

MINISTÈRE D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Abderrahmane Mira de BEJAÏA
Faculté de technologie
Département de Génie des Procédés

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de
Master

En : Génie des Procédés
Option : Génie des Matériaux

Thème

**Renforcement d'un Polymère Recyclé par des Fibres
Végétales**

Présenté par :

HOCINE Ali
ABIDER Lounis

Encadré par :

Dr. D. HAMMICHE
Pr. A. BOUKERROU

Devant le jury

Président : Dr. N. HAMOUR

Examineur : Dr. Ch. IHAMOUCHE

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

Nous tenons en premier lieu à remercier le bon Dieu tout puissant de nous avoir donné la foi et le courage à surmonter toutes les difficultés lors de nos études pour en arriver là, et ce ne sont pas ces quelques mots qui exprimeront nos sentiments les plus sincères.

On remercie infiniment M^{me} HAMMICHE Dalila et M. BOUKERROU Amar nos encadreurs pour nous avoir guidé et aidé jusqu'à la fin de ce mémoire.

Nous adressons nos sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce modeste travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les enseignants, techniciens et ingénieurs du département génie des procédés de l'Université Abderrahmane MIRA de Béjaia.

Nos remerciements les plus chaleureux au personnel du Laboratoire des matériaux émergents à l'université de Sétif pour leur accueil et aide tout au long de notre passage : M^s. BEDJAOUI Khaled, OUBOUZID AHCEN, et BOUYED Aghilas et le directeur du laboratoire des polymères M. BENMEKIDECHE.

Enfin nous voudrions remercier nos familles spécialement nos parents pour leur soutien sans faille, parfois inquiets mais toujours compréhensifs, tout au long de ces années à l'université, ainsi que nos frères et sœurs pour leur soutien affectif et moral et tous nos amis. Pour tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire, d'une manière directe ou indirecte

Dédicaces

Grace à Allah tout puissant, qui m'a donné la volonté et m'a illuminé le chemin pour mener à bien mes études. Je dédie ce travail au premier lieu :

Aux deux personnes les plus chère sur mon cœur ma mère et mon père, qui m'ont soutenus et encouragés tout au long de mon parcours scolaire depuis le tout début et que Dieu les gardes afin que leur regard puisse suivre ma destinée.

À mon unique cher frère et frère d'arme Foudil et sa femme.

À mes chères sœurs Tassaadite, Fatiha, Nissa, Hanane et Rima pour leur soutiens et encouragement de ne pas baisser les bras.

À toute la famille "ABIDER"

Je remercie également mon binôme Ali et sa famille.

À tous mes amis(es) pour leur soutien, leur aide et leur présence.

À toute la promotion « génie des matériaux 2018 »

Lounis.

Dédicaces

Au nom de dieu le miséricordieux par essence et par excellence, je dédie ce travail :

A mes chers parents qui n'ont pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Puisse Dieu, le tout puissant les préserve, les accorder la santé, longue vie et bonheur.

A la mémoire de ma grande mère BAYA.

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. A mes deux chère frères Ghiles, Belkacem, mes chers sœur Hanane, Hind, Louiza, Kenza et sans oublier la petite ayanna et ma tante nabiha et tous ses enfants.

A mes cher amis : antar, lyes, kousayla, idir, bob, walid, elmahfoud, massi, fougou Chigui, nabil, wissam, mamah.

et tous les gens de la résidence d'Ireyahen.

A mon collègue Lounis.

ali

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1

Etude bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les composites

I. Introduction	3
I.1. Définition	3
I.2. Classification des matériaux composites	4
I.2.1. Classification selon la forme des composants	4
I.2.1.1. Composites à fibres	4
I.2.1.2. Composites à particules	5
I.2.2. Classification selon la nature des composants	5
I.3. Eléments constituant les matériaux composites	5
I.3.1. Les matrices polymères	5
I.3.1.1. Les matrices thermoplastiques	6
I.3.1.2. Les matrices thermodurcissables	6
I.3.1.3. Elastomères	6
I.3.2. Les charges ou renforts	7
I.3.3. Classification des charges (renforts)	8
I.3.3.1. Charges renforçantes	8
I.3.3.2. Charges non renforçantes	8
I.3.4. Additifs	9
I.4. Mise en œuvre des matériaux composites	9
I.5. Avantages et inconvénients des MC	10
I.6. Domaine d'utilisation des MC	11
I.7. Matrice polychlorure de vinyle (PVC)	11
I.7.1. Préparation du PVC	12
I.7.2. Synthèse du monomère	12
I.7.3. Polymérisation	12
I.7.3.1. Polymérisation en suspension	13
I.7.3.2. Polymérisation en émulsion	13

I.7.4. Production et transformation du PVC	14
I.7.4.1. Stabilisants	14
I.7.4.2. Plastifiants	14
I.7.4.3. Pigments	15
I.7.4.4. Charges	15
I.7.4.5. Lubrifiants	15
I.7.5. Propriétés du PVC	15
I.7.5.1. Propriétés physiques	15
I.7.5.2. Propriétés mécaniques	15
I.7.5.3. Propriétés chimiques	16
I.7.5.3.1. Résistance aux agents chimiques	16
I.7.5.3.2. Tenue à la lumière : (Résistance photochimique)	16
I.7.5.4. Propriétés électriques	16
I.7.5.5. Propriétés thermiques	16
I.7.5.6. Comportement au feu	16
I.8. Dégradation thermique du PVC	17
I.8.1. Amorçage	17
I.8.2. Propagation	17
I.8.3. Terminaison.....	17
I.9. Recyclage de la résine PVC	18
II.1. Les fibres naturelles	21
II.2. Structure et composition chimique des fibres naturelles	21
II.2.1. La cellulose	22
II.2.2. Les hémicelluloses	23
II.2.3. Les lignines	24
II.2.4. Les pectines.....	25
II.2.5. Les cires	25
II.3. Classification des fibres naturelle	27
II.4. Les propriétés mécaniques des fibres naturelles	28
II.5. Enjeux de l'utilisation des fibres naturelles	30
II.6. Grignon d'olive	31
II.7. Traitements chimiques pour les fibres naturelles	31
II.8. Modification de l'interface	32

Etude expérimentale

Chapitre II : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

II.1. Matériaux utilisés	34
II.1. Polychlorure de vinyle (PVC).....	34
II.1.2. Additifs	34
II.1.3. Préparation de la farine de grignon d'olive (FGO).....	35
II.2. Techniques expérimentales	36
II.2.1. Préparation des composites PVC/FGO	36
II.3. Techniques de caractérisation	39
II.3.1. Essai de traction	39
II.3.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG /DTG)	40
II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	41
II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	42
II.3.5. Taux d'absorption d'eau (TH)	43

Chapitre III: Résultats et discussions

III. Caractérisation des composites	45
III.1. Caractérisation mécaniques	45
III.1.1. Test de traction	45
III.1.1.1. Evolution de la contrainte à la rupture	45
III.1.1.2. Evolution de l'allongement à la rupture	46
III. 1.1. 3 Evolution du module d'Young	47
III.2. Caractérisation thermique des composites	48
III.3. Caractérisation spectroscopiques	51
III.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	51
III.4. Diffraction des rayons X (DRX)	52
III. Caractérisation physique	52
III.1. Teste d'absorption d'eau	52

Conclusion

Références bibliographiques

Liste des abréviations

PVC : Polychlorure du vinyle.

FGO : Farine de grignon d'olive.

MC : Matériaux composites.

GD : Les composites de grande diffusion.

HP : Les composites à hautes performances.

PEHD : Le polyéthylène haut densité.

PEBD : Le polypropène bas densité.

PP : Le polypropylène.

PS : Le polystyrène.

PET : Le polyéthylène téréphtalate.

PLA : Acide polylactique.

TP : Les Thermoplastiques.

TD : Les thermodurcissables.

BMC : Bulk Molding Compound ou préimprégnés en vrac.

SMC : Sheet Molding Compound ou préimprégnés en feuilles.

NaCl : chlorure de sodium.

CVM : Chlorure de vinyle monomère.

DINP : Le di-iso-nonyl phtalate.

UV : Ultra-violet.

EBAGMA: Ethylene-Butyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate

GPa : Giga pascal.

FGONT : farine de grignon d'olive non traitée.

K : Potassium.

P : Phosphore.

N : Nitrogène (azote).

IRTF : Infrarouge à transformée de fourrier.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

DRX : Diffraction par rayon X.

TH: Taux d'absorption.

Liste des figures

Figure 1 : Représentation d'un matériau composite.....	3
Figure 2 : Différents types de matrice.....	7
Figure 3 : Les différents types de renfort de base.....	8
Figure 4 : La formule générale de PVC.....	11
Figure 5 : Polymérisation du PVC.....	12
Figure 6 : Le polymère de base du PVC.....	13
Figure 7 : Domaine d'application du PVC.....	18
Figure 8 : Schéma de la structure d'une fibre végétale.....	22
Figure 9 : Molécule de cellulose (n répétitions du motif cellobiose).....	23
Figure 10 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.....	23
Figure 11 : structure moléculaire de l'hémicellulose.....	24
Figure 12 : Représentation schématique de la lignine.....	24
Figure 13 : Structure des précurseurs de la lignine.....	25
Figure 14 : Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique et formation d'un coude par la présence de rhamnose.....	25
Figures 15 (a, b, c, d) : Représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres végétales à l'échelle micrométrique.....	27
Figure 16 : Classification des fibres naturelles.....	28
Figure 17 : photographie de la poudre du PVC.....	34
Figure 18 : Etapes d'obtention de la FGO.....	35
Figure 19 : photographies du processus du broyage, tamisage.....	35
Figure 20 : photographie de la farine de grignon d'olive (FGO).....	36
Figure 21 : photographie de la mini extrudeuse.....	37
Figure 22 : photographie de la presse hydraulique utilisée.....	38
Figure 23 : photographie appareil de découpage des éprouvettes.....	38
Figure 24 : photographies des différentes éprouvettes obtenues.....	39
Figure 25 : photographie de la machine de traction.....	40
Figure 26 : photographie de la thermobalance.....	41
Figure 27 : photographie du spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).....	42
Figure 28 : photographie de diffractomètre DRX.....	43
Figure 29 : photographie de test d'absorption.....	44

Liste des figures

Figure 30 : Evolution de la contrainte à la rupture des différentes formulations.....	45
Figure 31 : Evolution de l'allongement à la rupture des différentes formulations F1, F2, F3, F4.....	46
Figure 32 : Evolution de module d'Young pour les différentes formulations F1, F2, F3, F4.....	47
Figure 33 : Thermogramme TG des différentes formulations F1, F2, F3, F4.....	48
Figure 34 : Thermogramme DTG des différentes formulations (F1, F2, F3, F4).....	49
Figure 35 : Spectre IRTF des différentes formulations F1, F2, F3, F4.....	51
Figure 36 : Spectre DRX des différentes formulations F1, F2, F3, F4.....	52
Figure 37 : Évolution du taux d'absorption d'eau des différents échantillons F1, F2, F3, F4 en fonction du temps.....	53

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux matrices thermoplastiques.....	6
Tableau 2 : Comparaison entre des polymérisations par suspension et émulsion.....	14
Tableau 3 : Principales propriétés physiques du PVC rigide et du PVC souple.....	15
Tableau 4: Propriétés mécaniques des fibres naturelles comparées aux renforts de synthèse traditionnels.....	29
Tableau 5 : Caractéristique de la résine PVC.....	34
Tableau 6 : composition des différentes formulations F1, F2, F3, F4.....	37

De nos jours, l'utilisation des ressources naturelles dans les matériaux composites devient de plus en plus fréquente, et ce, du fait que ces ressources sont moins coûteuses et rivalisant. De plus, les tendances industrielles se penchent vers des produits propres et écologiques, d'où l'intérêt d'intégrer des produits naturels facilement recyclable et biodégradables. Il est donc important de faire le point sur les différentes catégories de matériaux issus de ressources renouvelables et biodégradables. [1] Les premiers matériaux composites créés par l'homme furent sans doute à base de bois. Un des tous premiers composites est l'arc traditionnel mongol qui date d'environ 2000 ans av. J.-C. L'âme de l'arc est en bois et contrecollée de tendon au dos et de corne sur la face interne. Durant le moyen-âge, un matériau composite populaire pour la construction, le torchis, fut utilisé pour ses propriétés isolantes et son faible coût. En 1823, Charles Macintosh créa l'imperméable en imprégnant du caoutchouc sur du tissu. Par la suite, en 1892, Hennebique déposa un brevet sur un matériau très semblable au béton armé d'aujourd'hui. [2] Les matériaux composites à fibres ensuite se sont développés d'un pas de géant pendant le XX^{ème} siècle grâce à la création des résines et des fibres synthétiques. À côté des composites naturels tels que le bois, les hommes ont depuis l'antiquité élaborée un grand nombre de matériaux ou de structures composites. Citons, dans le domaine de la construction, des fibres naturelles noyées dans la boue. Les origines des composites avancées datent toutefois des années 1930. Les premières résines et fibres synthétiques ont été développées au cours de cette décennie. [3]

En Algérie l'alfa, le disse, le crin végétal, le sisal, le liège et le grignon d'olive se trouvent abondants. Leurs récoltes et leurs industrialisations sont une source de revenus considérable pour des populations entières. L'une des fibres végétales locales de la région de Béjaia est le grignon d'olive. Il est très intéressant du point de vue économique, car son abondance permet d'envisager sa possible utilisation pour la production de matériaux composites à base de matrice polymérique. [4]

Introduction générale

L'objectif de ce mémoire est l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polychlorure de vinyle (PVC) comme matrice polymérique renforcé par des fibres du grignon d'olive (FGO), il est réparti en quatre (03) chapitres :

Chapitre I : le premier chapitre est une étude bibliographique sur les éléments clés de la thématique du projet : la résine polymère et les fibres naturelles.

Chapitre II : le deuxième chapitre consiste en la présentation des travaux réalisés pour les matériaux composites à fibres naturelles, et les techniques expérimentales utilisées.

Chapitre III : le troisième chapitre sera consacré pour les différents résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisations ainsi que leurs discussions.

Une conclusion générale clôt ce mémoire.

Étude
Bibliographique

Chapitre I

Généralités sur les matériaux composites

I. Introduction

Depuis l'apparition des premières pièces en résine renforcée de fibres de verre (vers 1940), les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit les moins coûteux possibles, soit les plus performants, ou bien les deux à la fois. De ce fait, ils connaissent une croissance régulière de 10% depuis 20 ans. Grâce à leurs caractéristiques techniques et mécaniques, ils peuvent remplacer de nombreuses pièces métalliques, tout en bénéficiant d'une plus grande légèreté.

Le matériau composite « parfait » doit posséder des propriétés mécaniques élevées, être durable et préserver l'environnement lors de son cycle de vie. [5]

I.1. Définition

Un matériau composite est défini comme étant une combinaison d'au moins deux matériaux différents à l'échelle macroscopique, ou plusieurs matériaux non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adhésion ; l'assemblage final permet d'obtenir un matériau qui possède des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs, les nouveaux matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et anisotropes [6].

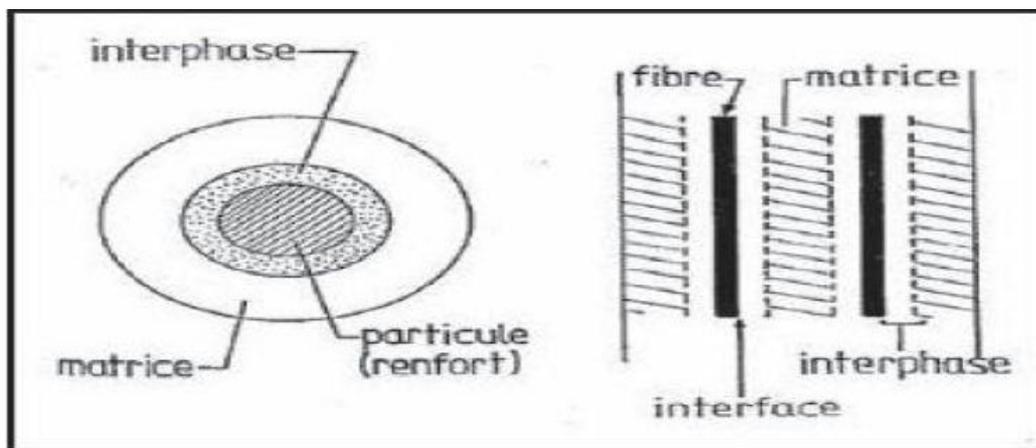


Figure 1 : Représentation d'un matériau composite. [7]

Dans un matériau composite, différentes phases coexistent. On peut donc distinguer la matrice, le renfort et l'agent de remplissage. La matrice constitue la phase continue à l'intérieur du composite, alors que le renfort et l'agent de remplissage désignent la phase discontinue, dispersée d'une manière aléatoire. Il serait important de différencier entre le renfort et l'agent de remplissage.

En effet, un renfort permet de promouvoir les propriétés mécaniques dans un composite, tandis qu'un agent de remplissage n'influence pratiquement pas ces dernières.

Dans la plupart des cas, le recours à un agent de remplissage donne seulement lieu à une réduction de coûts de matière première, en substituant une fraction du matériau dispendieux par ce dernier.

En général, les propriétés chimiques et mécaniques de la matrice et du renfort sont très différentes. Le renfort forme le squelette, ou encore l'armature du composite. Il a pour fonction d'endosser l'essentiel de l'effort mécanique appliqué au matériau composite, alors que la matrice assure la liaison des renforts entre eux, leur protection du milieu extérieur et la répartition de la charge mécanique au sein du matériau [8-9].

Les combinaisons donnant naissance aux meilleures propriétés (rigidité, résistance mécanique, légèreté, résistance à la corrosion, etc.), sont celles qui retiennent l'attention.

Il existe plusieurs types de matériaux composites. Cependant, deux grandes familles se distinguent en fonction des caractéristiques de la matrice et des renforts :

- ✓ Les composites de grande diffusion (GD), qui sont peu dispendieux et occupent une grande part du marché : le polyéthylène haut densité (PEHD) et basse densité (PEBD) ; le polypropylène (PP) ; le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS) ; les polymères intermédiaires tels que le polyéthylène téréphtalate (PET); les polyamides (tel que le nylon); l'acide polylactique (PLA)...etc.
- ✓ Les composites à hautes performances (HP), qui se trouvent le plus souvent renforcés par des fibres de carbone ou d'aramide, et sont surtout réservés à des secteurs de forte valeur ajoutée comme le secteur médical, l'aéronautique, les sports et les loisirs. [10]

I.2. Classification des matériaux composites

Les matériaux composites peuvent être classés selon la forme des composants ou suivant la nature.

I.2.1. Classification selon la forme des composants : Les matériaux composites sont classés en deux grandes classes :

- ✓ Les matériaux composites à fibres.
- ✓ Les matériaux composites à particules.

I.2.1.1. Composites à fibres

Un matériau composite est dit composite à fibre si le renfort se trouve sous forme de fibres, ces dernières se présentent soit sous forme de fibres continues (longues) ou discontinues (fibres courtes, coupées), ...etc. L'arrangement des fibres et leur orientation permettent de moduler les propriétés mécaniques des MC, pour obtenir des matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotropes dans un plan.

Le concepteur dans ce cas possède un matériau qu'il peut modifier ses caractéristiques en jouant sur : la nature des constituants, la proportion des constituants, l'orientation des fibres et le cahier de charges imposées, etc.

I.2.1.2. Composites à particules

Un matériau composite est dit composite à particules si le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres ne possède pas de dimension privilégiée.

Les particules sont utilisées généralement pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices : rigidité, tenue à la température, résistance à l'abrasion, diminution du retrait...etc. Mais dans plusieurs cas, les particules sont utilisées comme charges pour réduire les coûts des matériaux, sans toucher aux caractéristiques de ces derniers.

I.2.2. Classification selon la nature des composants

Selon la nature des matrices, les MC sont classés comme :

- ✓ Des composites à matrice organique.
- ✓ Des composites à matrices minérales.
- ✓ Des composites à matrices métalliques.

I.3. Eléments constituants les matériaux composites

Un matériau composite est constitué de :

- ✓ **Une matrice** : son rôle est de lier les fibres constituant le renfort, répartir les efforts, et assurer la protection chimique. Par définition, c'est un polymère ou une résine organique.
- ✓ **Un renfort** : constitué de fibres, considéré comme l'armature, ou le squelette de la structure à laquelle il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Il est souvent de nature filamentaire (des fibres organiques ou non organiques).

Il est à noter que dans les résines, des charges et des additifs y sont fréquemment incorporés, à titre d'exemple : les microbilles de verre creuses, et le noir de carbone, etc. Et comme additifs : les agents de démoulage et lubrifiants, les agents anti-UV et anti retrait, les colorants et pigments. [11]

Il existe une interface qui assure la compatibilité renfort-matrice et qui transmet les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement relatif.

I.3.1. Les matrice polymères

Il est important de bien situer les différences fondamentales entre les deux types de matrices entrant dans la conception des composites. La structure des matrices thermoplastiques (TP) se présente sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme

(les chaînes se plient alors), et les refroidir pour les fixer (les chaînes se bloquent), cette opération est réversible. La structure des matrices thermodurcissables (TD) a la forme d'un réseau tridimensionnel qui se pontent (double liaison de polymérisation) pour durcir en forme de façon définitive, lors d'un échauffement, la transformation est donc irréversible [7].

I.3.1.1. Les matrices thermoplastiques

Les polymères utilisés sont essentiellement des thermoplastiques techniques qui présentent à l'état vierge de bonnes caractéristiques mécaniques. Un renforcement, à l'aide de fibres et de charges, leur confère des tenues thermiques et mécaniques améliorées et une bonne stabilité dimensionnelle.

Le tableau 1, représente les principales matrices TP utilisées :

Tableau 1 : Principaux matrices thermoplastiques. [12]

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...

I.3.1.2. Les matrices thermodurcissables

Les thermodurcissables ou les thermodurs sont des polymères qui ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois, mais possèdent des propriétés mécaniques et thermomécaniques élevées par rapport aux thermoplastiques. On retrouve dans cette famille les polyesters insaturés (vinyle ester, les dérivés allyliques, les polyesters condensés, etc.), les résines époxydes, les résines de condensation (les phénoliques, les aminoplastes,...etc.). [7]

I.3.1.3. 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. [13]

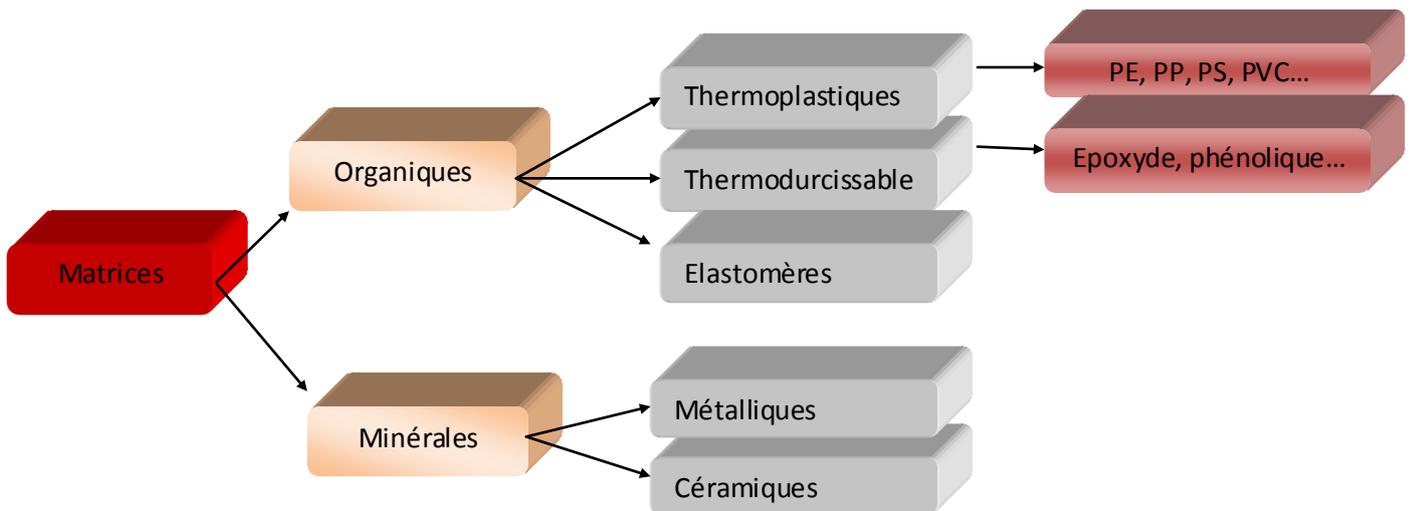


Figure 2 : Différents types de matrice [14].

I.3.2. Les charges ou renforts

C'est le principal porteur constitutif dans le MC, il représente la phase discontinue d'un matériau composite, présent sous forme de particules ou de fibres (fibres de verre, fibres de carbone, fibres d'aramides...etc.), ainsi que les fibres végétales (lin, coton, farine de bois, farine de grignon d'olive...etc.) [15], il confère aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, dureté...etc. Ces renforts permettent également d'améliorer certaines des propriétés physiques : comportement thermique, propriétés électriques,...etc.

Le renfort apporte au MC ses performances mécaniques élevées, tandis que la matrice a pour rôle de transmettre les sollicitations mécaniques extérieur et de protéger les fibres vis-à-vis des agressions extérieures. [6]

Les caractéristiques recherchées pour les renforts sont :

- ✓ Des propriétés mécaniques élevées,
- ✓ Une masse volumique faible,
- ✓ Une bonne compatibilité avec les résines,
- ✓ Une facilité de mise en œuvre,
- ✓ Un faible coût. [16]

Les charges ou renforts peuvent être classés en fonction de leur utilisation suivant leurs origines en renfort d'origine organique ou minéral.

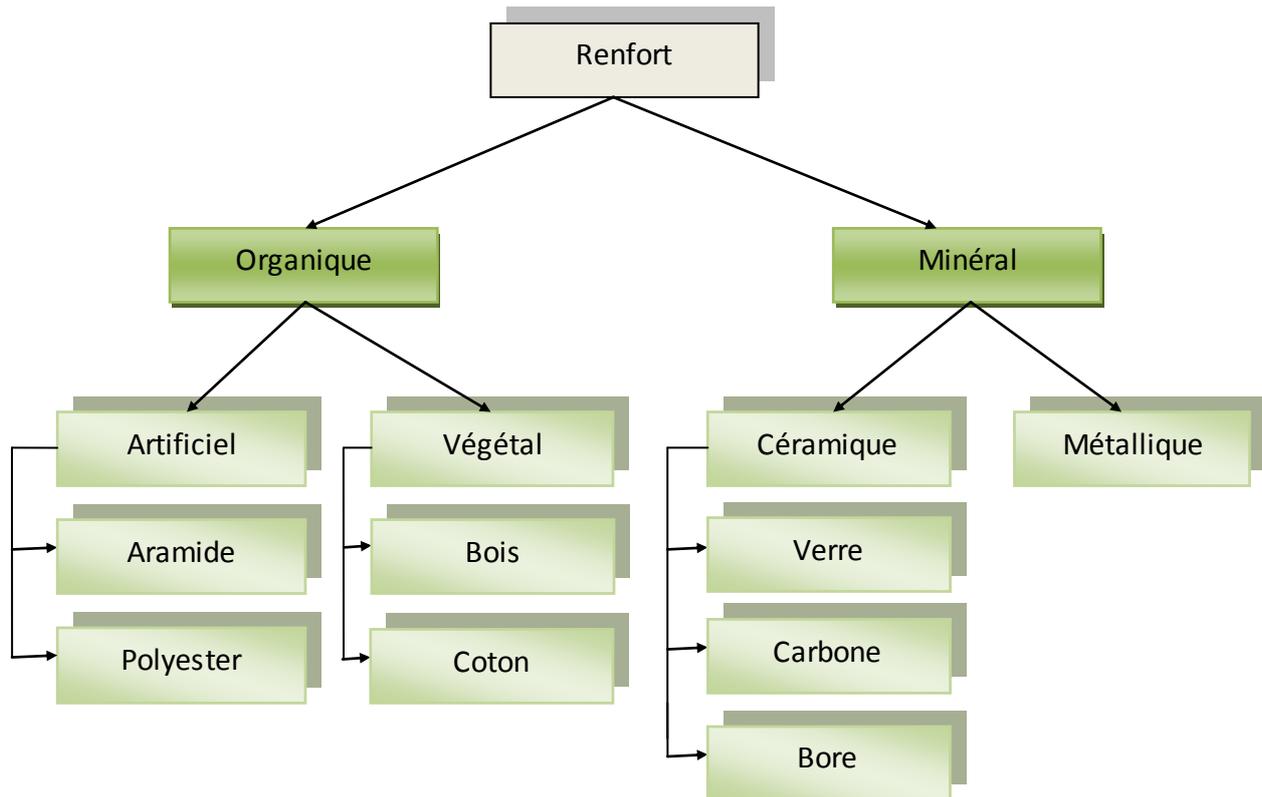


Figure 3 : Les différents types de renfort de base. [17]

I.3.3. Classification des charges (renforts)

Les charges ou renforts peuvent être incorporés à la résine afin de lui apporter des performances particulières, ou pour réduire le coût. La quantité des produits ajoutés varie de quelques dizaines de %.

On a deux types de charges : charges renforçantes et charges non renforçantes.

I.3.3.1. Charges renforçantes

L'objectif d'incorporer ces charges est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine. Ces charges peuvent être classées en :

- ✓ Charges renforçantes sphériques : ont pour rôle d'éviter les concentrations de contraintes et, par conséquent diminuer le risque de fissuration, ceux sont des microbilles creuses ou pleines : de verre, de carbone...etc.
- ✓ Charges renforçantes non sphériques : le mica est le plus utilisé comme charges non sphérique, introduit sous forme d'écailles pour des applications électriques ou électroniques. [6]

I.3.3.2. Charges non renforçantes

Charges de faible coût : extraites de roches ou de minerais, d'où leur faible coût, comme les carbonates : craies ou calcites (CaCO_3), les silicates : talc, kaolin, les silices.

L'introduction de ces charges conduit à :

- Augmenter : la masse volumique de la matrice, la dureté, le module d'élasticité,...etc.
 - Diminuer : le prix, la résistance à la traction ou à la flexion.
- ✓ Charges ignifugeantes : ces charges ont pour rôle d'empêcher les risques de combustion ; l'hydrate d'alumine, l'oxyde d'antimoine...etc.
- ✓ Charges conductrices et antistatiques : les poudres ou paillettes métalliques, les microbilles de verre métallisées...etc. [6]

I.3.4. Additifs

Introduit en faible quantité et incorporé comme : lubrifiants et agent de démoulage, pigments et colorants, agents anti-retrait et agent anti-ultraviolet...etc. [6]

I.4. Mise en œuvre des matériaux composites

Il existe différentes techniques pour élaborer des matériaux composites, mais les plus utilisées sont :

- ✓ Moulage au contact : c'est une technique qui consiste à réaliser des pièces prototypes ou de simulation. Son principe consiste à imprégner manuellement les renforts disposés dans un moule. C'est une technique onéreuse et lente mais fabrique des pièces de formes complexes.
- ✓ Moulage par projection simultanée : même principe avec le moulage au contact mais les fibres coupées sont projetées au pistolet.
- ✓ Injection thermosable BMC (Bulk Molding Compound ou préimprégnés en vrac) : Procédé discontinu à haute pression (100 bars). Alimentation et dosage du Compound, Injection-pression, maintien et polymérisation, puis éjection.

Les avantages de cette technique sont : la réalisation de grande série, faible coût matière...etc.

Les limites : le taux et la longueur des renforts et les propriétés mécaniques du composite obtenu.

- ✓ Compression thermosable SMC (Sheet Molding Compound ou préimprégnés en feuilles) : Le principe de cette méthode consiste à déposer des feuilles de préimprégnés dans un contre moule chauffé, de comprimer le matériau avec un moule chauffé, polymérisation puis éjection de la pièce.

Avantages : coût matière, propriétés mécaniques et thermiques.

Limites : l'aspect, le dimensionnement des presses et la finition.

- ✓ Pultrusion : Une technique utilisée pour les composites de hautes performances industrielles. Son principe est : tirage, mise en forme et polymérisation de fibres continues imprégnées.

Avantages : production en continue, possibilité de réaliser des sections très complexes, et d'avoir un taux de renfort élevé.

Limites : lenteur du procédé, uniquement des profilés droits à section constante.

- ✓ Enroulement filamentaire (ou bobinage) : technologie pour les HP.

Le principe consiste en un enroulement sous tension sur un mandrin tournant autour de son axe de fibres continues préalablement imprégnées d'un liant.

Avantages : la disposition optimale des renforts, les très bonnes propriétés mécaniques, possibilité de réaliser des pièces de grandes dimensions avec des surfaces internes lisses.

Limites : des formes uniquement convexes et investissements importants.

D'autres procédés existent comme : le drapage en autoclave, centrifugation, stratification en continu, thermoformage sous vide, estampage...etc. [5]

I.5. Avantages et inconvénients des matériaux composites

Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à :

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

Inconvénients qui freinent leur diffusion :

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

L'industrie des matériaux composites doit donc aujourd'hui relever certains défis tels que :

- ✓ La maîtrise des émanations de produits organiques volatiles, par exemple le styrène.
- ✓ La maîtrise des procédés de transformations et des performances des matériaux qui sous-entend une très bonne connaissance des constituants mis en place.
- ✓ La mise en place de technologies et des filières pour la gestion des déchets en fin de vie qui est la partie la plus difficile à satisfaire en raison du caractère thermostable de la plupart des composites.

De plus, dans ce dernier point, le recyclage est actuellement très limité parce que le broyage ou les autres procédés sont très coûteux et fournissent une matière de faible qualité. Ces quelques inconvénients et défis à relever, ont poussé les chercheurs et les pouvoirs publics à investir et orienter les recherches vers les ressources renouvelables et biodégradables. [5]

I.6. Domaine d'utilisation des Matériaux composites

Les matériaux composites de nos jours prennent une place prépondérante dans différents Domaines à cause de leur simplicité d'élaboration, leur légèreté ainsi que leurs caractéristiques mécaniques. Contrairement aux matériaux classiques qui présentent des caractéristiques mécaniques intrinsèques.

Les matériaux composites peuvent répondre aux exigences des différents types de contraintes à partir d'une élaboration et d'un choix judicieux de matrice et de renfort, et ceci, dans différents domaines.

Les matériaux composites ont été introduits progressivement dans les automobiles, à la suite des matériaux polymères dont certains sont utilisés comme matrices.

De nos jours, les matériaux composites ont pris une place importante dans divers domaines aéronautique, transport, bâtiment, loisirs...etc.

Du point de vue écologique, les fibres naturelles utilisées comme renforts dans les composites prennent une place croissante et sont de nouveau d'actualité. [5]

I.7. Matrice polychlorure de vinyle (PVC)

Le PVC est une des matières plastiques modernes qui connaît le plus grand succès. Il est utilisé dans notre vie quotidienne pour diverses applications et joue un rôle prépondérant dans la protection de notre santé et dans notre sécurité.

Le PVC est fabriqué à partir de deux matières premières naturelles :

Le pétrole (43%) et le sel (57%). Le pétrole fait office de source de carbone, tandis que le sel de fournit de chlore. Comme tous les polymères, le PVC est une longue chaîne composée d'éléments identiques ou monomères. Pour le PVC, il s'agit du chlorure de vinyle monomère (CH₂=CH-Cl). Une molécule de PVC contient 750 à 1500 monomères.

La figure 4 représente la formule générale du PVC. [18]

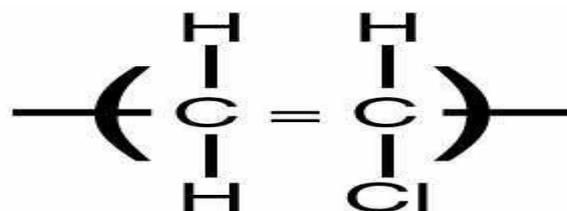


Figure 4 : La formule générale de PVC. [20]

I.7.1. Préparation du PVC

Découvert en 1835 par le physicien français Victor Regnault, le PVC est composé à 57 % de chlore et à 43 % d'éthylène, hydrocarbure composé de carbone et d'hydrogène issu du pétrole. 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 de polymérisation est le suivant :

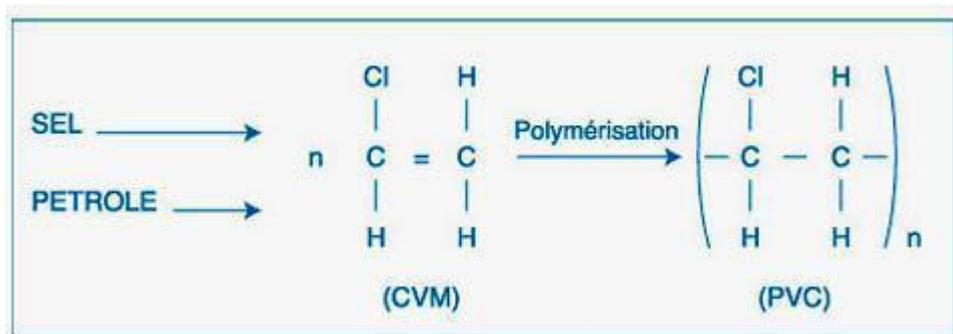
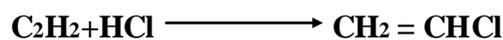


Figure 5 : Polymérisation du PVC.

I.7.2. Synthèse du monomère

La synthèse du chlorure de vinyle monomère (CVM) est réalisée suivant deux principaux procédés [15] :

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



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



I.7.3. Polymérisation

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes.

Le polymère de base du PVC est une poudre blanche inerte, est la figure 6 présente sa structure. [18]

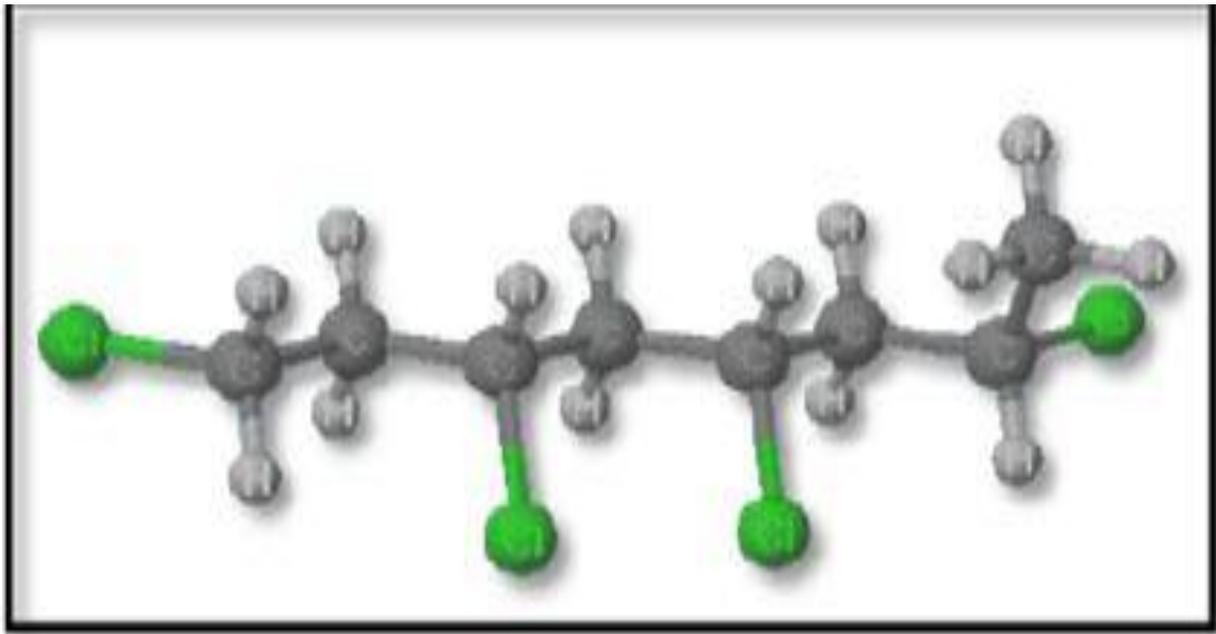


Figure 6 : Le polymère de base du PVC. [18]

I.7.3.1. Polymérisation en suspension

Dans un grand récipient (autoclave), on mélange fermement le CVM avec une certaine quantité d'eau. La polymérisation commence après ajout d'un initiateur. Lorsque 90 % du CVM est polymérisé, la réaction est stoppée. Le CVM qui n'a pas été transformé est récupéré et réutilisé. Après séchage et tamisage, le PVC est stocké et emballé sous forme de poudre blanche inerte.

I.7.3.2. 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. [15]

Tableau 2 : Comparaison entre des polymérisations par suspension et émulsion. [19]

Polymérisation	Avantages	Inconvénients
Suspension	Contrôle aisé de la température et de la viscosité conversion élevée. Lavage des perles aisé grâce à leur taille	Agitation à maîtriser (impact sur la taille des gouttes). réaction lente et masses molaires fréquemment peu élevées contamination du polymère par le tensioactif.
Emulsion	Contrôle aisé de la température et de la viscosité conversion élevée. Vitesse et masses molaires Élevées	Séparation complexe et coûteuse. Contamination du polymère par le tensioactif.

I.7.4. Production et transformation du PVC

L'utilisation variée du PVC repose sur les propriétés intéressantes du polymère qui peut être fabriqué sur mesure grâce au procédé de transformation et à l'ajout d'additifs. C'est pourquoi il existe une grande quantité de types de PVC aux propriétés diverses. Les propriétés mécaniques du PVC peuvent varier d'une extrême rigidité à une très grande souplesse par l'addition contrôlée de plastifiants. L'ajout de toutes sortes de pigments permet de colorer le PVC, Plusieurs additifs sont ajoutés au PVC pour améliorer ces caractéristiques :

I.7.4.1. Stabilisants

Les stabilisants primaires les plus fréquents sont des dérivés du plomb, du calcium, de l'étain ou du zinc. Autrefois, on utilisait également le cadmium mais celui-ci a été remplacé en raison de sa toxicité. À l'heure actuelle, on utilise également des stabilisants organiques dans certaines applications. Les Co-stabilisants augmentent encore davantage la stabilité du PVC.

I.7.4.2. Plastifiants

Les plastifiants les plus utilisés dans le PVC sont des esters organiques à haut point d'ébullition comme les phtalates...etc. Ceux qui sont de loin les plus utilisés sont : le DINP (di-iso-nonyl phtalate). En raison de son application étendue, il s'agit d'une des substances chimiques ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études. Les phtalates sont notamment utilisés dans le PVC destiné aux emballages alimentaires et au matériel médical. Les phtalates ne se dégagent du PVC qu'en faible quantité et se désagrègent facilement dans la nature.

I.7.4.3. Pigments

Certains pigments sont toxiques (surtout ceux contenant des métaux lourds) et leur utilisation est dès lors réglementée dans la législation nationale et internationale. Ils ne se dégagent pas du PVC en cas d'utilisation normale ou sous l'action des conditions atmosphériques.

I.7.4.4. Charges

Les charges sont utilisées pour réduire le prix de revient du PVC, augmenter sa résistance au feu et renforcer certaines propriétés physiques. Les charges les plus utilisées sont la craie, le talc et la dolomite. Ces charges ne présentent aucun danger pour la santé et l'environnement.

I.7.4.5. Lubrifiants

Les lubrifiants facilitent la transformation du PVC et contribuent à ce que ce dernier n'adhère pas aux surfaces de contact métalliques des machines. Il s'agit de cires organiques, d'alcools gras, d'acides gras, d'esters ou de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé et n'interviennent qu'à très faibles concentrations dans le PVC.

I.7.5. Propriétés du PVC

I.7.5.1. Propriétés physiques

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 l'ordre de 1.38g/cm³. Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau.

I.7.5.2. Propriétés mécaniques

Tableau 3 : Principales propriétés physiques du PVC rigide et du PVC souple.

Propriétés	Unité	PVC rigide	PVC souple
Masse volumique	g/cm ³	1,38	1,3-1,7
Contrainte à la rupture	MPa	50	10-20
Allongement à la rupture	%	10-50	200-500
Résistance à la flexion	MPa	70-80	–
Module de traction	MPa	2400	–
Module de flexion	MPa	2000	–
Résilience	J/m	50-200	–
Dureté		70-84	20-40

I.7.5.3. Propriétés chimiques

I.7.5.3.1. Résistance aux agents chimiques

Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable à bon nombre de produits chimique, une gamme étendue d'application où cette qualité revêt une importance primordiale. Par contre, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés).

I.7.5.3.2. Tenue à la lumière : (Résistance photochimique)

Compte tenu des précautions spéciales présent au stade de la formulation qu'à celui de la transformation, les compositions à base de PVC présente une bonne tenue au vieillissement naturel, qui peut être améliorée par l'addition d'agents de protection anti-UV et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières.

I.7.5.4. Propriétés électriques

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

I.7.5.5. Propriétés thermiques

- ✓ **Conductivité thermique** : Elle est d'environ $0,2 \text{ W. m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- ✓ **Capacité thermique massique** : Elle est d'environ $1\,046 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- ✓ **Pouvoir calorifique** : Il est de 17 kJ/kg environ, pour les PVC non plastifiés et de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour les PVC plastifiés.
- ✓ **Coefficient de dilatation linéique** : Il est d'environ $5\cdot 10^{-5}$ à $8\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour les PVC non plastifiés et moins significatif pour les PVC plastifiés.
- ✓ **Température de ramollissement Vicat** : La température de ramollissement Vicat pour les PVC non plastifiés se situe entre 65 et $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour des mélanges de PVC et de PVC chloré, elle peut atteindre des valeurs supérieures à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ✓ **Température de fléchissement sous charge** : Elle ne s'applique qu'aux PVC non plastifiés. Elle varie de 55 à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ selon les formulations et peut atteindre $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pour celles contenant du PVC chloré

I.7.5.6. Comportement au feu

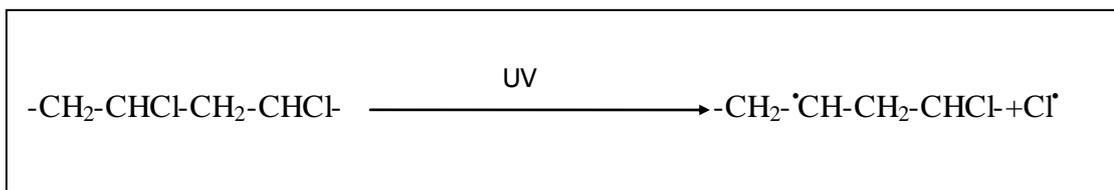
Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto extinguable. Les PVC plastifiés brûlent plus facilement

I.8. Dégradation thermique du PVC

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 fissuré et cassant et fini par se désagréger complètement. Ce processus est déclenché selon deux étapes principales :

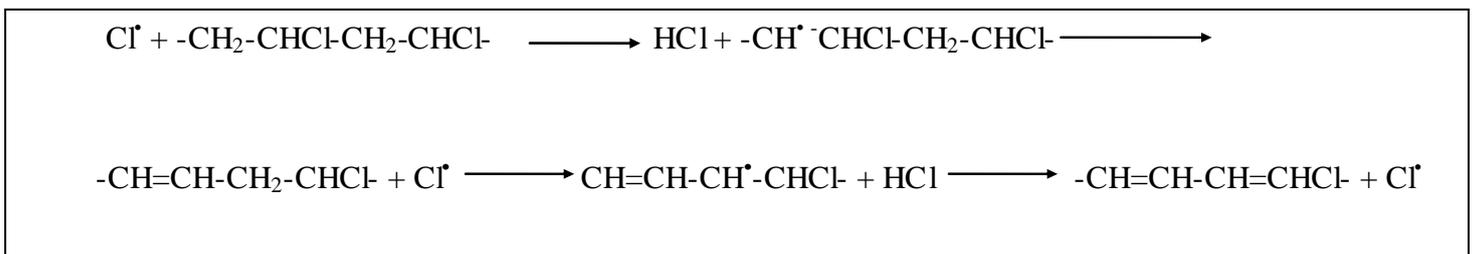
I.8.1. Amorçage

La dégradation thermique du PVC produit des atomes de chlore instables, où un ion de chlore est encore séparé pendant que le proton correspondant et sa charge positive reste sur la chaîne.



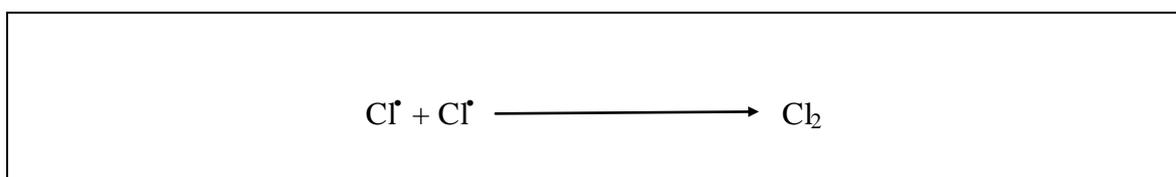
I.8.2. Propagation

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, cette réaction est catalysée par l'acide chlorhydrique formé.



I.8.3. terminaison

La réaction finales nos donne [20]



Le traitement des déchets est devenu une priorité capitale, pour cela différentes filières de recyclage ont été développées : valorisation thermique, recyclage chimique, ou valorisation mécanique, toutes ces techniques consistent à déchiqeter et à broyer les composites qui sont ensuite réintroduit entant que charges dans le cycle de fabrication de nouveaux composites.

I.9. Recyclage de la résine PVC

Le PVC est un matériau qui se prête très bien au recyclage car il conserve toutes ses propriétés initiales et autorise la fabrication de produits de qualité équivalente aux produits issus de résine vierge. Le challenge de son recyclage réside dans la collecte de ses déchets, dans l'innovation et l'investissement industriels indispensables au traitement technique spécifique à cette matière de récupération. En 2000, les industriels européens du PVC ont signé, avec la Commission Européenne, un accord volontaire appelé Vinyl 2010.

Il porte sur l'amélioration des performances en matière de développement durable des produits, depuis leur production, durant leur utilisation et jusqu'à la valorisation finale de leurs déchets. Parmi les principaux engagements :

Le recyclage à la fin 2010 de 200 000 tonnes / an de produits PVC en fin de vie En 2008, 194 950 tonnes PVC ont été recyclées en Europe. Ce chiffre représente en un an, une progression de 30% du recyclage des déchets PVC post consommation du bâtiment. [20]

En raison de sa polyvalence, le PVC a trouvé ses applications dans une large gamme d'usages industriels, techniques et domestiques.

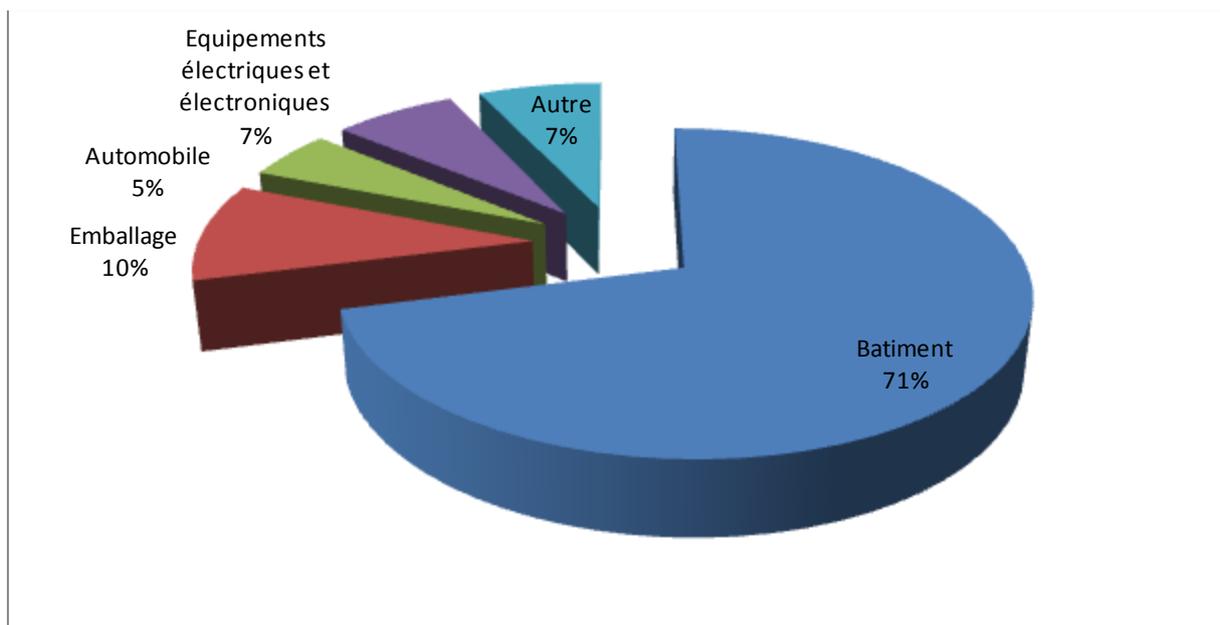


Figure 7 : Domaine d'application du PVC. [20]

Le recyclage du PVC se fait souvent selon deux techniques principales, l'une utilisant la voie mécanique, l'autre la voie chimique.

A- La voie mécanique : Le recyclage mécanique le plus répandu concerne le PVC rigide (profilés de fenêtres, tubes,...). Plusieurs étapes sont nécessaires pour préparer les déchets avant que le PVC puisse être récupéré et compoundé. En effet si les chutes de production peuvent être traitées de manière relativement simple (broyage et tri optique) le traitement de la fin de vie nécessite plusieurs étapes qui sont en général :

Le granulat obtenu est ensuite réduit en poudre par micronisation. Pour les fenêtres la matière recyclée peut alors être extrudée dans des applications similaires pour obtenir un nouveau profilé.

Pour les tubes et raccords on réextrude le compound obtenu, la plupart du temps dans la même application. Peu importe qu'il s'agisse à l'origine de vieux tubes sous pression, d'assainissement ou autres, peu importe leurs propriétés mécaniques. Le PVC recyclé, quel que soit son nouveau poids moléculaire peut être, soit mélangé à 10% avec du PVC vierge dans un tube d'assainissement, soit être utilisé à 100% comme couche interne dans un tube à paroi structurée, et ce conformément aux normes européennes.

B- La voie chimique : Les déchets PVC sont souvent difficiles à traiter car liés ou mélangés à d'autres matières (autres polymères, textile, métal, caoutchouc), le producteur ne s'étant que très peu préoccupé jusqu'à présent de la fin de vie de ses produits. Ces déchets nécessitent un traitement nettement plus complexe, avec des impacts environnementaux souvent non évalués, et à des coûts pour l'instant prohibitifs.

Les déchets PVC souples composites, comme les câbles, les membranes de toiture, les revêtements de sol, les tissus enduits peuvent être traités via cette voie. Il en va de même pour les "refus de tri" provenant du recyclage par broyage, soit les résidus de PVC rigide à trop forte teneur en contaminants, évalués à $\pm 15\%$ du flux de déchets entrants. Pour séparer le PVC des matières indésirables.

Les procédés de recyclage de la matière PVC existent, sont techniquement éprouvés, mais restent sur des équilibres économiques fragiles qui dépendent non seulement de la demande en matière mais aussi des cours. Les fabricants de résines, qui sont aussi des transformateurs plasturgistes, n'ont pas toujours intérêt à s'affranchir d'une partie de leur marge en substituant de la résine vierge par du recyclât. [22]

Beaucoup de travaux ont été réalisés par certains auteurs sur les matériaux composites à matrice polymérique et FGO comme renfort :

- **H. Djidjelli et al (2007)** : Ont étudiés 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 monosubstitution des ions sodium par les groupements benzyliques est survenue 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 conséquent des composites dont les propriétés mécaniques élevées. [15]

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)** : Ont étudiés 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.

- ✓ L'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. [15]

Les matériaux de renfort confèrent aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc. Ces renforts permettent également d'améliorer certaines des propriétés physiques : comportement thermique, tenue en température, tenue au feu, résistance à l'abrasion, propriétés électriques, etc. Les caractéristiques recherchées pour les renforts sont : des caractéristiques mécaniques élevées, une bonne facilité de mise en œuvre, un faible coût, etc. En fonction des utilisations, les renforts peuvent être d'origines diverses : végétale, minérale, artificielle, synthétique, etc. Toutefois, les renforts les plus utilisés se présentent sous forme de fibres ou forme dérivées, et constituent une fraction volumique du matériau composite généralement comprise entre 0,3 et 0,7. [6]

II.1. Les fibres naturelles

Les fibres naturelles sont subdivisées en fonction de leurs origines, provenant de plantes, d'animaux ou de minéraux. Toutes les fibres végétales sont composées de cellulose tandis que les fibres animales sont constituées de protéines (cheveux, soie et laine). Les fibres végétales comprennent les fibres libériennes, les feuilles ou les fibres dures, les graines, le bois et d'autres fibres d'herbe.

Les fibres naturelles peuvent être considérées comme des composites naturels, composés principalement de fibrilles de cellulose de cellulose noyées dans la matrice de la lignine.

Les principaux composants des fibres naturelles sont la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, les pectines et les cires, l'efficacité de renforcement de la fibre naturelle est liée à la nature de la cellulose et à sa cristallinité. [22]

II.2. Structure et composition chimique des fibres naturelles

Les fibres végétales sont principalement composées de cellulose et d'hémi cellulose ainsi que de lignine et de pectine, les cires de composants supplémentaires sont également présentes dans la composition.

La composition chimique dépend de la condition climatique, de la nature du sol, la cellulose est un composant principal de la fibre plan suivie par des hémicelluloses, la lignine et la pectine sont en faible pourcentage dans la fibre, les cires ou les huiles sont présentes en quantité infime. L'unité chimique de cellulose D-glucopyranose jointes par des liaisons B-1,4-glycosidiques lien, en raison de la présence de liaisons hydrogène entre les unités structure cristalline est formé.

Les fibres végétales ont des régions cristallines et amorphes, la région cristalline est considérée comme une micro fibrille, elle forme l'unité structurale de base des fibres

végétales, ceux-ci sont liés aux unités de cellulose, ils fournissent la force aux fibres normales.

Les microfibrilles s'orientent en angle, cet angle à l'axe de la fibre appelé l'angle de la microfibre, cet angle a une grande influence sur les propriétés mécaniques des fibres. La structure de la fibre naturelle est de nature incompatible, la fibre elle-même se comporte comme un matériau composite avec les différents composants de la composition. [23]

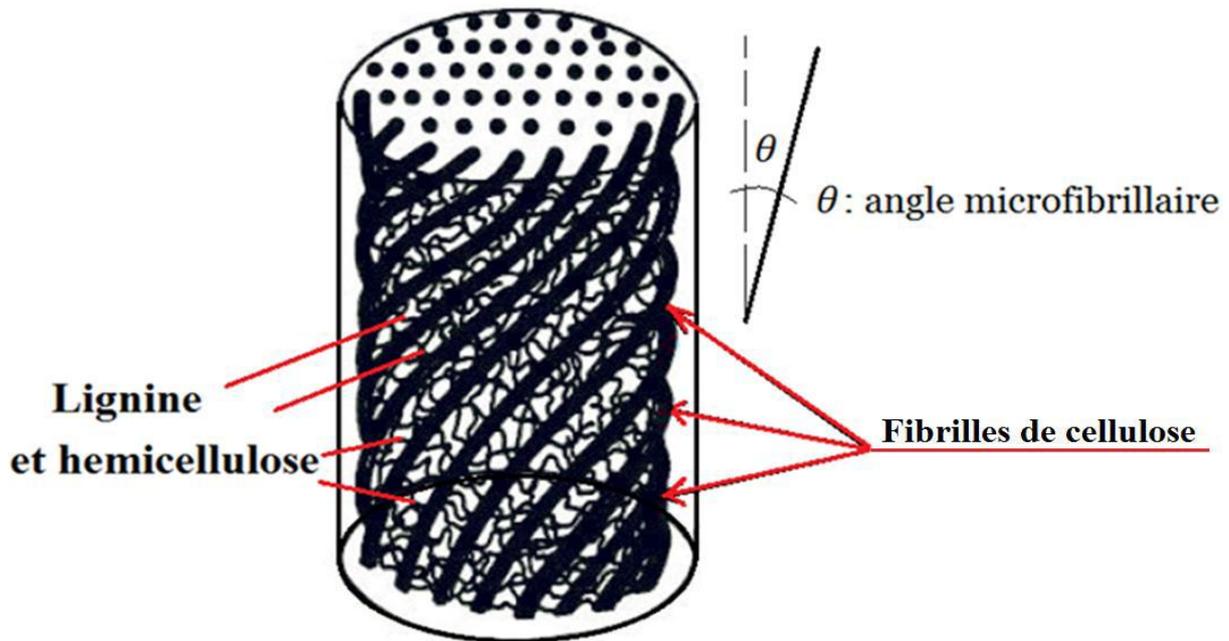


Figure 8 : Schéma de la structure d'une fibre végétale. [24]

II.2.1. La cellulose

La cellulose représente la molécule biologique la plus abondante sur terre. D'un point de vue chimique, la cellulose est une macromolécule constituée par une très longue chaîne stéréorégulière composée de maillons de glucose $C_6H_{12}O_6$ (figure9). Le motif de répétition est le dimère cellobiose.

Le nombre de motifs de répétition ou le degré de polymérisation varie suivant l'origine de la cellulose. Ce polymère présente un grand intérêt du point de vue industriel puisque de nombreuses fibres (coton, chanvre, jute, lin...) sont composées de cellulose.

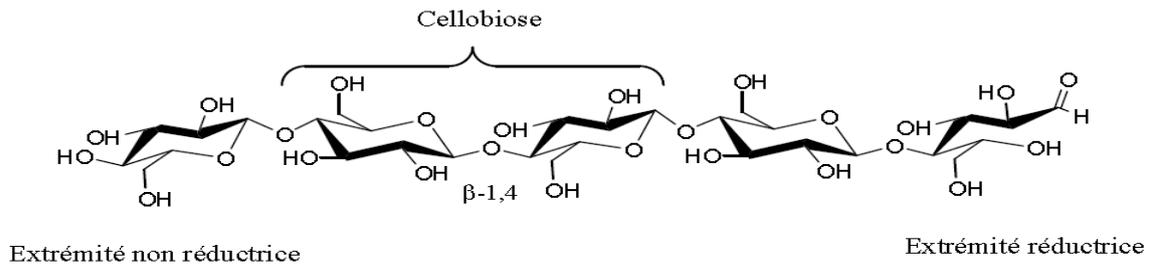


Figure 9 : Molécule de cellulose (n répétitions du motif cellobiose)

La cellulose possède une structure fibrillaire et partiellement cristalline (figure 10), les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines ordonnées et de zones amorphes totalement désordonnées. [25]

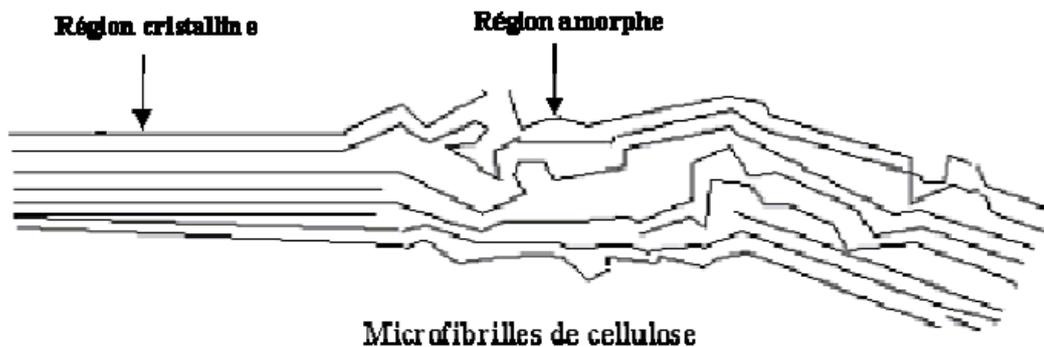


Figure 10 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

II.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses qui sont également des polysaccharides, mais ramifiés et contenant des unités saccharidiques de structures moléculaires diverses. Les hémicelluloses sont par définition les polysaccharides solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines.

Ce sont des polysaccharides amorphes, de masse moléculaire plus faible que celle de la cellulose. Elles sont composées de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale [26], la structure de l'hémicellulose est représentée sur la figure 11 :

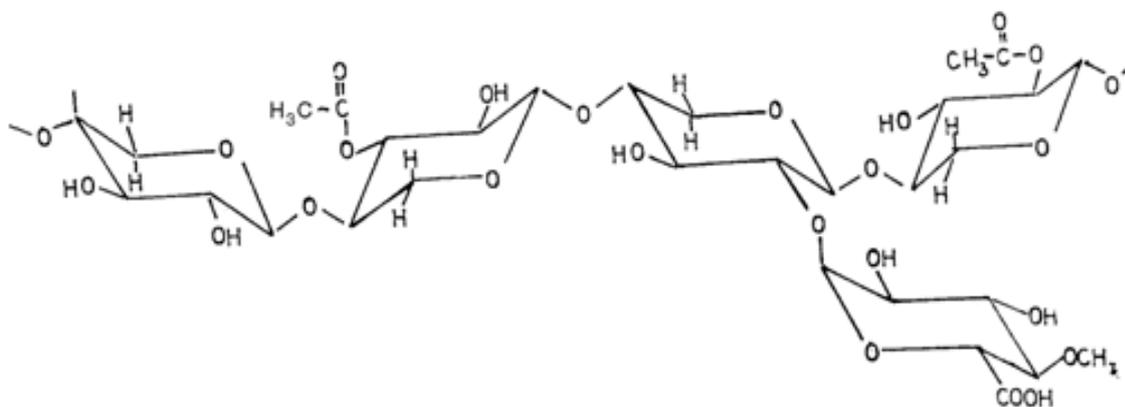


Figure 11 : Structure moléculaire de l'hémicellulose.

II.2.3. Les lignines

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 12). Les unités primaires (monolignols) constituant la lignine sont l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool *p*-coumarylique (figure 13). 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. [27]

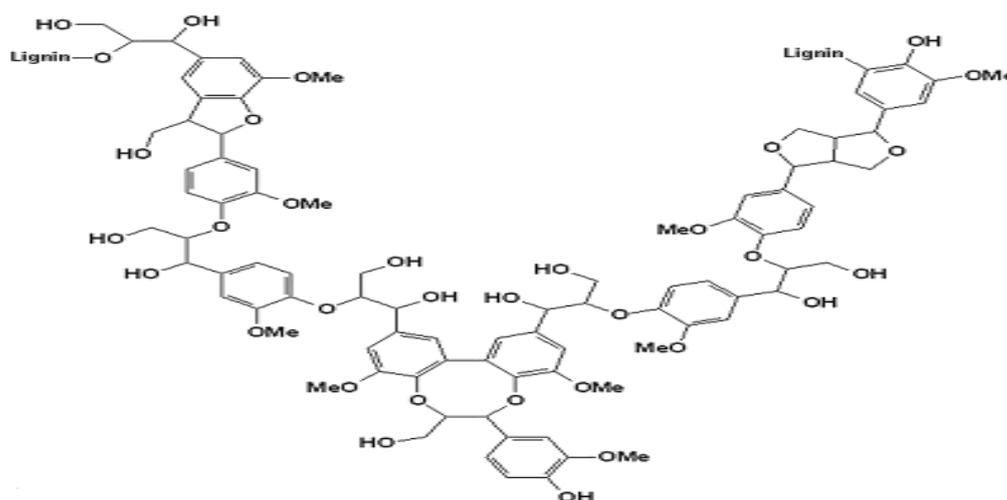


Figure 12 : Représentation schématique de la lignine.



Figure 13 : Structure des précurseurs de la lignine.

II.2.4. Les pectines

Les pectines sont des polysaccharides acides dont la chaîne principale est composée de monomères d'acide uronique liés en 1-4. Régulièrement, des molécules de rhamnose s'intercalent entre ces monomères par des liaisons 1-2 et 1-4. Certaines de ces unités rhamnose portent des chaînes latérales composées d'oses neutres parmi lesquels le galactose et l'arabinose sont les plus abondants. Ce type de liaison entre les molécules d'acide uronique et de rhamnose forme des coudes (figure 14). La macromolécule de pectine ressemble à un zigzag. Cet agencement lui confère des propriétés particulières. Elle procure une certaine flexibilité aux plantes. [26]

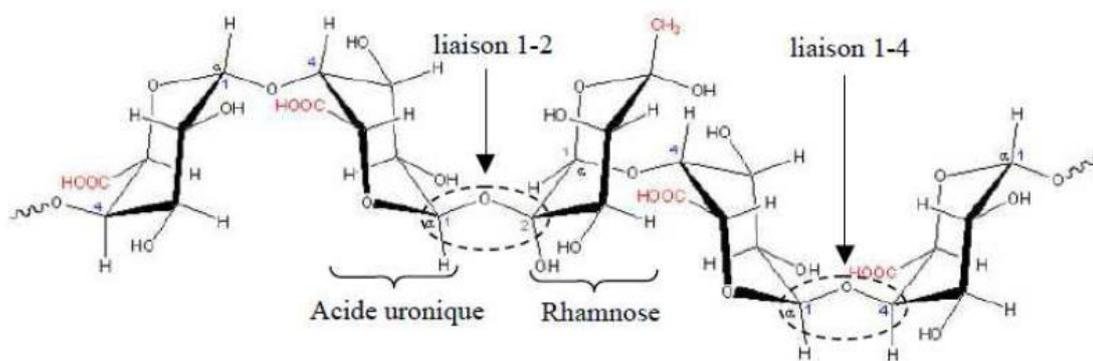
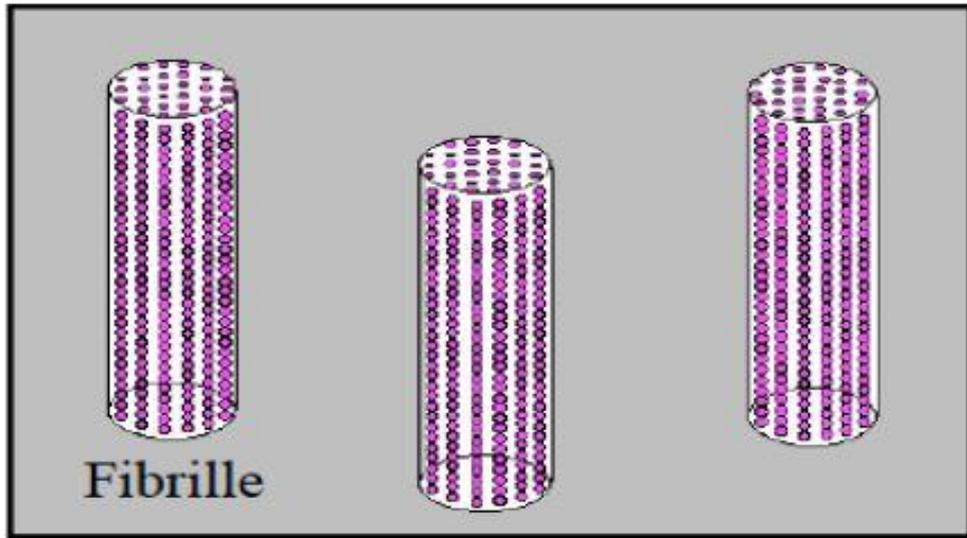


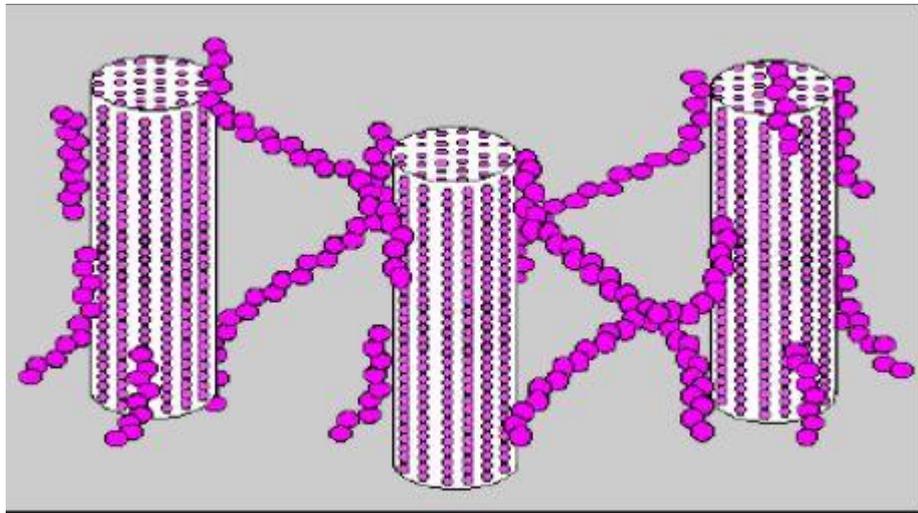
Figure 14 : Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique et formation d'un coude par la présence de rhamnose.

II.2.5. Les cires

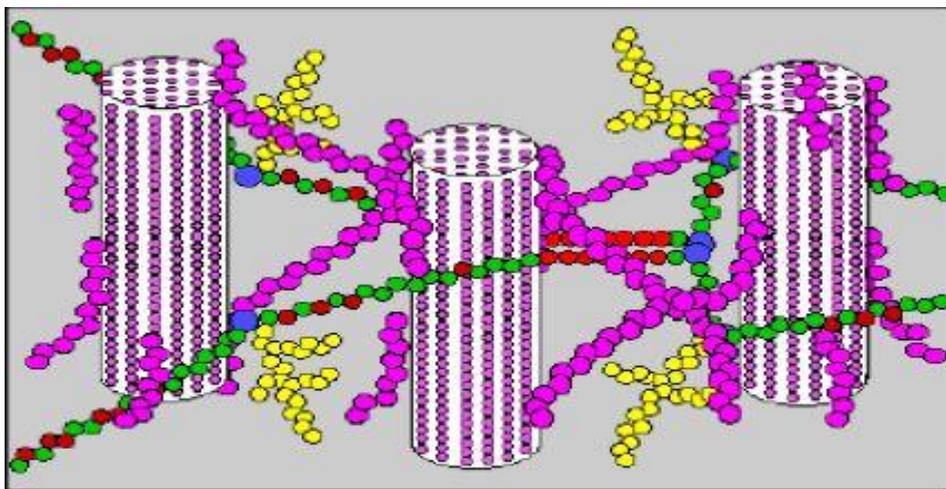
Les cires sont des constituants des fibres naturelles, qui peuvent être extraite avec une solution organique. Ces matériaux se composent de différents types d'alcool, qui sont insolubles dans l'eau et se gonflent dans plusieurs acides. [28]



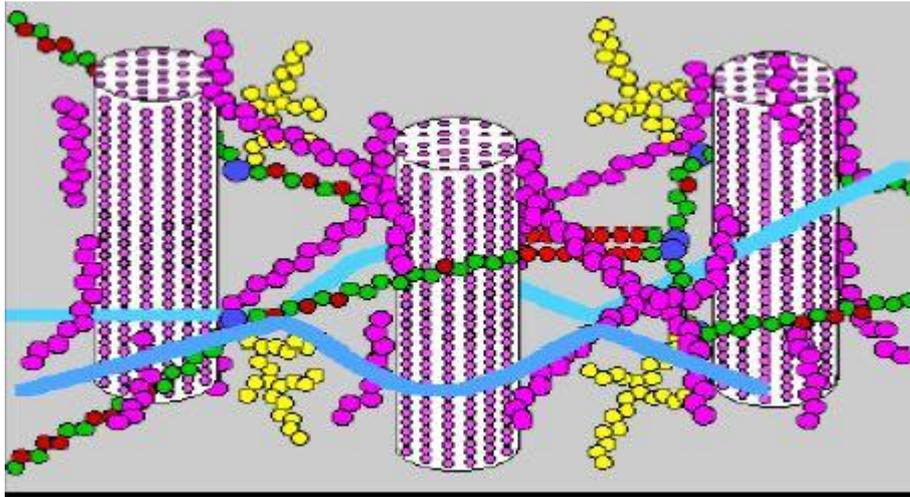
a: Cellulose seule



b : Cellulose et hémicelluloses



c : Cellulose, hémicelluloses et pectine.



d : Cellulose, hémicelluloses, pectines et réseau de protéines

Figures 15 (a, b, c, d) : Représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres végétales à l'échelle micrométrique. [4]

II.3. Classification des fibres naturelle

Les fibres naturelles peuvent être classées selon leur origine. Il est donc possible de distinguer trois grandes familles :

- ✓ Les fibres végétales: elles se subdivisent elles-mêmes selon leur provenance, on peut donc citer les fibres libériennes qui sont extraites de tiges de plantes (chanvre, lin, ramie, jute), les fibres dures qui sont extraites de feuilles, de troncs ou d'écorces de fruits (sisal, chanvre de manille, noix de coco), et les fibres qui proviennent des poils séminaux de graines (coton, kapok).
- ✓ Les fibres animales: elles peuvent émaner des poils (toison animale) ou encore des sécrétions (soie).
- ✓ Les fibres minérales (amiante). [29]

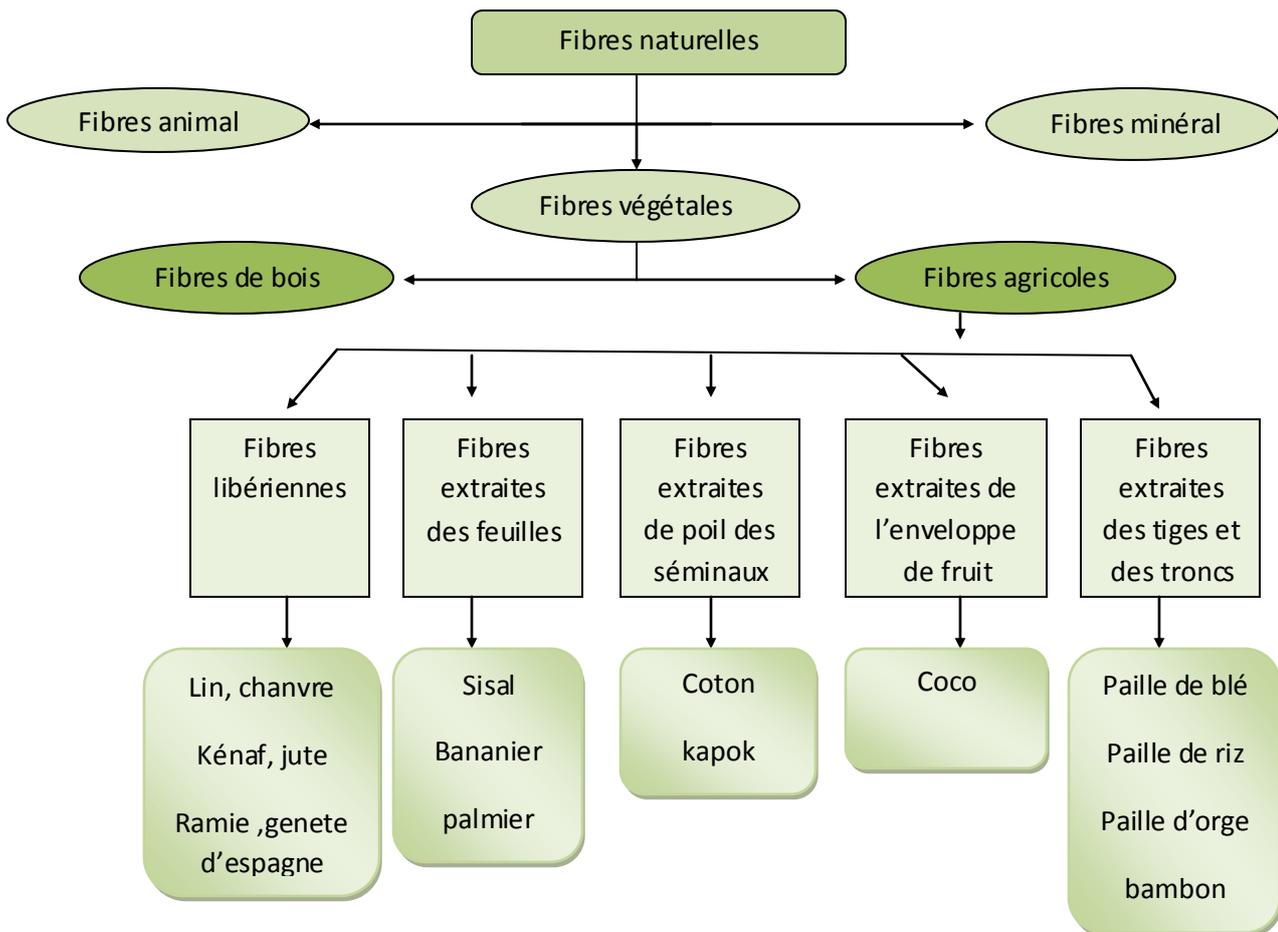


Figure 16 : Classification des fibres naturelles.

II.4. Les propriétés mécaniques des fibres naturelles

Les fibres naturelles sont d'une manière générale de bons renforts pour les plastiques (thermoplastiques ou thermodurcissables) à cause de leur résistance relativement grande et leur faible densité (tableau 4). Certaines caractéristiques des fibres de lin et des fibres de bois kraft atteignent des valeurs très proches de celles des fibres de verre "E" (référence faite à leur application première dans l'électronique). Néanmoins, il est observable que l'intervalle de variation des caractéristiques est l'un des inconvénients actuels des fibres naturelles, lesquelles sont tributaires des conditions environnementales au cours de leur croissance. Les fibres naturelles peuvent être traitées par diverses méthodes pour obtenir des éléments de renforts aux caractéristiques améliorées. Le module d'Young des fibres de bois à l'état massif est de l'ordre de 10 GPa par exemple. Les fibres cellulosiques ayant un module d'Young de 40 GPa peuvent être extraites du bois à partir des procédés chimiques de mise en pâte.

Elles peuvent ensuite être transformées par hydrolyse suivie d'une désintégration mécanique en microfibrilles de module 70 GPa. Théoriquement, le module d'Young de la cellulose est de 134 GPa, mais il n'existe pas encore de technologie permettant de séparer celle-ci des

microfibrilles. Les fibres les plus utilisées (dans la papeterie) sont celles ayant un module de l'ordre de 40 GPa. [30]

Tableau 4: Propriétés mécaniques des fibres naturelles comparées aux renforts de synthèse traditionnels.

Fibres	caractéristique			
	Masse volumique g/cm ³	Allongement (%)	Resistance (MPa)	Module de Yong (GPa)
Coton	1,5-1,6	7,0-8,0	287 – 597	5, 5 – 12,6
Jute	1,3	1,5-1,8	393-773	26,5
Lin	1,5	2,7-3,2	345-1035	50-70
Chanvre	-	1,6	690	-
Ramie	-	3,6-3,8	400-938	61,4-128
Sisal	1,5	2,0-2,5	511-635	9,4-22,
Coco	1,2	30,0	175	4-6
Viscose (corde)	-	11,4	593	11
Bois kraft	1,5	-	1000	40
Verre-E	2,5	2,5	2000-3500	70
Verre-S	2,5	2,8	4570	86
Aramide (normal)	1,4	3,3-3,7	3000-3150	63-67
Carbone(standard)	1,4	1,4-1,8	4000	230-240

En outre, les propriétés des fibres et leur structure dépendent de plusieurs facteurs tels que le milieu de leur croissance, le climat et l'âge des plantes. Le lavage mécanique de la fibre est un autre facteur important qui détermine la structure et les caractéristiques de celles-ci.

Comme dans le cas des fibres de verre, la résistance à la traction des fibres naturelles dépend de leur longueur, facteur important quant à l'efficacité du renforcement. Les données relatives à la traction notamment en service doivent encore faire l'objet d'études pour la plupart des fibres. La dépendance à la longueur de la résistance à la traction pourrait être expliquée par les grands écarts entre les diverses fibres. **Koher et al. Mieck et al. R. Kolher et M., Mukherjee et al.** lin et d'ananas. Leurs résultats montrent que la résistance à la traction des fibres de lin est fortement dépendante de la longueur des fibres comparées aux fibres de verre. Par contre, la résistance à la traction des fibres d'ananas est moins dépendante de leur longueur. Cependant, la dispersion observée sur les données obtenues pour ces deux types de fibres se situe dans un intervalle dont la largeur est de l'ordre de l'écart-type. Cette dépendance résistance/longueur pourrait être regardée comme le degré d'homogénéité ou la quantité d'impuretés des fibres ou du matériau en général. La résistance à la traction est en outre dépendante du raffinage de la fibre. Une diminution de la finesse de la fibre entraîne une plus grande résistance de celle-ci.

La nature hydrophilique est un autre problème majeur des fibres cellulosiques quand elles sont utilisées comme renforts dans les plastiques. La teneur en humidité de la fibre dépend de la teneur en constituants non cristallins, de la porosité, et peut atteindre 10% (du poids total) dans les conditions standards. Le caractère hydrophilique influence du reste l'ensemble des propriétés mécaniques ainsi que d'autres propriétés physiques de la fibre prise isolément.

II.5. Enjeux de l'utilisation des fibres naturelles :

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

- ✓ Valoriser une ressource locale dans des pays 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 la fibre 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. [24]

II.6. Grignon d'olive :

L'industrie oléicole engendre, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de sous-produit. 100 kg d'olive produisent en moyenne 35 kg de grignons et 75 litres de margine. Le grignon d'olive est un composé chimique composé principalement de carbone et d'azote, Le grignon d'olive est acide, avec une teneur très élevée en matière organique et de carbone, riche en potassium (K), pauvre en phosphore (P), avec des niveaux intermédiaires d'azote (N), peut également contenir des composés phénoliques et lipidiques.

[31]. Le principal sous-produit du système d'extraction à deux phases est moulin à huile d'olive, qui dans les régions méditerranéennes produisent pendant une courte période au cours de l'hiver, de Novembre à Février, le montant généré varie entre 7 et 30 millions de m³ par an. [32]

Divers méthodes de traitement sont utilisées pour tenter de diminuer l'impact des déchets d'olives sur l'environnement, plusieurs travaux de recherches sont axés sur l'extraction de l'hémicellulose (plus particulièrement les xylanes) pour être exploité par la suite dans le domaine pharmaceutique (produit cosmétique et d'autre), d'autre travaux sur l'extraction de lignine pour l'incorporer dans des polymères en raison de sa haute résistance thermique. [33] Mais, peu de travaux de recherche ont été réalisés dans le domaine de la valorisation du grignon d'olive comme charge végétale dans le domaine de la valorisation du grignon d'olive comme charge végétale dans les matériaux composites.

II.7. Traitements chimiques pour les fibres naturelles :

La modification chimique des fibres naturelles est un processus d'altération permanente de la nature des parois des fibres par greffage de polymères sur la surface des fibres. Cela peut également se produire avec le gonflement ou la réticulation à l'intérieur de la paroi de la fibre.

La modification chimique offre une plus grande stabilité dimensionnelle, réduit la capacité d'absorption de l'eau et confère une résistance aux fibres contre la dégradation fongique. [34].

II.8. Modification de l'interface :

Les caractères hydrophiles des fibres naturelles sont issus de la ligno-cellulose qui renferment beaucoup de groupement hydroxyles polaire. Ces fibres sont donc intrinsèquement incompatibles avec les thermoplastiques à caractère hydrophobe comme les polyoléfines. Les principales limite d'utilisation de ces fibres, comme renfort dans les telles matrices conduit à une faible adhésion inter faciale fibres-matrice, et la difficulté de mélange est principalement due à la faible mouillabilité des fibres avec la matrice conduirait à des composites de faible interface. [35] [36] [37] [38]

Selon la littérature, beaucoup de tentatives ont été réalisées dans la modification de la caractéristique interfaciale fibre-matrice, en raison d'incompatibilité entre les deux phases, ces diverses méthodes de modification sont subdivisées en deux catégories :

- Méthodes de modification physiques
- Méthodes de modification chimiques

Ces traitements chimique et physique permettent d'avoir une grande amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois mais ils présentent aussi un impact important sur d'autres propriétés telles que les propriétés mécanique est les propriétés de mouillabilité. [39]

✓ Méthodes physiques :

Parmi ces méthodes, on peut citer l'effet des additifs comme les plastifiants qui sont utilisés dans les composites à base de bois. Ces produits agissent sur des propriétés spécifiques qui entraînent des modifications de surface. [40] On peut également citer les traitements par décharges électrique (corona, plasma froids) qui sont très efficaces sur les polymères non actifs comme les polyoléfines. [41]

✓ Méthodes chimiques :

Diverses technique de modification de surface, comme les réactions de silanisation, alkylation, cyano éthylation, acétylation, éthérification,...etc. ont été rapportées pour améliorer l'affinité entre les fibres naturelles et les plastiques en facilitant la disparition des fibres naturelles dans la matrice polymère et induire la formation de liaison entre la fibre naturelle et la matrice [42], ces modification chimiques font appel aux agents d'interface.

En effet, l'interface joue un rôle prépondérant dans la tenue du composite lorsqu'il est soumis à des contraintes. L'agent d'interface assure la compatibilité renfort/matrice en transmettant

les contraintes de part et d'autre de l'interface, sans déplacement relatif. Plusieurs rôles essentiels sont attribués aux interfaces pour un bon comportement du composite :

- ❖ Assurer la continuité physique d'un constituant à l'autre à travers tous les matériaux, en empêchant, par exemple la formation de porosité.
- ❖ Transmettre les efforts. En effet, la matrice répartie et transmet les efforts aux fibres par l'intermédiaire des interfaces. [43]

Chapitre II

Matériaux

utilisés et

techniques

d'analyses

Dans ce chapitre on va présenter les différents matériaux utilisés pour l'élaboration des composites à savoir la matrice, la charge 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.

II.1. Matériaux utilisés

II.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 :

Tableau 5 : Caractéristique de la résine PVC.

Propriétés	Valeurs	unités	Méthodes de mesure
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<42	Max .2.2	%	ASTM D1921

II.1.2. Additifs

- ✓ **Plastifiant** : Le plastifiant incorporé dans les différentes formulations est le dioctylphtalate connu sous le nom de **DOP**.
- ✓ **Stabilisant thermique** : Un stabilisant à base de Ca/Zn est incorporé dans les différentes formulations, il est de type **REAPAK B-CV/3037**.
- ✓ **Lubrifiant** : Le lubrifiant utilisé est l'acide stéarique.



Figure 17 : Photographie de la poudre du PVC.

II.1.3. Préparation de la farine de grignon d'olive (FGO)

Dans le but d'obtenir de la farine de grignon d'olive, la récupération de ce dernier est effectuée durant la période de la récolte des olives en 2018 dans une huilerie dans la région de Takariet (Béjaia). Les grignons d'olive ont subi une série de traitement, à savoir :

- ✓ **Lavage avec l'eau chaude** : Les grignons d'olive récupérée sont lavés avec une eau chaude. Ce lavage a été répété plusieurs fois jusqu'à ce que l'eau résiduaire soit la plus claire possible. L'intérêt de cette étape est l'élimination des impuretés soluble dans l'eau chaude (pulpe), ainsi la récupération d'une matière solide (les noyaux concassés), constituant le grignon d'olive.
- ✓ **Un séchage** : Les grignons d'olive sont étalés sur un support propre puis séché dans la haute pendant 2h, ensuite on passe au séchage à l'étuve à 60°C pendant 24h.
- ✓ **Un broyage** : Le broyage est un procédé mécanique qui se résume par la diminution de granulométrie de l'échantillon. Dans le cas présent, l'échantillon est broyé en des fractions inférieure à 80µm. Le broyage est effectué dans un broyeur de type RETSCH ZM 200, avec une vitesse de rotation (6000 tr/min) dans le laboratoire de génie des procédés à l'université de Béjaia.
- ✓ **Un tamisage** : Le tamisage a été réalisé avec des tamis de type de RETCH ZM 200.

Les différentes étapes sont récapitulées sur le schéma suivant :

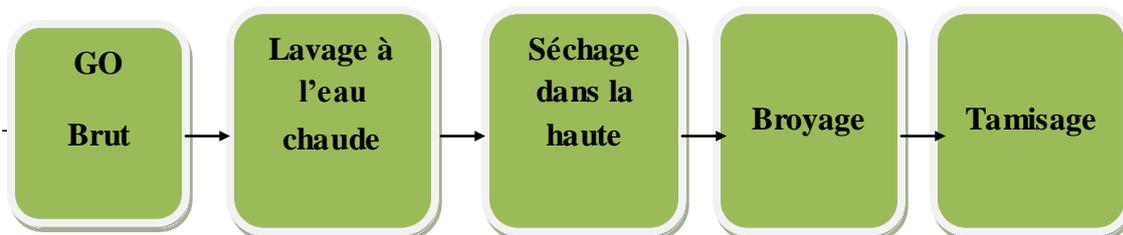


Figure 18 : Etapes d'obtention de la FGO.



Figure 19 : Photographies du processus du broyage et tamisage.



Figure 20 : Photographie de la farine de grignon d'olive (FGO).

II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.2.1. Préparation des composites PVC/FGO

- ✓ Initialement on introduit des masses de la poudre du PVC dans la mini extrudeuse de type **5&15 micro compounder DSM Xxplore, modèle 2005**, Le transport et le malaxage de la matière sont assurés par deux vis contrarotative tournant à 50 tr/min se trouvant dans un fourreau (cylindre de plastification) chauffé à une température de 185°C, après un temps de séjour de 6 min on récupère l'extrudant (PVC extrudé : F1).
- ✓ On réintroduit des masses de notre PVC extrudé dans la mini extrudeuse pour le ré-extrudé à nouveau et avoir notre PVC recyclé (F2).
- ✓ Ensuite on prend des quantités du PVC extrudé avec FGO, et on introduit le mélange dans la mini extrudeuse avec les mêmes paramètres, et on récupère notre composite vierge extrudé (CP V : F3).
- ✓ Enfin, on introduit des quantités de CV pour le ré-extruder à nouveau et obtenir notre composite recyclé (CP R : F4).



Figure 21 : Photographie de la mini extrudeuse.

Les proportions des formulations sont démontrées dans le tableau 6 :

Tableau 6 : Composition des différentes formulations F1, F2, F3, F4.

Formulation	Pourcentage (%)
F1	100 % PVC V
F2	80 % PVC V + 20 % FGO
F3	100 % PVC R
F4	80% PVC R + 20 % FGO

On étale les granulés des différents échantillons coupés lors de l'extrusion sur un moule et on les introduits dans une presse hydraulique pour former des plaques pour les différents échantillons.



Figure 22 : Photographie de la presse hydraulique utilisée.

Enfin, on procède à la découpe des plaques avec un appareil de découpage de norme ISO 527-3 pour former nos éprouvettes.



Figure 23 : Photographie de l'appareil de découpage des éprouvettes.



Figure 24 : Photographies des différentes éprouvettes obtenues.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Essai 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 en H.

Ces essais ont été réalisés avec une machine de traction : Machine universel des essais mécaniques de type MTS criterion modèle 45, pilotée par un micro-ordinateur à 2 cellules de force une à 10KN et l'autre à 50KN, à température ambiante et une vitesse de déplacement de 5mm/min.



Figure 25 : Photographie de la machine de traction.

II.3.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG /DTG)

L'analyse thermogravimétrique est l'une des méthodes les plus utilisées pour la caractérisation de la stabilité thermique des polymères. Elle consiste à évaluer la perte de masse que subit un échantillon en fonction du temps jusqu'à sa dégradation, sous une atmosphère appropriée. Le graphe de la masse absolue ou relative en fonction du temps est appelé thermogramme ou courbe de décomposition de chaque constituant dans l'échantillon et à prévoir leur stabilité thermique. Cette technique caractérise les matériaux qui présentent des pertes de poids par décomposition, oxydation ou déshydratation.

L'appareille utilisé est de type **SETAREM TG/DTA92**, constitué d'une ATG/DTG/ATD couplé et piloté par un micro-ordinateur. Il est composé d'une nacelle à échantillon de 10 à 20 mg, mené d'une microbalance de grande précision. La nacelle est introduite dans un four dans un milieu inerte d'azote avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10 °C/mn et dans un intervalle de températures allant de 20 °C à 800 °C.



Figure 26 : Photographie de la thermobalance.

II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Principe : La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau c'est l'aspect qualitatif et elle permet en outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lamber :

$$A = \zeta \cdot L \cdot C$$

Avec :

C ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) : concentration de l'espèce absorbante.

L (**m**) : longueur du trajet.

ζ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée

Cette technique permet l'identification des groupements contenus dans les chaînes polymères ainsi que les différentes transformations induites par les différents modes de vieillissement.

Deux modes principaux permettent de réaliser des spectres infrarouges : en transmission (le faisceau traverse l'échantillon) et en réflexion totale atténuée (ATR) (le faisceau traverse un cristal avant d'être réfléchi par l'échantillon).

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de marque SHIMADZU FTIR-8400S, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm^{-1} , dans la région $4000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de film.



Figure 27 : photographie du spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).

II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau, c'est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la composition minéralogique d'un échantillon. En effet, cette méthode n'est applicable qu'à des milieux cristallins. Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'université d'A. Mira de Béjaïa, en utilisant la raie Cu-K de longueur d'onde $\lambda=1.54059\text{ \AA}$. La source de rayons X est un tube en céramique muni d'une anode de cuivre et alimentée par un courant de 45 KV et une intensité de 30 mA. Chaque balayage est effectué avec un temps de mesure de 6.05 secondes/pas. La plage d'angle balayée est comprise entre 1° et 70° .

La loi de Bragg permet de déterminer l'ensemble des distances réticulaires d (distances entre plans de diffraction) de l'échantillon en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Où :

d : distance interfoliaire .

θ : angle d'incidence des rayons X.

λ : longueur d'onde de rayons X.

n : nombre entier positif, appelé ordre de diffraction.

- ✓ **Taux de cristallinité** : Le taux de cristallinité est calculé selon la méthode empirique de Segal, donnée par l'expression suivante :

$$T_c (\%) = (I_{002} - I_{am}) / I_{002} * 100$$

Où : I_{002} est l'intensité maximum de la réflexion du plan 002 de la forme cristallographique de cellulose (I) à $2\theta = 20^\circ$ et I_{am} est l'intensité de la diffraction du matériel amorphe à $2\theta = 18^\circ$.



Figure 28 : Photographie de diffractomètre DRX.

II.3.5. Taux d'absorption d'eau (TH)

Les polymères, en fonction de leur nature, peuvent plus ou moins absorber l'eau de leur environnement. Cette eau peut diffuser dans un polymère et y provoquer un gonflement qui interagit avec les contraintes appliquées à celui-ci [44]. Ce test consiste à évaluer la quantité d'eau que les différents échantillons peuvent absorber.

Des carrés d'éprouvettes de 2 cm de côté sont immergés dans l'eau distillée à $\text{pH}=7$ et à température ambiante, sous l'agitation magnétique jusqu'à l'obtention de l'équilibre, selon la norme ASTM D570. Avant l'immersion, les carrés ont été pesés (m_0) en utilisant une balance analytique de précision 0,0001 g.

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 :

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



Figure 29 : Photographie du test d'absorption.

Chapitre III

Résultats et discussions

III. Caractérisation des composites

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés mécaniques, thermiques et physiques des MC, ainsi que la structure moléculaire par spectroscopie IRTF, de la cristallinité par diffraction des rayons X (DRX) des différentes formulations élaborées avec différentes teneurs de FGO.

III.1. Caractérisation mécaniques

III.1.1. Test de traction

III.1.1.1. Evolution de la contrainte à la rupture :

La figure 30, présente l'évolution de la contrainte à la rupture des différents échantillons F1, F2, F3, F4.

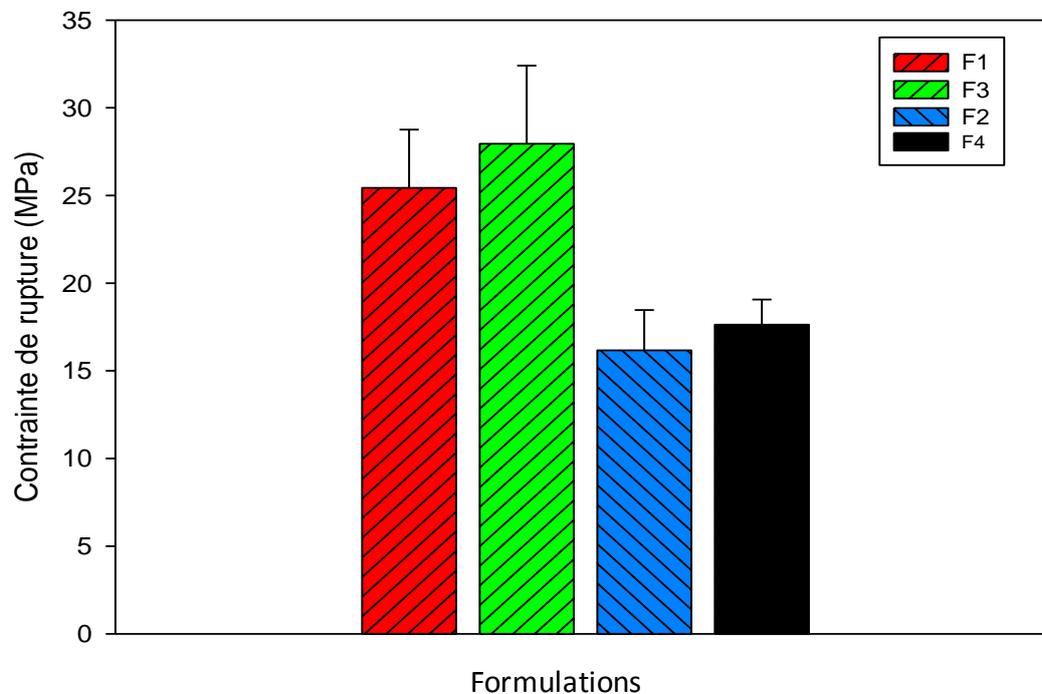


Figure 30 : Evolution de la contrainte à la rupture des différentes formulations.

On constate une diminution de la contrainte à la rupture dans les composites PVC/FGO en les comparant avec du PVC, on a enregistré une plus grande valeur estimée à 25,43MPa pour F1 et 27,95 MPa pour F3, par contre aux composites elle est estimée à 16,17 MPa en F2 et 17,63 MPa en F4. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de plusieurs études :

- ✓ **Md. Nazrul Islam et al (2010) [45]**, 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) [46]** confirment le fait que la charge présente, en général, des défauts dans la matrice polymère, réduisant ainsi les réactions inter chaînes, 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.
- ✓ **D. Hammiche et al (2011) [47]** : ont expliqués que l'addition de faible concentration de charge dans la matrice entraine une bonne dispersion, par contre à des concentrations élevées, les particules occupent un volume plus important, ce qui fragilise facilement les composites.

Une augmentation de la contrainte à la rupture a été enregistrée dans les échantillons recyclés (F3, F4), due qu'au fait que les matériaux recyclés deviennent plus résistant et une bonne dispersion de la fibre dans le cas des composites ce qui favorise l'augmentation de la contrainte. [48]

III.1.1.2. Evolution de l'allongement à la rupture

La figure 31 montre l'évolution de l'allongement à la rupture de la matrice pour F1, F2, F3, F4.

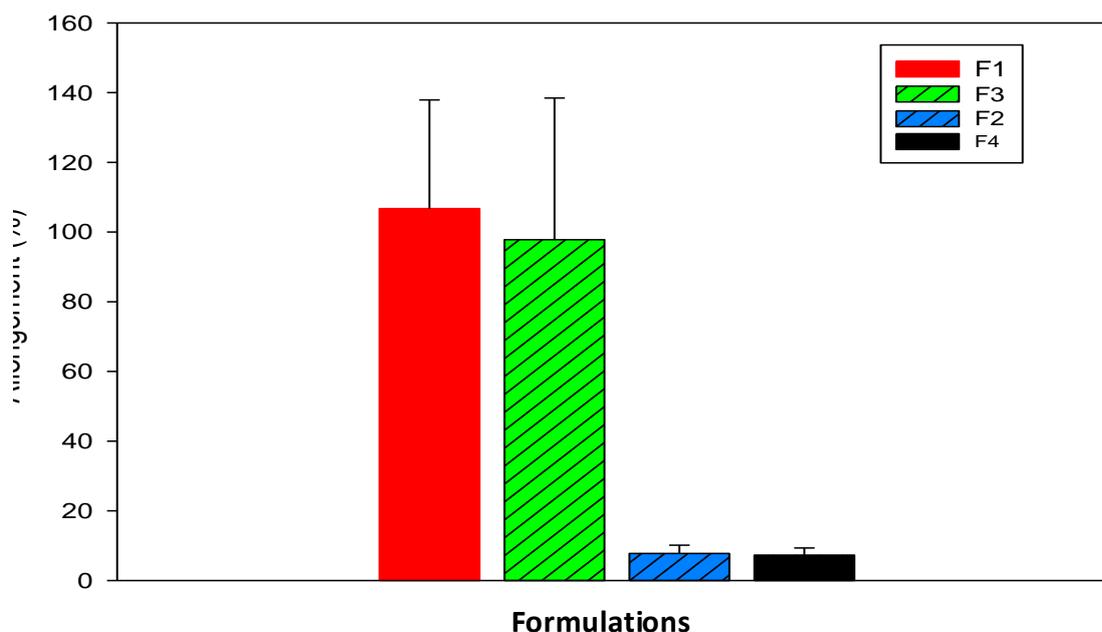


Figure 31 : Evolution de l'allongement à la rupture des différentes formulations F1, F2, F3, F4.

D'après les résultats, on constate que l'allongement est considérable dans le PVC avant sa rupture, dû à la ductilité apportée par le plastifiant ajouté au PVC, par contre dans les composites on a enregistré une diminution significative de l'allongement à la rupture avec l'ajout du FGO, car la ductilité dans les composites diminue ce qui réduit la mobilité des chaînes polymériques, et accélère la rupture des éprouvettes à de faibles contraintes. [49].

Les résultats ont montrés que les échantillons recyclés deviennent plus durs que les échantillons vierges et perdent une partie de leur flexibilité d'où la diminution de l'allongement à la rupture. Cela peut être dû à l'évaporation du plastifiant du polymère. [48]

III. 1.1. 3 Evolution du module d'Young

La figure 32, représente l'évolution du module d'Young des différents échantillons : F1, F2, F3 et F4.

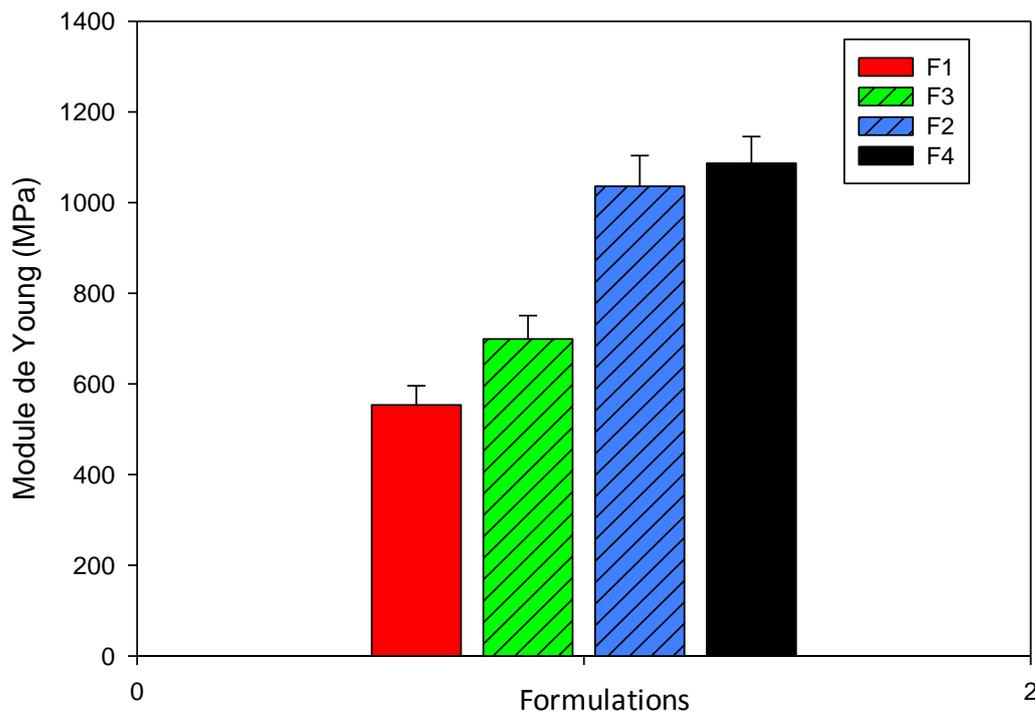


Figure 32 : Evolution de module d'Young pour les différentes formulations F1, F2, F3, F4.

On constate que l'incorporation de la fibre naturelle (FGO) augmente le module d'Young, cela est dû à la rigidité des fibres, le module passe de 553,52 MPa et 699,12 MPa dans F1 et F3 à 1035,96 MPa et 1086,77MPa dans F2 et F4. Ces valeurs confirment celles de l'allongement à la rupture car si le module d'Young du composite est trop faible, le matériau résistera moins à la contrainte à laquelle est soumis et que la rigidité des composites

augmente. Il représente une amélioration de 87 %, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par **F.Z. Arrakhiz et al (2013) [50]**.

Une amélioration considérable a été enregistrée dans les matériaux recyclés, ceci est également stipulé par Summers et al. (1992), qui ont observé un raidissement supplémentaire dans les échantillons recyclés qui attribue une semi-cristallisation entraînant une légère augmentation de la densité, ce qui favorise une amélioration dans le module de Young. [48]

III.2. Caractérisation thermique des composites

La fabrication de matériaux composites est effectuée à des températures élevées. Par conséquent, la dégradation des charges lignocellulosiques peut se produire pendant leurs transformations. À cet effet, les matériaux organiques que nous avons élaborés ont été soumis à une analyse thermique (ATG-DTG) pour étudier leur stabilité thermique.

Les figures 33 et 34, représentent les thermogrammes TG et DTG des différents échantillons F1, F2, F3, F4 sur l'intervalle de température allant de 20 à 800 °C.

Les caractéristiques thermiques correspondantes sont résumées dans le tableau 7.

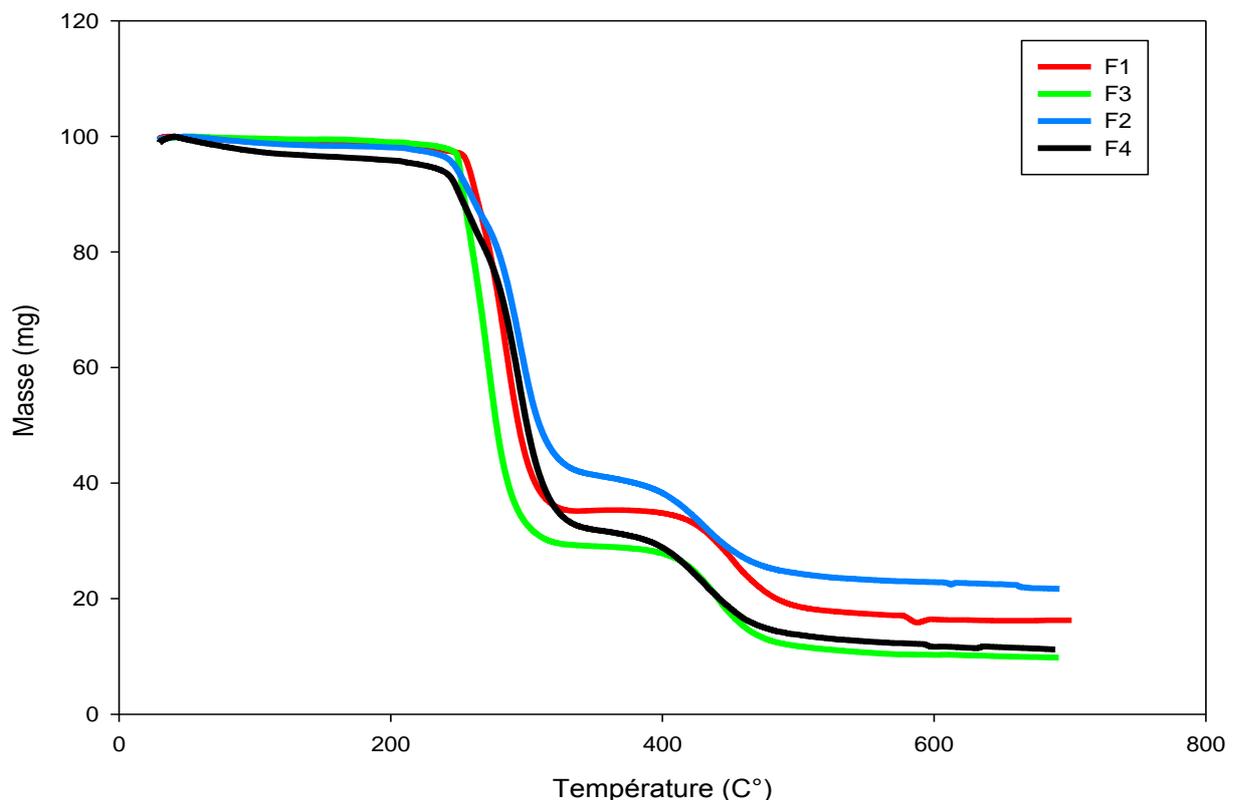


Figure 33 : Thermogramme TG des différentes formulations F1, F2, F3, F4.

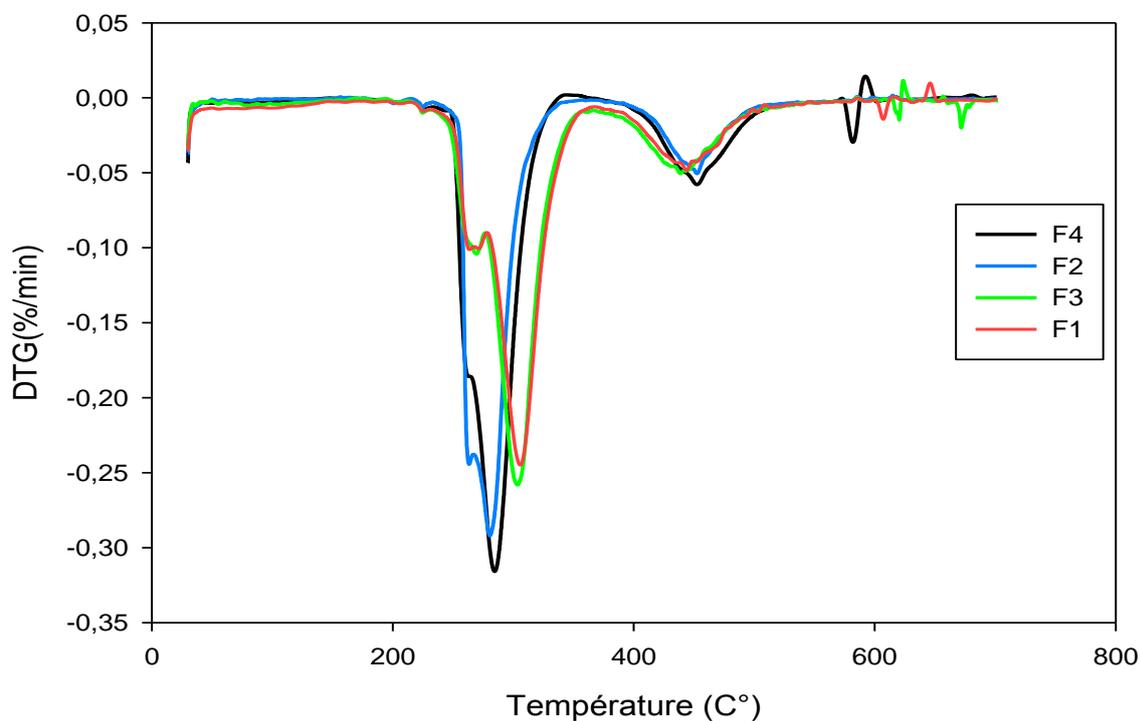


Figure 34 : Thermogramme DTG des différentes formulations (F1, F2, F3, F4).

Tableau 7 : Principaux paramètres thermiques des différents échantillons.

Echantillons	ATG			DTG	
	Td		TR (%)	T (°C) et V (%/min) de la 1ère perte de masse	T (°C) et V (%/min) de la 2ème perte de masse
	Td 5% (°C)	Td 50% (°C)			
F1	255,3	293,4	18,34	T= 306,11 / V= 0,24	T= 440,68 / V= 0,039
F2	252,6	316,6	23,95	T= 281,22 / V=0,28	T= 451,49 / V= 0,05
F3	259,6	316,6	23,95	T= 303,12 / V= 0,26	T= 435,76 / V= 0,047
F4	207,3	311,1	13,77	T= 284,41 / V= 0,31	T= 452,68 / V= 0,055

L'allure générale est similaire pour tous les échantillons caractérisés par deux stades de décomposition (dégradation).

- ✓ Dans le cas du PVC, le premier stade de dégradation, est situé entre 223 et 340 °C, il apparaît un pic à environ 284 °C. Au cours de ce stade de décomposition, la perte de masse de l'échantillon est d'environ 40 %. Dû principalement à la perte du plastifiant et au dégagement d'acide chlorhydrique (HCl), ce processus, induit la formation des doubles liaisons polyéniques conjuguées, qui donnent la naissance à un autre polymère qui est le polyacétylène, qui est considéré comme un polymère plus stable thermiquement que le PVC [52, 53] [54]

Le deuxième stade se produit dans l'intervalle de 355 à 530 °C, et présente un pic à 453 °C correspondant au crackage (rupture des liaisons C-C) thermique du polyacétylène [55], et forme un résidu de carbone stable de taux estimé à 18,34% au-delà de 530 °C.

- ✓ L'incorporation de la FGO dans la matrice PVC conduit à une diminution de la température de début de décomposition (T_d), elle est estimée à 255,3 °C pour F1 et 252,6 °C pour F2. Cette diminution peut être attribuée à la décomposition de l'hémicellulose (un des constituants de la FGO), qui est moins stable thermiquement que la lignine, elle se dégrade généralement à des températures comprises entre 200 et 260°C [44].

La dégradation thermique des composites PVC/FGO est similaire à celle de la matrice PVC, où les thermogrammes indiquent deux stades de dégradation. Cependant, la température et la vitesse de dégradation est maximale (T_{dmax} , V_{max}) du premier stade de dégradation des composites PVC/FGO est plus élevée que celle du PVC. Ceci est compatible avec les résultats de plusieurs études [55-56].

Des pics enregistrés au premier stade au alentour de 300 °C correspondent à la décomposition de la cellulose, sa décomposition s'effectue entre 200 et 400 °C. [15]

Dans le deuxième stade où il y'a eu la seconde dégradation entre 400 et 500 °C, pourrait être attribué d'après **Sedan [26]** à la décomposition des pectines qui montre que la décomposition s'étend de 280 à 500 °C environ.

Les larges pics entre 500 et 650 °C sont attribués selon **Mellon et al (2002) [57]** à la décomposition des hémicelluloses structurales, mais d'autres auteurs l'attribuent aux particules de charbon ou de goudron, résidu de la décomposition des composants principaux [58].

La température de dégradation des matériaux recyclés (F3 et F4) diminue dans la courbe thermogravimétrique (TG), cette différence avec les matériaux vierges est due que le recyclage du PVC à un léger effet sur la stabilité thermique et sa composition. [48]

III.3. Caractérisation spectroscopiques

III.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La figure 35 ci-dessous représente le spectre IRTF des différents échantillons F1, F2, F3, F4 enregistré dans la région entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$, le spectre IRTF révèle la présence de plusieurs bandes d'absorption.

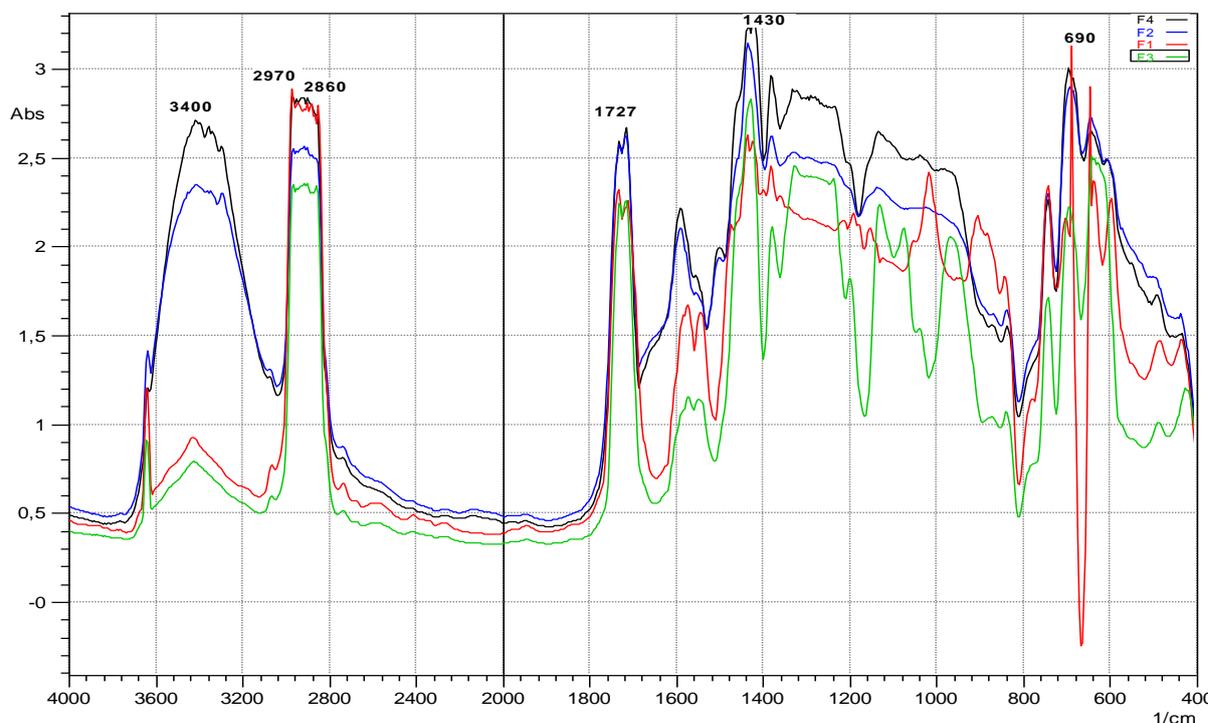


Figure 35 : Spectre IRTF des différentes formulations F1, F2, F3, F4.

Comme démontré par **S. Rajendran et al [59]**, **D. Hammiche et al [47]**, les bandes caractéristiques du PVC peuvent apparaître dans trois régions, on cite notamment :

- ✓ La première bande de vibration caractéristique de C-Cl dans la gamme de $600\text{ à }800\text{ cm}^{-1}$ qui se traduit par un pic à 690 cm^{-1} .
- ✓ La deuxième région est celle de C-C dans la gamme de $900\text{ à }1200\text{ cm}^{-1}$.
- ✓ Dans la région $2850-3000\text{ cm}^{-1}$, on trouve deux bandes d'adsorptions à 2850 cm^{-1} et 2970 cm^{-1} traduisant les vibrations d'élongation des liaisons C-H dans CH_2 .

On remarque aussi la présence d'un pic localisé à 1428 cm^{-1} caractéristique des vibrations de déformation des liaisons C-H.

La figure 35 montre également une bande caractéristique des groupements hydroxyles situé dans la gamme $3200-3600\text{ cm}^{-1}$, qui se traduit par un pic à 3400 cm^{-1} , la présence de tels pics peut être expliquée par le fait que le PVC est un peu humidifié.

La différence entre les spectres du PVC et les spectres des composites est régit par l'apparition d'une nouvelle bande large dans la gamme 3200-3600 cm^{-1} caractéristique des groupements O-H due à l'ajout de la charge (FGO), qui contient une grande proportion de la cellulose, dont la structure moléculaire contient des groupements hydroxyyles.

Pour les composés recyclés F3 et F4, aucun changement significatif n'a été enregistré par rapport aux matériaux vierges F1 et F2. [60]

III.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 36 présente les courbes de diffraction des rayons X (DRX) de la matrice PVC et des composites PVC/FGO élaborés.

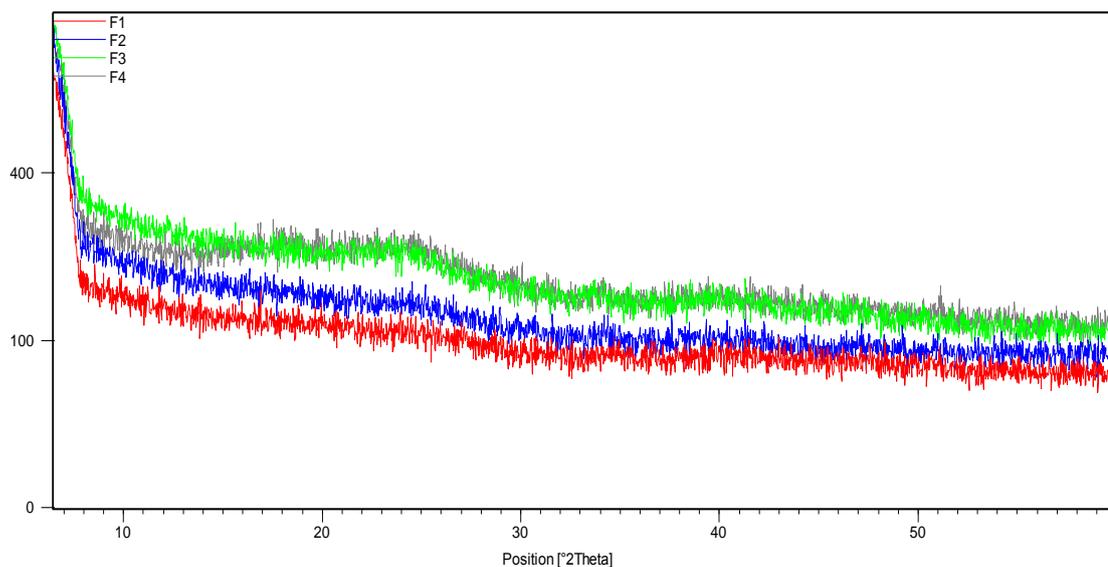


Figure 36 : Spectre DRX des différentes formulations F1, F2, F3, F4.

D'après la figure 37, on constate qu'il n'y a aucun signe de cristallinité dans les formulations. Tous les échantillons sont amorphes, vu l'absence d'un pic pointu. Cela caractérise un matériau désordonné, la complexation a eu lieu dans la phase amorphe. [44]

III. Caractérisation physique

III.1. Teste d'absorption d'eau

L'évolution du taux d'absorption d'eau des matrices PVC et composites PVC/FGO, après plus de 15 jours d'immersion dans l'eau est illustrée sur la figure 37.

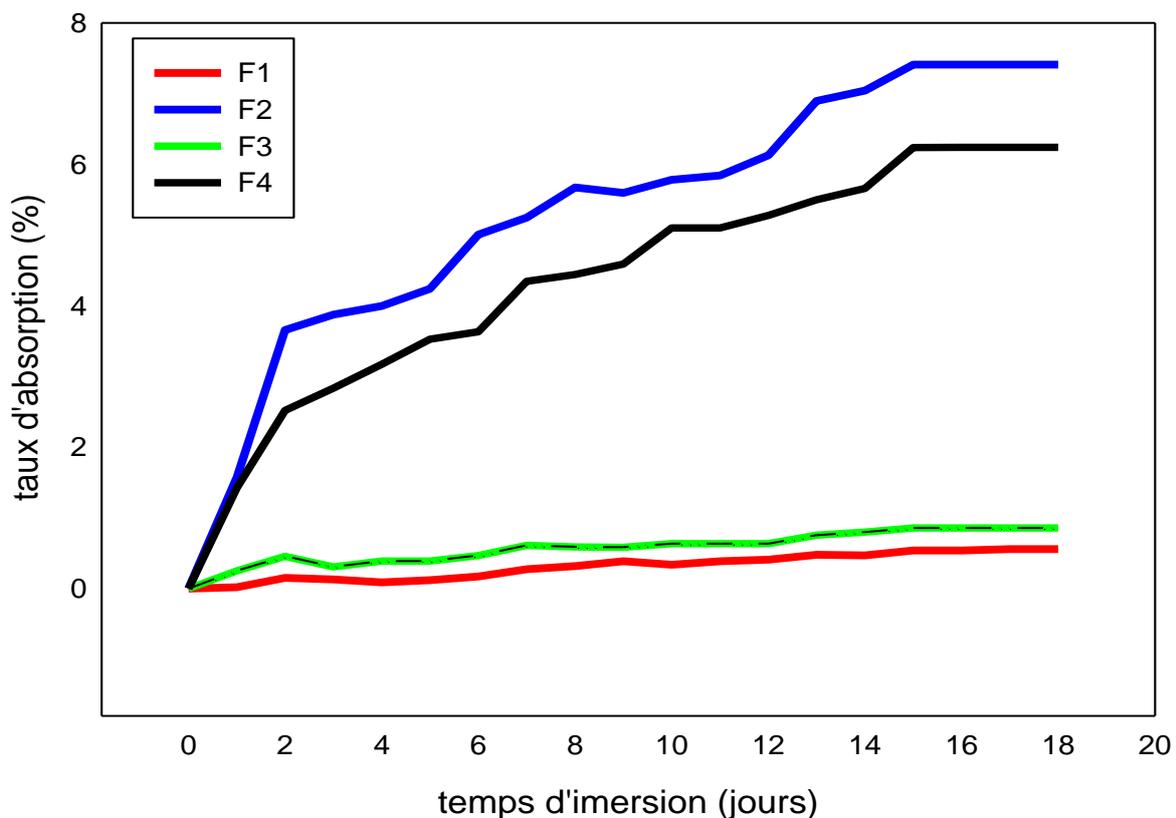


Figure 37 : Évolution du taux d'absorption d'eau des différents échantillons F1, F2, F3, F4 en fonction du temps.

On peut voir clairement, sur les courbes, que l'absorption massique d'eau augmente considérablement avec le temps d'immersion dans les composites plus que le PVC. Ce phénomène est lié à la composition de la charge. Cette dernière renferme, dans sa structure, des groupements hydroxyle OH ; ces derniers forment, avec les molécules d'eau, des liaisons hydrogènes, donc plus la teneur en charge est élevée, plus l'absorption massique d'eau devient importante, quant à sa diminution avec la re-transformation, elle peut être expliquée par la dégradation de la fibre dans le composite étant exposée continuellement à une température élevée. Ce résultat est en accord avec les résultats observés par des études [61] qui ont constatées que le caractère hydrophile des charges végétales est responsable de l'absorption de l'eau. À titre d'exemple, pour F2 et F4, le gain en poids est estimé à 7,41 et 6,24% respectivement. Pour F1, on a enregistré un taux d'absorption maximal de 0,56%, ce résultat est attendu, du fait que le PVC est apolaire, ce qui lui confère le caractère hydrophobe. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par plusieurs études [62].

Pour F3, on a enregistré un taux d'absorption maximal de 0,86% supérieur à celui du F1, peut être dû à la réticulation de la matrice PVC ce qui forme des zones vides qui favorisent l'absorption.

Conclusion

L'objectif général de cette étude était de mettre au point une formulation pour l'élaboration d'un matériau composite à base de polychlorure de vinyle (PVC) et de la farine du grignon d'olive (FGO), favoriser le recyclage des résidus agricoles et l'étude de l'effet de cycle d'extrusion sur les propriétés physico chimique de polychlorure de vinyle et de la fibre naturel tout en profitant des caractéristiques et propriétés qui revêtent cette fibre mais aussi qui caractérisent le thermoplastique employé .

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin de recueillir le maximum d'information sur les composites PVC/FGO vierges et recyclés.

Nous avons étudié le comportement mécanique des composite PVC/FGO, les résultats ont montré que le module d'Yong augmente avec l'incorporation de la fibre naturelle (FGO) et que les matériaux recyclés ont une importante augmentation par rapport aux matériaux vierges avec charges ou sans charges.

La contrainte et l'allongement à la rupture diminuent avec l'ajout de la farine du grignon d'olive.

L'analyse thermogravimétrique (ATG), montre clairement que la charge lignocellulosique retarde la décomposition du polychlorure de vinyle. Autrement dit, elle joue un rôle d'inhibiteur de la dégradation thermique.

L'étude par spectroscopie IRTF du composite PVC/FGO a montré, d'après une comparaison entre les différents spectres, que les spectres du PVC et des composites sont régit par l'apparition d'une nouvelle bande large dans la gamme $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ qui caractérise les groupements O-H due à l'ajout de la charge (FGO), qui contient une grande proportion de la cellulose, dont la structure moléculaire contient des groupements hydroxyles.

La spectroscopie par rayon X (DRX) à montré que tous les échantillons sont amorphes, vu l'absence de cristallinité.

Pour le taux d'absorption d'eau les résultats on montré une augmentation d'absorption dans les matériaux composites (vierges, recyclés) par rapport au PVC non chargés cette différence est due à la richesse de la fibre naturel de groupement hydroxyle O-H qui sont des liaisons hydrophile qui favorise l'absorption.

Références bibliographiques

- [1]. M. Malha, « Mise en œuvre, Caractérisation et Modélisation de Matériaux Composites : Polymère Thermoplastique Renforcé par des Fibres De Doum ». Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences Rabat, Université Mohammed V, Agdal, 2013, p 151
- [2]. B. RINGUETTE, « Matériaux composites a base de fibres de Chanvre », Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval dans le cadre du programme de maîtrise en génie chimique pour l'obtention du grade de maître es sciences (M.Sc.), 2001.
- [3]. A. R .BUNSELL (chapitre 1 : constituants des composites), J.RENARD, « Elaboration microstructure et comportement des matériaux composites à matrices polymères », édition LAVOISIER, 2005
- [4]. A. FADEL, « Influence des diverses modifications du Genêt d'Espagne sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques de composites à matrice thermoplastique », Mémoire de magister, université de Sétif 1, 2014.
- [5]. K. ROUAM, « Elaboration, caractérisation mécanique et hygrothermique d'un stratifié renforcé par des fibres naturelles », Mémoire de Magister, université de M'Hamed BOUGARA, Boumerdes, 2014.
- [6]. J. M. Berthelot, « Matériaux composites comportement mécanique et analyse des structures », 3ème Edition, Ed. Masson, Paris, 1992, pages multiples.
- [7]. N. KADRI, « Etude des propriétés des composites PEHD/fibres R-PET et PEHD/SEBS-g-MA/fibres R-PET : Effets du taux et du traitement de surface des fibres », mémoire de magister, université de Setif 1, 2014.
- [8]. Ressources naturelles Canada, www.rncan.gc.ca (dernière visite 12/06/2009).
- [9]. Jodin. P, « Le Bois, Matériaux d'Ingénierie ». Association pour la recherche sur le bois en Lorraine Nancy, France, 1994.
- [10]. <http://WWW.fr.wikipedia.org/> (dernière visite 02/09/2009).
- [11]. Rowell. R. M, Young R. A, « Rowell J. K, Paper and composite from agro-based resources ». Ed Rowell R.M., Lewis publishers, Boca Raton, 1997.
- [12]. Christophe. M, « 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.
- [13]. Lakhdari. F, « synthèse de polymères photorésistants », Mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran, 2008.

Références bibliographiques

- [16]. Berreur. B. Maillard. D, and Nosperger, « L'industrie française des matériaux composites », Ministère de L'économie des finances et de l'industrie, pp-1-47,2002
- [15]. ISADOUNENE. S, KHALIFI. S, « Effet d'Agents Comptabilisant sur les Propriétés des Composites PVC/Farine de Bois », Mémoire de Master II, université de Béjaia, 2013.
- [16]. CH. Aribi, « Etude comparative du comportement des différents matériaux composites (différentes matrices) ». Mémoire de magister, université de M'hamed Bouguera, Boumerdes. Algérie.
- [17]. A. AL-Maghribi, « Comportement des matériaux composites à fibres courtes : applications à l'impact basse vitesse », thèse de doctorat, l'université Paul Sabatier, 2008
- [18]. L. AUGIER, « Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité », thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [19]. MAOU. S, « Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC-PEHD et les phénomènes de dégradation », Mémoire de MAGISTER, UNIVERSITE KASDI MERBAH- OUARGLA, 2012.
- [20]. Forum PVC France, le PVC dans la construction, mars 2010.
- [21]. <http://WWW.Recovering.fr>
- [22]. POTHAN, L-A, THOMAS, S, « Natural fibre reinforced polymer composites, OLD CITY PUBLISHING », (2011).
- [23]. Akula. K et al. / Procedia Engineering 173 (2017) 1198 – 1202.
- [24]. Baley. C, «Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites », Technique de l'ingénieur 2005, N 2220, 12p.
- [25]. RAGOUBI. M, « contribution a l'amélioration de la compatibilité interfacial fibre naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne », Thèse de doctorat, Ecole sciences et ingénieure des ressources procédés produit et environnement, univ de Nancy1, 2010.
- [26]. D. SEDAN, « Etudes des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite », Thèse de doctorat, université de limoges, 2007.
- [27]. E. Alarcón-Gutiérrez; « Influence de facteurs abiotiques sur la régulation des paramètres microbiens impliqués dans la dégradation de la matière organique d'une litière forestière méditerranéenne », Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, L'universite Paul Cezanne, 2007.

Références bibliographiques

- [28]. L. Avérous, C. Fringant et L. Moro, « Plasticized Starch-Cellulose Interactions in Polysaccharide Composites. », *Polymer.*, Vol. 42, 2001, pp. 6565-6572.
- [29]. C. Baley, « Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites ». *Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés*, Vol. AM5, 2004, pp. 130.
- [30]. NTENGA. R, « modélisation multi-échelles et caractérisation de l'anisotropie élastique de fibres végétales pour le renforcement de matériaux composites », thèse doctorat, école doctorale sciences pour l'ingénieur de Clermont-Ferrand et université de Yaoundé école nationale supérieure polytechnique (ensp), 2007.
- [31]. A. Roig, M. L. Cayuela, M. A. Sanchez-Monedero, « An overview on olive mill wastes and their valorisation methods », *Waste Manage.* 26, (2006) 960–969.
- [32]. V. Kavvadias, M. K. Doula, K. Komnitsas, N. Liakopoulou, « Disposal of olive oil mill wastes in evaporation ponds: effects on soil properties », *J. Hazard Mater.* 182 (2010) 144-155
- [33]. R. Derriche, K.S. Berrahmoune, « valorisation of olive oil cake by extraction of hemicelluloses », *journal of food engineering*, 78, 1149-1154, 2007.
- [34]. Maurizio canetti, fabio bertini, aurelio de chirico, guido audisio, « thermal degradation behaviour of isotactic polypropylene blended with lignin, polymer degradation and stability », 2006, 91, 494-498.
- [35]. M. J. John, Rajesh D. Anandjiwala, « recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites, polymer composites.
- [36]. B. F. Zafeiropoulos, D. R. Williams, C. A. Baillie, F. L. Matthews, « engineering and characterisation of interface in flax fibre/polypropylene composite material », part I. Development and investigation of surface treatments, *composites*, part A 33, 1083-1093, 2002
- [37]. B .F .ABU -Sharkh, h.hamid, « degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering :mechanical and thermal analysis », *polymer degradation and stability*, 85, 967-973, 2004.
- [38]. Andrzej k.bledzki, Omar Faruk, « creep and impact properties of wood fibre/polypropylene composites: influence of temperature and moisture content, *composites science and technology* », 64, 693-70, 2004.
- [39]. Rosilei aparecida garcia, « amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibre de bois MDF par traitement physique-chimique », Thèse de doctorat, décembre 2005.
- [40]. A. K. Bledzki, V. S. Theris , J. Gassan, S. Nichiboni, « wood filler thermoplastique as an alternative to naturel wood », *polym.Sci.Tech*, 26, 1999.

Références bibliographiques

- [41]. L. Podgorki, B. chevet, L. Onic, « modification of wood wettability by plasma and corona treatments », J. Adhesion, 2000.
- [42]. M. Kaci, H. Djidjelli, A. Boukerrou, L. zaidi , « Effect of wood filler treatment and EBGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites »,EXPRESS Polymer letters, 467-473, 2007.
- [43]. Claude Bathias, « matériau composites », Dunod, paris 2005.
- [44]. Boulahia. H. « Etude du comportement physico-mécanique de nouveaux bio composites poudre de liège – PVC », Thèse de Doctorat, Sciences et Génie des Matériaux, Université m'hamed bougara-boumerdes, 2016
- [45]. Md. Nazrul Islam, Md. Rezaur Rahman, Md. Mominul Haque, Md. Monimul Huque, « Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites » (2010).
- [46]. H. Djidjelli, Juan-Jorge Martinez-Vega, Jean Farenc, D. 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.
- [47]. D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, M. Bezout, S. Krim, « Synthesis of a new comptabilisant agent PVC-MA and ist use in the PVC/Alfa composites », Journal of Applied Polymer Science, DOI 10.1002, 2011.
- [48]. I. Janajreh, M. Alshrah, Samih Zamzam, « Mechanical recycling of PVC plastic waste streams from cable industry: A case study Sustainable Cities and Society », 18 (2015) 13–20.
- [49]. Ajay Karmarkar, S. S. Chauhan, Jayant M. Modak, Manas Chanda, « Mechanical properties of wood–fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group », Composites: Part A 38 (2007) 227–233.
- [50]. 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, 2013, 200–205.
- [52]. N. Djilali, « Etude et valorisation du grignon d'Olive dans le domaine des composites ». Mémoire de magister, Université de Bejaia, Algérie, (2008), 92 p.
- [53]. H. Djidjelli, « Etude des propriétés thermiques, mécaniques et diélectriques de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC) ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2003), 88 p.

Références bibliographiques

- [54]. A. Boukerrou, M. Bezout, H. Djidjelli, S. Krim, D. Hammiche, « the effect of chemical treatment of cellulose with epoxidized soybean oil (ESO) on the properties PVC/ cellulose composites », *Mol. Cryst*, vol. 556, 2012, pp 223-232.
- [55]. Y. Fang, Q. Wang, X. Bai, W. Wang et P. A. Cooper, « Thermal and burning properties of wood flour poly(vinyl chloride) composite ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (2012), Vol. 109, pp. 1577–1585.
- [56]. M. Beztout, A. Boukerrou, H. Djidjelli, C. Barres, F. Fenouillot, « Effects of acetylation process and cellulose content on the mechanical, thermal, morphological and rheological properties of poly (vinyl chloride)/cellulose composites ». *Cellulose chemistry and technology*, Vol. 49, (2015), pp 517-528.
- [57]. R. M. Mellon, H. S. S. Sharma, « Thermogravimetric analysis of perennial ryegrass: relationship between dry matter digestibility and thermal profiles », *thermochimica Acta*, 161-168, 2002.
- [58]. Nada. A, Hassan. M, « thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives, *Poly* », *Degra. Stab*, 67, p. 111, 2002.
- [59]. S. Rajendran, Ravi shanker Babu, P. Sivakmur, « Investigations on PVC/PAN composite polymere electrolytes », *journal of Membrane Science* 315, 67-73, 2008.
- [60]. Laurent Augier, Gianluca Sperone, Carlos Vaca-Garcia, Marie-Elisabeth Borredon, Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1169-1176.
- [61]. Espert A, Vilaplana F, Karlsson S, (2004), « Comparision of water absorption in natural cellulosic fibers from wood and one- year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties », *Compos, Part A*, 35, 1267-1276.
- [62]. Balga. A, « Les thermoplastiques », CBD-158-F, IRC, Canada, 1975.

Résumé

Résumé

Les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit les moins coûteux possible, soit les plus performant ou bien les deux à la fois. De plus, dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les produits tendent à intégrer un caractère écologique.

L'idée essentielle de cette étude étant le renforcement d'un polymère recyclé par des fibres végétales et valoriser la charge naturelle poudre de grignon d'olive (FGO), en optant vers l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux composites à base d'une matrice polychlorure de vinyle (PVC).

Dans ce contexte, différentes formulations ont été initiées et caractérisées par plusieurs techniques pour étudier les différentes propriétés des matériaux composites (MC) à savoir : propriétés mécaniques, thermiques et physiques des MC, ainsi que la structure moléculaire par spectroscopie IRTF et de la cristallinité par diffraction des rayons X (DRX).

Mots clés : Polychlorure de vinyle (PVC), matériaux composites (MC), farine de grignon d'olive (FGO).

Abstract

Composites are constantly evolving towards products that are either the cheapest possible or the most powerful or both. In addition, in order to protect the environment and public health, products tend to integrate an ecological character.

The main idea of this study is the reinforcement of a polymer recycled by vegetable fibers and to valorize the natural load olive pomace powder (FGO), by opting towards the development and the characterization of new composite materials based on a polyvinyl chloride (PVC) matrix.

In this context, different formulations have been initiated and characterized by several techniques to study the different properties of composite materials (MC) namely: mechanical, thermal and physical properties, as well as the molecular structure by FTIR spectroscopy and crystallinity by diffraction of X-ray (XRD).

Key words : polyvinyl chloride (PVC), composite materials (MC), olive pomace flour (FGO).