461,35
	2	7,23	22,67	406,06
	3	9,43	33,49	432,03
	4	10,74	39,42	490,25
	5	8,15	38,09	420,8
	Moyenne	9,152± 1,45055851	36,282± 9,18536172	442,098± 33,7007473

✚ Valeurs du taux d'absorption d'eau de la formulation PVC vierge et avec 10% de la farine de bois

Temps (jours)	PVC vierge		10% FB	
	Masse (g)	Taux d'absorption (%)	Masse (g)	Taux d'absorption (%)
0	1,8868	0	1,911	0
1	1,8877	0,0477	1,9124	0,07326007
2	1,8877	0,0477	1,9136	0,13605442
3	1,8877	0,0477	1,9166	0,29304029
6	1,8876	0,0424	1,9172	0,32443747
7	1,8876	0,0424	1,9174	0,33490319
8	1,8878	0,053	1,9179	0,3610675
9	1,8878	0,053	1,9189	0,41339613
10	1,8877	0,0477	1,9209	0,51805338
13	1,8877	0,0477	1,92	0,47095761
14	1,8877	0,0477	1,9202	0,48142334
15	1,8877	0,0477	1,9212	0,53375196
16	1,8878	0,053	1,9213	0,53898482
17	1,8879	0,0583	1,923	0,62794349
20	1,8878	0,053	1,9231	0,63317635
21	1,8879	0,0583	1,9236	0,65934066
22	1,8879	0,0583	1,9244	0,70120356
23	1,8877	0,0477	1,9271	0,84249084
27	1,8877	0,0477	1,9258	0,77446363
28	1,8878	0,053	1,9265	0,81109367
29	1,8876	0,0424	1,9272	0,8477237
30	1,8876	0,0424	1,9277	0,87388802
31	1,8877	0,0477	1,9297	0,97854526
34	1,8879	0,0583	1,9277	0,87388802
35	1,8877	0,0477	1,9289	0,93668237
36	1,8877	0,0477	1,9292	0,95238095
38	1,8879	0,0583	1,9308	1,03610675
43	1,8877	0,0477	1,9315	1,07273679
45	1,8877	0,0583	1,9306	1,02564103
46	1,8879	0,0583	1,9312	1,0570382
49	1,8879	0,0477	1,9321	1,10413396
50	1,8877	0,0424	1,9323	1,11459969
51	1,8876	0,053	1,9325	1,12506541
52	1,8878	0,0583	1,9332	1,16169545
53	1,8879	0,0636	1,934	1,20355835
56	1,888	0,0636	1,9339	1,19832548
57	1,888	0,0583	1,9342	1,21402407
58	1,8879	0,0583	1,9344	1,2244898
59	1,8879	0,0583	1,9345	1,22972266
60	1,8879	0,0583	1,936	1,30821559
63	1,8879	0,053	1,9358	1,29774987
64	1,8878	0,0583	1,9364	1,29774987

✚ Valeurs du taux d'absorption d'eau des formulations avec 20 et 30% de farine de bois

	20% FB		30% FB	
	Masse (g)	Taux d'absorption (%)	Masse (g)	Taux d'absorption (%)
0	1,9311	0	1,9617	0
1	1,9392	0,41945005	1,9667	0,254881
2	1,9317	0,03107037	1,9726	0,555641
3	1,9363	0,26927658	1,9813	0,999133
6	1,9379	0,35213091	1,983	1,085793
7	1,9375	0,33141733	1,9835	1,111281
8	1,9384	0,37802289	1,9852	1,197941
9	1,9401	0,46605562	1,9876	1,320283
10	1,9449	0,71461861	1,9919	1,539481
13	1,942	0,56444513	1,992	1,544579
14	1,9416	0,54373155	1,9942	1,656726
15	1,9439	0,66283465	1,996	1,748483
16	1,944	0,66801305	2,0006	1,982974
17	1,9475	0,8492569	2,001	2,003364
20	1,9471	0,82854332	2,0026	2,084926
21	1,9487	0,91139765	2,0044	2,176683
22	1,9501	0,98389519	2,0101	2,467248
23	1,9539	1,18067423	2,0108	2,502931
27	1,9516	1,06157113	2,016	2,768007
28	1,9537	1,17031744	2,0173	2,834276
29	1,9562	1,29977733	2,0194	2,941326
30	1,9558	1,27906375	2,021	3,022888
31	1,9591	1,44995081	2,0212	3,033084
34	1,9552	1,24799337	2,022	3,073865
35	1,957	1,34120449	2,028	3,379722
36	1,9577	1,37745326	2,0297	3,466381
38	1,9609	1,54316193	2,0339	3,680481
43	1,9626	1,63119466	2,0374	3,858898
45	1,9604	1,51726995	2,028	3,767141
46	1,962	1,60012428	2,0356	3,945557
49	1,9634	1,67262182	2,0391	3,981241
50	1,9638	1,6933354	2,0398	4,032217
51	1,9644	1,72440578	2,0408	4,276903
52	1,966	1,80726011	2,0456	4,282
53	1,9679	1,90564963	2,0457	4,332976
56	1,9662	1,8176169	2,0467	4,404343
57	1,9668	1,84868728	2,0481	4,491003
58	1,9667	1,84350888	2,0498	4,58276
59	1,9686	1,9418984	2,0516	4,592955
60	1,9676	1,89011444	2,0518	4,633736
63	1,9695	1,98850396	2,0526	4,669419
64	1,97	2,01439594	2,0533	4,786665

✚ Valeurs du taux d'absorption des formulations avec 30% FB et agent de couplage

Temps (jours)	30% FB/3% PVC-g-MA		30% FB/3% PP-g-MA	
	Masse (g)	Taux d'absorption (%)	Masse (g)	Taux d'absorption (%)
0	1,9607	0	1,9449	0
1	1,9621	0,07140307	1,9451	0,01028331
2	1,9694	0,44371908	1,9458	0,04627487
3	1,9751	0,73443158	1,9548	0,5090236
6	1,9779	0,87723772	1,9573	0,63756491
7	1,979	0,93334013	1,9575	0,64784822
8	1,9797	0,96904167	1,9578	0,66327318
9	1,9807	1,02004386	1,9579	0,66841483
10	1,9831	1,14244913	1,958	0,67355648
13	1,984	1,1883511	1,9588	0,7146897
14	1,9852	1,24955373	1,9589	0,71983135
15	1,9861	1,2954557	1,964	0,98205563
16	1,9896	1,47396338	1,968	1,18772173
17	1,9928	1,6371704	1,9747	1,53221245
20	1,9932	1,65757128	1,9774	1,67103707
21	1,9963	1,81567807	1,9784	1,7224536
22	1,9989	1,94828378	1,9845	2,0360944
23	1,9997	1,98908553	1,985	2,06180266
27	2,0042	2,2185954	1,9903	2,33431025
28	2,0058	2,30019891	1,9905	2,34459355
29	2,007	2,36140154	2,0008	2,87418376
30	2,009	2,46340593	2,0008	2,87418376
31	2,0114	2,58581119	2,0008	2,87418376
34	2,0122	2,62661294	2,0009	2,87932542
35	2,0154	2,78981996	2,0027	2,97187516
36	2,0155	2,79492018	2,0063	3,15697465
38	2,0162	2,83062172	2,0128	3,49118207
43	2,0207	3,06013159	2,0138	3,54259859
45	2,021	3,07543224	2,0143	3,56830685
46	2,0225	3,15193553	2,0164	3,67628156
49	2,024	3,22843882	2,0172	3,71741478
50	2,0253	3,29474167	2,0173	3,72255643
51	2,0255	3,30494211	2,0178	3,74826469
52	2,0299	3,52935176	2,0255	4,14417194
53	2,0303	3,54975264	2,0258	4,15959689
56	2,0307	3,57015352	2,0262	4,1801635
57	2,0309	3,58035396	2,0272	4,23158003
58	2,031	3,58545417	2,033	4,52979588
59	2,032	3,63645637	2,0335	4,55550414
60	2,0346	3,76906207	2,0342	4,59149571
63	2,0383	3,95777018	2,0348	4,62234562
64	2,0388	3,98327128	2,0348	4,62234562

RESUME

Différentes formulations à base de PVC et de fibre de farine de bois avec différents taux de charge (10, 20, 30%) et avec l'incorporation de deux agents de couplages (PVC-g-MA et PP-g-MA) afin de résoudre le problème de l'incompatibilité entre la matrice hydrophobe et la fibre hydrophile ont été préparées. Les composites PVC/ farine de bois sont obtenus par extrusion. Ces derniers ont été caractérisés par diverses techniques : test physique, mécanique, morphologique et thermique.

L'introduction de la farine de bois dans la matrice polychlorure de vinyle diminue la contrainte et l'allongement à la rupture, résultant d'un défaut de compatibilité à l'interface, par contre le module d'Young croît avec l'augmentation du taux de charge. L'apport de l'agent de couplage améliore les propriétés mécaniques et thermiques et l'adhésion interfaciale. Le PVC-g-MA permet d'obtenir de meilleures performances que le PP-g-MA dans un composite à matrice PVC.

Mots clés : Polychlorure de vinyle, composites, farine de bois, agent de couplage.

Abstract

In this study, different formulations of PVC and fiber wood flour with different loading rates (10, 20, 30%) and with the incorporation of two coupling agents (PVC-g-MA and PP-g-MA) to solve the problem of incompatibility between the hydrophobic and hydrophilic fiber matrix were prepared. PVC composite / wood flour are obtained by extrusion. These were characterized by various techniques: physical testing, mechanical, morphological and thermal.

The introduction of wood flour in the polyvinyl chloride matrix reduces stress and elongation at break, resulting from a lack of consistency in the interface, against the Young's modulus increases with increasing loading rate. The contribution of the coupling agent improves the mechanical and thermal properties and interfacial adhesion.

Keywords: Polyvinyl chloride, composites, wood flour, coupling agent.