

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme Master en Génie des Procédés

Option : polymères et composites

## Thème

**Effet de cycle d'extrusion répéter sur les propriétés physico-chimiques du polyéthylène renforcé par des fibres de bois.**

### Réalisés par :

M<sup>r</sup> NASRI A/Hakim

M<sup>r</sup> BENYAHIA Kousseyla

### Membres de jury :

Pr. DJIDJELLI Hocine

Dr. BENMERADE Chadia

Dr. CHIBANI Nacera

Président de jury

Examinatrice

Promotrice

Promotion 2017

# REMERCIEMENTS

*Nous tenons à remercier en premier lieu notre promotrice M<sup>me</sup> CHIBANI Nacera qui a veillé sur la réalisation de ce travail du début jusqu'à la fin et l'aide qu'elle nous a apporté et pour son encouragement à finir notre travail.*

*Nos vifs remerciements s'adressent à Mr DJIDJELLI Hocine d'avoir bien accepté de présider le jury.*

*Nos vifs remerciements s'adressent également à M<sup>me</sup> BENMERADE Chadia d'avoir bien accepté d'examiner notre travail.*

*Nous exprimons aussi nos remerciements au chef du département Mr KETRANE. R, ainsi qu'à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation et tous les membres du département de génie des procédés.*

*Enfin, à tous ceux qui nous ont aidés pour atteindre notre objectif.*

## *Liste des abréviations*

**CMC** : Céramique Matrix Composites.  
**MMC** : Metal Matrix Composites.  
**IMC** : Intermetallic Matrix Composites.  
**CCC** : Carbon-Carbon Composites  
**PMC** : Polymer Matrix Composites  
**PP** : Polypropylène  
**PE** : Polyéthylène  
**FB** : farine de bois  
**PVC** : polychlorure de vinyle  
**PEHD** : Polyéthylène haute densité  
**PEBD** : Polyéthylène basse densité  
**WPC** : Wood polymer composite  
**ENIP** : entreprise national de l'industrie pétrolière  
**DMA** : analyse mécanique dynamique  
**IRTF** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier  
**PU** : polyuréthane  
**PMMA** : polymathe acrylate de méthyle  
**PS** : polystyrène  
**PET** : polyéthylène téréphtalate  
**PVC** : polychlorure de vinyle  
**PE-g-MA** : PE greffé à l'anhydride maléique  
**TG** : Température de transition vitreuse  
**T<sub>f</sub>** : Température de fusion  
**E** : Module de Young  
 **$\sigma_t$**  : Contrainte (MPa)  
 **$\alpha_d$**  : Coefficient de dilatation thermique ( $K^{-1}$ )  
 **$\nu(-)$**  : Coefficient de poisson (sans unité)  
**M<sub>w</sub>** : Masse moléculaire m nombre  
**UF** : urée-formaldéhyde  
**PF** : phénol-formaldéhyde

# *Liste des figures*

**Figure I.1** : Représentation de la polymérisation du polyéthylène

**Figure I.2** : Morphologie semi-cristalline du PE Cristallines

**Figure I.6** : Diffractogramme de PEBD

**Figure I.7** : Mécanisme de déformation des polymères semi-cristallins lors d'une sollicitation unidirectionnelle

**Figure I.3** : Maille cristalline du PE

**Figure I.4** : Schéma de l'organisation des lamelles cristallines

**Figure I.5** : La formation des cristaux sphérolitiques de polyéthylène à partir de lamelles

**Figure I.8** : Courbe contrainte - déformation d'un polymère semi-cristallin en traction uni axiale

**Figure I.9** : Classification des fibres naturelles et quelques exemples

**Figure I.10** : Structure du bois avec des observations multi-échelles

**Figure I.11** : Représentation schématique d'une fibre de bois

**Figure I.12** : Structure chimique de l'unité précurseur de la lignine

**Figure I.13** : Schémas de principe de composites, selon la forme des fibres employées

**Figure I.14** : Schéma typique d'une extrudeuse

**Figure. I.15** : Schéma d'une presse à compression

**Figure. I.16** : Schéma d'une presse à injection

**Figure. I.17** : Schéma du moule d'une presse à injection

**Figure II.1** : Schématisation de la pénétration d'un solvant à l'intérieur d'un système polymère

**Figure III.1.** Photographie de l'extrudeuse

**Figure III.2.** Presse à compression

**Figure III.3.** Photographie d'échantillons soumis au test d'absorption d'eau

**Figure IV. 1.** Spectres IRTF des composites PEV avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion.

**Figure IV. 2.** Spectres IRTF des composites PE/FB avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion.

**Figure IV. 3.** Spectres IRTF des composites PE/FB/PE-g-MA avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion

**Figure IV.4.** La variation de l'indice de fluidité du PE et du PE/FB au cours des différents cycles d'extrusion

**Figure. IV.5.** indice de fluidité des PEV, PE/FB et PE/PE-g-MA

## *Liste des tableaux*

**Tableau I.1 :** Caractéristiques des résines thermodurcissables les plus communes.

**Tableau 1.2 :** Caractéristiques des thermoplastiques les plus courants

**Tableau I.3 : I. 3 :** Propriétés mécaniques du PEBD.

**Tableau I.4 :** Caractéristiques mécaniques des fibres de verre, de carbone et de polyamide

**Tableau III.1 :** Caractéristiques de PEHD

**Tableau.III.2.** La composition chimique de la fibre de bois

**Tableau III. 3.** Paramètres et consignes du travail sur l'extrudeuse

**Tableau IV.1.** Présente les différentes bandes d'élongation caractéristique du PE avant le recyclage.

**Tableau IV.2.** Les pics observés du composite PE+FB [73].

**Tableau IV.3.** Valeurs de l'indice de fluidité du PE et du PE/FB au cours des différents cycles d'extrusion



# *Sommaire*

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale ..... 01

## *PARTIE THEORIQUE*

### **Chapitre I : Généralités sur les matériaux composites.**

<b>I. Matériaux composites.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1. Les matrices organiques.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.1. Les thermodurcissables.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.2. Les thermoplastiques .....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.3. La matrice polyéthylène .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3.1. Description multi-échelle de l'architecture du polyéthylène.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1.3.2. Propriétés mécaniques du polyéthylène.....</b>	<b>10</b>
<b>I.2. Les fibres de renfort.....</b>	<b>12</b>
<b>I.2.1. Les fibres de renfort usuelles.....</b>	<b>12</b>
<b>I.2.2. Les fibres naturelles.....</b>	<b>13</b>
<b>I.2.3. Composition chimique du bois.....</b>	<b>15</b>
<b>I.2.3.1. La cellulose.....</b>	<b>16</b>
<b>I.2.3.2. Les hémicelluloses (poly-osés).....</b>	<b>17</b>
<b>I.2.3.3. La lignine.....</b>	<b>17</b>
<b>I.3. Les composites bois-polymères .....</b>	<b>17</b>
<b>I.4. Techniques de mise en œuvre.....</b>	<b>20</b>
<b>I.4.1 Extrusion.....</b>	<b>20</b>
<b>I.4.2. Compression.....</b>	<b>21</b>
<b>I.4.3 Injection.....</b>	<b>22</b>

## **Chapitre II : Généralités sur les vieillissements des polymères**

<b>II.1.</b> Introduction.....	25
<b>II.2.</b> Définition .....	25
<b>II.3.</b> Les différents types de vieillissement .....	25
<b>II.3.1.</b> Vieillissement physique.....	25
<b>II.3.1.1.</b> Vieillissement par transfert de masse.....	25
<b>II.3.1.2.</b> Phénomènes de transport.....	26
<b>II.3.1.3.</b> Vieillissement thermique.....	26
<b>II.3.1.4.</b> Vieillissement thermo-oxydant.....	26
<b>II.3.1.5.</b> Vieillissement mécanique.....	26
<b>II.3.2.</b> Vieillissement chimique.....	26
<b>II.3.3.</b> Le vieillissement thermomécanique.....	28
<b>II.3.4.</b> Vieillissement par photo-oxydation.....	30

## **Chapitre III : Matériaux utilisés et techniques expérimentales**

<b>III.1.</b> Matériaux utilisé.....	35
<b>III.1.1.</b> Polyéthylène.....	35
<b>III.1.2.</b> La charge.....	35
<b>III.2.</b> Elaboration des composites PE/FB.....	36
<b>III. 3.</b> Formulation et élaboration des matériaux.....	39
<b>III.3.1.</b> Formulation.....	39
<b>III.3.2.</b> Elaboration des matériaux.....	39
<b>III.3.3.</b> Préparation des films.....	40
<b>III.3.4.</b> Techniques de caractérisation.....	40
<b>III.3.4.1</b> Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	40

<b>III.3.4.2.</b> Absorption d'eau.....	41
<b>III.3.4.3.</b> Indice de fluidité.....	42

## ***PARTIE PRATIQUE***

### **Chapitre IV : Matériel et Méthodes**

<b>IV.1.</b> Caractérisation du composite.....	43
<b>IV.1.1.</b> Analyse spectroscopique (IRTF).....	43
<b>IV.1.2.</b> L'effet de recyclage thermomécanique sur l'évolution de l'indice de fluidité du PE et PE/FB.....	48
<b>IV.1.3.</b> Absorption d'eau dans des composites.....	49

### **Chapitre V : Résultats et discussion**

<b>Conclusion générale.....</b>	51
<b>Références bibliographiques</b>	

# **INTRODUCTION GENERALE**

## *Introduction générale*

Depuis de nombreuses années, on ne peut plus s'imaginer de vivre sans matières plastiques. Pochettes plastiques ou boîtiers d'ordinateur, les matières plastiques nous accompagnent partout sous leurs formes les plus diverses. La recherche et le développement continu dans ce domaine permet de trouver des solutions plus économiques et éco-compatibles. Ce processus est actif par la demande de nouvelles matières émanant de toutes les branches de l'industrie.

Le développement et les changements rapides des produits, des pratiques technologiques et industrielles sont accompagnés par de nouvelles générations de matériaux. Parmi ces matériaux, les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit le moins coûteux possible, soit le plus performant, ou bien les deux à la fois. De plus, dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique (ex : matières recyclées ou biodégradables). L'utilisation du bois, au sens large des matériaux cellulosiques, dans la conception des matériaux composites permet d'associer un matériau résistant, léger, abondant, non abrasif, structuré et à faible coût avec de nombreux matériaux tels que les métaux, les plastiques, les fibres synthétiques et les bétons. Ces associations peuvent prendre diverses formes que ce soit des mélanges, des stratifiés ou autres produits d'ingénierie.

Ces derniers temps il y'a une augmentation très importante dans l'utilisation des matières plastiques, et l'une des préoccupations majeures est la limitation de l'usage de ces ressources et la nécessité de gérer les milliers de tonnes de déchets produits chaque année, qui est présente comme un danger majeur sur l'environnement et la santé des êtres vivants , pour cela le recyclage thermomécanique sera la solution la plus adaptée à cet effet . Plus simple à mettre en œuvre par extrusion ou injection et moins coûteuse, cette méthode permet de réintroduire à nouveau le matériau dans un second cycle de vie. Cependant, pour une polyoléfine telle que le polyéthylène, une succession de cycles de transformation peut engendrer des modifications structurales et des pertes en propriétés mécaniques, d'où la nécessité de bien maîtriser son comportement lors sa transformation et de connaître les limites de recyclage de ce matériau, seul ou en présence de renforts cellulosiques également très sensibles à haute température. Le plastique est l'un des matériaux qui a le privilège d'être recyclé. En comparaison au verre, à l'aluminium et quelques autres matières qui sont recyclables à l'infini, le plastique, lui, perd de sa valeur au cours de sa revalorisation et n'est

de ce fait pas recyclable indéfiniment.

Parmi les objectifs de recyclage

- il économise l'espace dans les centres d'enfouissement des déchets ;
- il baisse les dépenses de traitement des déchets solides municipaux (DSM) ;
- il améliore la qualité de l'environnement en réduisant les quantités des déchets;
- ainsi - il minimise l'utilisation de ressources.

C'est dans ce contexte que rentre notre modeste travail qui a pour objectif l'étude de l'effet de recyclages successifs sur les propriétés physico-chimiques du polyéthylène et son composite renforcé par des fibres de bois.

Notre mémoire est structuré en quatre principales parties :

Le premier chapitre est consacré sur des généralités sur les matériaux composites.

Le deuxième chapitre est consacré sur des généralités sur le vieillissement des polymères.

Le troisième chapitre comporte les matériels utilisés et technique expérimentale.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation ainsi que leurs discussions.

On termine ce travail par une conclusion dans laquelle on illustre les différents résultats obtenus et nous proposons quelques perspectives.

**CHAPITRE I. GENERALITES  
SUR LES MATERIAUX  
COMPOSITES**

## I. Matériaux composites.

Les matériaux composites, appelés communément composites, sont constitués d'au moins deux matériaux immiscibles. Il y a donc une interface qui les sépare et la qualité de cette interface est importante pour les propriétés mécaniques et physiques du composites. Aussi, une solution solide, dans laquelle les phases sont miscibles, n'est pas considérée comme un matériau composite par cette miscibilité. Pour avoir l'appellation matériaux composites, le choix des combinaisons de matériau importe peu. Par contre, les combinaisons moins intéressantes retiennent peu l'attention. La tendance actuelle est surtout de privilégier les matériaux engendrant une synergie lorsque réunis. C'est-à-dire que l'assemblage de matériaux doit produire des propriétés plus intéressantes, afin de satisfaire aux nouvelles exigences de conception, fabrication, résistance, sécurité et confort, que celles de chacun des matériaux pris individuellement (Bourban et al. 2004). [1]

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 [2-5]. 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, qui sont peu dispendieux et occupent une grande part du marché;

- ✓ Les composites à hautes performances, 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. [3]

Les composites peuvent aussi être classés selon la nature de leur matrice, en cinq familles principales : [6]

- ✓ Les composites à matrice céramique CMC (Céramique Matrix Composites),
- ✓ Les composites à matrice métallique MMC (Metal Matrix Composites),
- ✓ Les composites à matrice intermétallique IMC (Intermetallic Matrix Composites),
- ✓ Les composites carbone-carbone CCC (Carbon-Carbon Composites),
- ✓ Les composites à matrice polymère PMC (Polymer Matrix Composites).

Les renforts utilisés en général, sont des fibres telles que les fibres de verre, de carbone ou d'aramide et les fibres naturelles.

### **I.1 Les matrices organiques**

Les matrices jouent un rôle très important au sein des matériaux composites. Elles assurent définitivement la qualité de la cohésion du composite. Une matrice organique est formée par un ou plusieurs polymères. Ces derniers se subdivisent en deux grandes familles, à savoir les thermoplastiques (polypropylène PP, polyéthylène PE, polychlorure de vinyle PVC) et les thermodurcissables (époxy, polyuréthane PU, colles phénoliques). Ces familles se différencient entre elles, outre leurs propriétés chimiques, thermiques et mécaniques, par les méthodes de mise en œuvre ainsi que les propriétés obtenues dans les composites [2].

Après leur mise en œuvre, les thermodurcissables et les thermoplastiques forment un réseau tridimensionnel. Cependant, ils possèdent bel et bien des comportements différents à l'échelle moléculaire. En effet, à l'intérieur de ce réseau, les molécules sont associées entre elles par des réticulations chez les thermodurcissables, tandis que chez les thermoplastiques, elles ne sont pas réticulées ; elles sont donc soit linéaires, ou alors linéaires ramifiées. Ces différences de structure moléculaire font en sorte que les thermodurcissables acquièrent généralement une très haute résistance thermique, cependant, ils se retrouvent nettement moins résistants à l'impact [2]. Les thermodurcissables enveloppent une très grande partie des composites à matrice organique, et ce, grâce à leur faible viscosité (avant réticulation) qui rend plus efficace le recouvrement des fibres. Par contre, une bonne maîtrise de l'étape de réticulation est requise afin de faciliter la mise en œuvre, sachant que cette dernière a lieu lors

de la mise en œuvre. Les thermoplastiques quant à eux, possèdent la capacité d'être remis en forme une fois que la température requise est atteinte [2].

### I.1.1 Les thermodurcissables

Les thermodurcissables représentent en grande partie les résines adhésives. Ils sont très utilisés pour le collage du bois, et comme colles dans les composites à base de fibres cellulosiques [7]. Ces polymères assurent la liaison des fibres entre elles dans les panneaux composites afin d'assurer la cohésion de l'ensemble. Les thermodurcissables les plus utilisés sont l'urée-formaldéhyde (UF), [8] les résines phénoliques (phénol-formaldéhyde PF) et les colles iso cyanates [9,10]. Le Tableau I.1 dresse une liste des exemples de résines thermodurcissables et leurs caractéristiques mécaniques et thermiques.

**Tableau. I. 1:** Caractéristiques des résines thermodurcissables les plus communes. [11]

Résine	$\rho(-)$	E (GPa)	G(MPa)	$\nu(-)$	$\sigma_r(\text{MPa})$	Tmax (°C)	$\alpha_d(10^{-5} \text{ k}^{-1})$
<b>Epoxyde</b>	1,2	4.5	1600	0,4	130	90-200	0,3-1,6
<b>Phénolique</b>	1,3	3	1100	0,4	70	120-200	1-2,3
<b>Uréthane</b>	1,1	0,7-7			30	100	-
<b>Polyester</b>	1,2	4	1400	0,4	80	60-200	0,4-1,6
<b>UF</b>	1,2-1,3	6-10	-	-	40-80	140	0,7-1,1
<b>PF</b>	1,1-1,3	3-4	-	0,36	35-60	80-130	-
<b>PMDI</b>	1,24	-	-	-	-	230	-

Leur mise en œuvre, à haute température ou avec un agent durcisseur, représente un élément clé de la réticulation. En effet, la température, l'humidité et le temps affectent beaucoup la qualité des liaisons créées par réticulation [12-13]. La formation d'un réseau tridimensionnel amorphe et irréversible s'en suit par la réticulation chimique. Il est important aussi de noter que l'humidité doit être prise en compte, bien que les effets de cette dernière diminuent avec l'augmentation de la température.

### I.1.2 Les thermoplastiques

Sous l'action de la chaleur, la fusion du polymère a lieu, et mène progressivement à l'état liquide. Le polymère thermoplastique étant ramolli et les molécules étant excitées, certains mouvements dans les chaînes moléculaires s'ensuivent, sur des distances relativement grandes [3,4]. Par refroidissement, le thermoplastique peut donc être solidifié en épousant la

forme souhaitée. Les thermoplastiques se caractérisent par des propriétés de recyclage très intéressantes car ce processus de ramollissement par effet thermique et de durcissement par refroidissement peut être répété plusieurs fois [3]. Même d'une manière indéfinie, il n'en résulte que très peu de modifications chimiques qui viennent altérer les thermoplastiques. S'il y a lieu, il s'agirait plutôt d'une modification de l'agencement intermoléculaire (volume libre). Cette aptitude à être recyclés distingue les thermoplastiques des thermodurcissables.

Parmi les thermoplastiques les plus importants, on peut citer la famille des polyoléfines (polyéthylènes, polypropylènes), les polystyrènes, les polymères à base de polychlorure de vinyle et les acryliques. Il est à noter aussi que certains polymères cellulosiques ayant fait l'objet de modification chimique, comptent parmi les thermoplastiques comme les acétates de cellulose [3]. Le Tableau 2 donne quelques propriétés de certains thermoplastiques usuels.

**Tableau. I. 2:** Caractéristiques des thermoplastiques les plus courants [14].

Polymère	$T_G(C^\circ)$	$T_F(C^\circ)$	$\nu(-)$	$\sigma_t$ (MPa)	E(GPa)	$\alpha_d$ à $20C^\circ$ ( $10^{-5} k^{-1}$ )
<b>PP</b>	5	165	0,92	30	1,2	9
<b>HDPE</b>	-100	134	0,95	28	1,1	3,4-4
<b>PVC</b>	75-105	160-220	1,39	58	2,9	1,6-7,7
<b>PS</b>	90-100	-	1,05	55	3,2	1,8-2,4
<b>PET</b>	70	255-265	1,30	47	2,6	-
<b>ABS</b>	90-120	-	1,05	50	2,5	-
<b>PMMA</b>	100	-	1,18	72-80	3,3	1,6-2,8

### I.1.3 La matrice polyéthylène

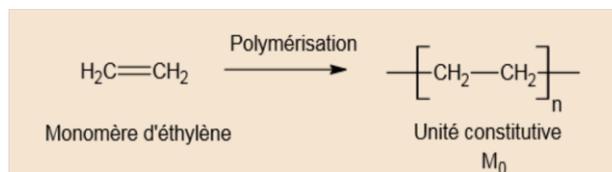
Plusieurs procédés de synthèse du polyéthylène ont été développés au cours de ces dernières décennies ce qui a conduit à la formation d'un large panel de matériaux avec des propriétés spécifiques. Ces procédés agissent sur l'architecture chimique du polyéthylène conditionnant ainsi l'ensemble de ses propriétés physiques et fonctionnelles.

Cette partie débute par un rappel des principaux modes de polymérisation du PE, ensuite, l'architecture de ce polymère est détaillée de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique et enfin ses principales propriétés physiques, thermiques et mécaniques sont présentées.

### I.1.3.1. Description multi-échelle de l'architecture du polyéthylène

#### I.1.3.1.1. Echelle moléculaire

Le polyéthylène est une polyoléfine obtenue par polymérisation de l'éthylène ( $C_2H_4$ )



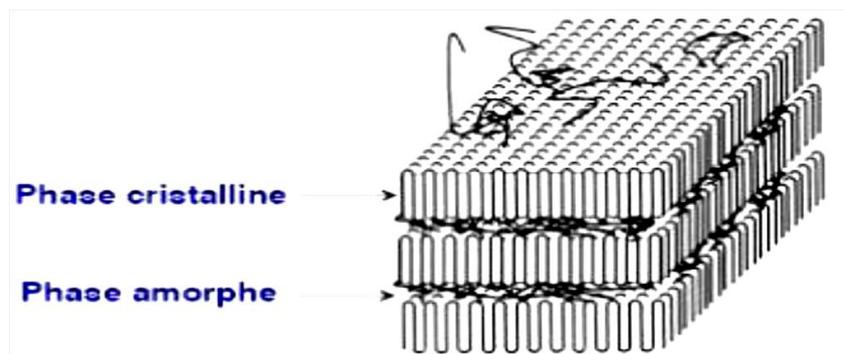
**Figure. I.1.** Représentation de la polymérisation du polyéthylène

L'architecture macromoléculaire du PE dépend de la façon dont il a été polymérisé. Ainsi, le polyéthylène peut être classé conventionnellement selon trois groupes en fonction de sa densité:

- ✓ Le polyéthylène haute densité PEHD est issu de la polymérisation du monomère éthylène selon un procédé à basse pression (<50 bars) de type Ziegler-Natta. Il est constitué de macromolécules de masses moléculaires moyennes en poids ( $M_w$ ) de plusieurs centaines de milliers de g/mol, avec des longueurs des chaînes comprises entre 2000 et 50000 unités monomères.
- ✓ Le polyéthylène basse densité PEBD, est obtenu par polymérisation radicalaire à haute pression (>1000 bars) de l'éthylène conduisant à des chaînes ramifiées. Cette polymérisation consiste à faire réagir de l'éthylène avec divers comonomères (acétate de vinyle, esters acryliques...). Du fait de cette technique, le PEBD possède une architecture macromoléculaire présentant un grand nombre de ramifications d'où un taux de cristallinité plus faible, généralement inférieur à 40%.
- ✓ Le polyéthylène basse densité linéaire est un copolymère contenant des monomères de butène, d'hexène ou d'octène. L'introduction de ces branchements courts sur une chaîne carbonée limite le processus de cristallisation, ce qui abaisse la densité du polyéthylène.

#### I.1.3.1.2. Echelle microstructurale.

Le polyéthylène est un polymère semi-cristallin dont la structure cristalline est constituée par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière, liées entre elles par des liaisons faibles. Ces chaînes repliées sur elles-mêmes forment des segments réguliers qui s'empilent dans un réseau cristallin formant ainsi des cristallites. Les zones amorphes sont intercalées entre les lamelles cristallines (Figure I.2)

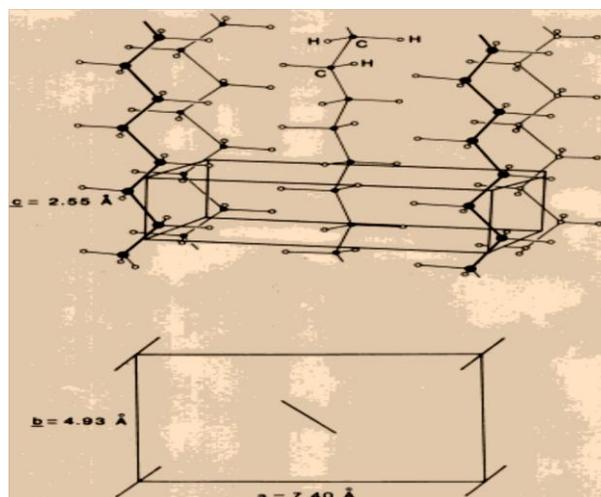


**Figure. I. 2.** Morphologie semi-cristalline du PE

Le caractère semi-cristallin confère au PE une morphologie particulière détaillée ci-dessous.

#### ❖ Structure cristallographique

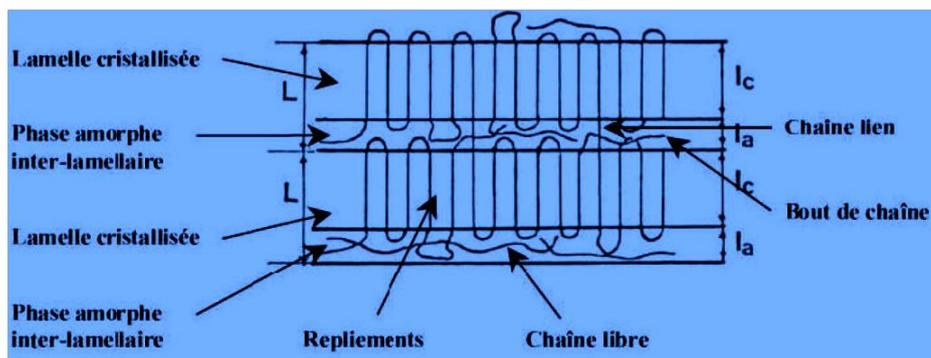
La structure la plus stable du PE est une maille cristalline orthorhombique dans laquelle l'axe de chaîne est parallèle à l'axe  $c$  de la maille correspondant à l'orientation des chaînes macromoléculaires (Figure I.3). Les paramètres correspondant mesurés par Bunn et Daubeny (1954) sont :  $a = 7,4 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,93 \text{ \AA}$  et  $c = 2,53 \text{ \AA}$ .



**Figure. I. 3.** Maille cristalline du PE. [15]

#### ❖ Structure lamellaire

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires s'organisent pour former des lamelles cristallines. Les lamelles sont liées entre elles par des molécules de lien. La phase amorphe est constituée de chaînes désordonnées plus au moins enchevêtrées, de bouts de chaînes, de molécules de lien, et de tout ce qui n'a pas pu cristalliser et qui vient s'intercaler entre les lamelles cristallines (additifs, impuretés, etc. ...) [16]. Une représentation schématique de l'arrangement lamellaire est donnée par la Figure I.4.

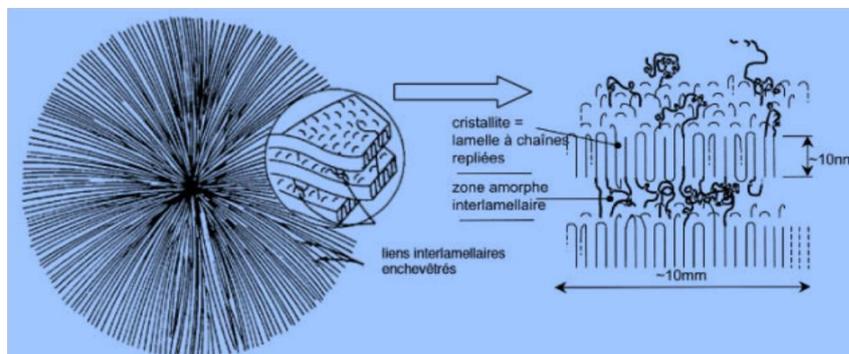


**Figure. I. 4.** Schéma de l'organisation des lamelles cristallines [16].

L'épaisseur des cristallites  $L_c$  peut être obtenue par diffusion des rayons X et par calorimétrie différentielle à balayage. Elle est influencée par les conditions de cristallisation. Selon Wunderlich (1973) et Schultz (1984), la cristallisation se fait en deux étapes: une phase de germination et une phase de croissance. Dans le cas du PE, l'épaisseur de la phase cristalline ( $L_c$ ) est située entre 14 et 16 nm [17, 18, 19, 20].

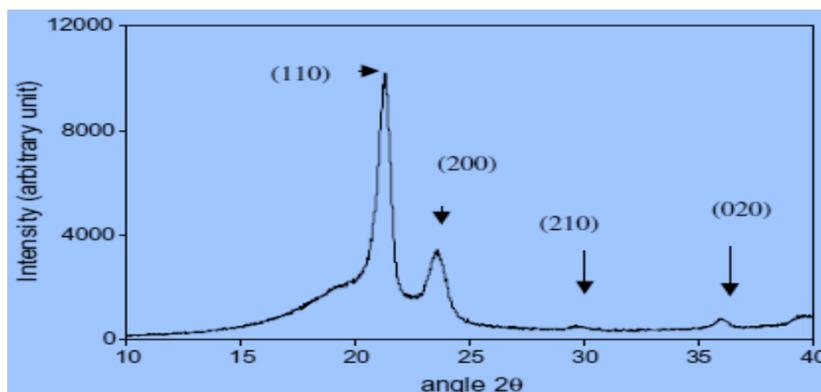
#### ❖ Superstructure sphérolitique

Au cours de leur étape de croissance, les lamelles s'organisent entre elles pour former des sphérolites (Figure I.5). Un sphérolite est un arrangement poly-cristallin constitué d'un ensemble de cristallites radiales qui croissent à partir d'un centre pour occuper l'ensemble de l'espace disponible.



**Figure. I. 5.** La formation des cristaux sphérolitiques de polyéthylène à partir de lamelles cristallines [16].

Almanza et al. (2005)[21] ont étudié la structure lamellaire de polyéthylène basse densité par diffraction des rayons X aux grands angles WAXS. Le profil du diffractogramme obtenu sur des plaques de PEBD montre les pics associés à la structure orthorhombique du PE (Figure I.6). D'après les auteurs, les plans (110) et (200) correspondent à la forme orthorhombique cristalline du PE.



**Figure. I. 6.** Diffractogramme de PEBD [21].

Ces caractéristiques microstructurales ont un impact sur les propriétés mécaniques du PE. A température ambiante, le PE est au-dessus de sa température de transition vitreuse. La cristallinité et la fusion sont deux phénomènes thermiques largement étudiés pour le PE.

Les propriétés mécaniques sont dépendantes du taux de cristallinité et de la masse moléculaire moyenne. Ainsi, une augmentation du taux de cristallinité provoque une augmentation de la rigidité en termes de module d'Young mais entraîne aussi une diminution de la ductilité et de la résistance à l'impact.

### I.1.3.2. Propriétés mécaniques du polyéthylène

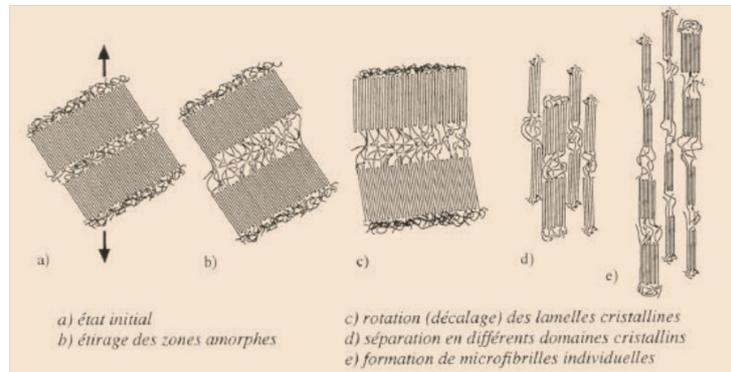
Le Tableau I.3 présente quelques propriétés mécaniques en traction uni axiale de polyéthylène basse densité. De nombreuses études ont été réalisées sur les caractéristiques en traction uni axiale du PE [22]. D'une manière générale, le polyéthylène subit une importante déformation plastique avant rupture, celle-ci est liée à la présence d'une phase amorphe caoutchouteuse.

**Tableau. I. 3.** Propriétés mécaniques du PEBD.

Propriétés mécanique du PEBD	
Contrainte au seuil d'écoulement- Traction- (MPa)	7-10
Module d'élasticité en traction (MPa)	190-280
Résistance à la rupture (MPa)	8-15
Allongement à la rupture%	150-1000

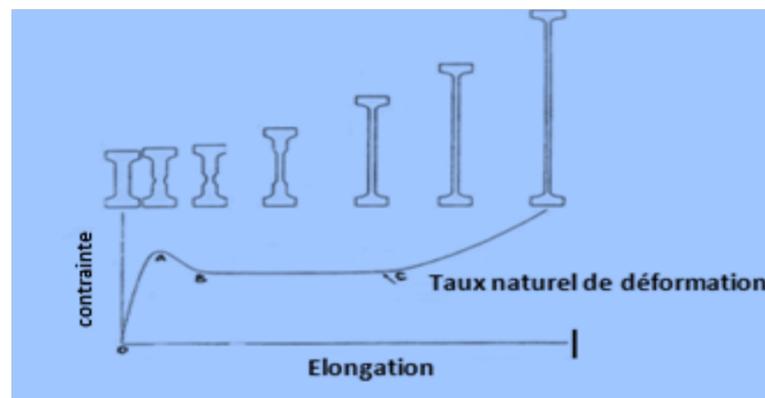
La Figure I.7 montre le mécanisme de déformation des thermoplastiques semi-cristallins. Selon Oudet (1994) [23], la déformation est principalement conditionnée par les chaînes amorphes qui se réorientent et s'étirent selon la direction de chargement, ceci correspond à l'étape (b). Lorsque la contrainte augmente, une rotation des lamelles cristallines est initiée selon l'axe de sollicitation (c) puis intervient la séparation des différents domaines cristallins

en structures lamellaires individuelles appelées micro fibrilles (d). Ces mécanismes s'accompagnent d'une réorganisation de la distribution des micros fibrilles (e).



**Figure. I. 7.** Mécanisme de déformation des polymères semi-cristallins lors d'une sollicitation unidirectionnelle [23].

A l'échelle macroscopique, la déformation des thermoplastiques semi-cristallins lors des tests de traction uni axiale est non homogène comme représentée sur la courbe contrainte élongation (Figure I.8) [22].



**Figure. I. 8.** Courbe contrainte - déformation d'un polymère semi-cristallin en traction uni axiale [22].

Au cours de l'essai de traction, différents types de déformation apparaissent :

- ✓ D'abord, une déformation élastique réversible du matériau jusqu'au point A; cette déformation est liée à la phase amorphe dont le module est beaucoup plus faible que celui de la phase cristalline.
- ✓ Le point A indique le début de la striction dont le mécanisme a été largement étudié à l'échelle moléculaire par différents auteurs. L'idée proposée par Peterlin (1971) [24] est la notion la plus largement admise. Elle suggère que :

- La déformation initiale de la structure sphérolitique fait intervenir certains processus principalement des glissements interlamellaires, la rotation de lamelles empilées induisant un changement dans l'orientation des plans de glissements cristallins.
- La déformation plastique est la transformation de la structure sphérolitique orientée en une structure fibrillaire, elle est le résultat de glissement lamellaire et est initiée dans la zone de concentration des défauts (dislocations, frontières inter cristallines dans le cristal..).
- De B à C, la striction se propage jusqu'à un taux de déformation au-delà duquel la déformation redevient homogène du fait de l'orientation des chaînes induisant un durcissement structural. [24, 22].

En général, la rupture des polymères se fait par fissuration ou cisaillement. Le premier mécanisme conduit à une rupture fragile, où la rupture est associée à une propagation de la fissure issue d'un défaut du matériau. Le second mécanisme abouti à une rupture ductile due à un écoulement plastique dont le temps est déterminé par le taux de fluage.

Ainsi, il apparaît que les caractéristiques chimiques et microstructurales comme les masses moléculaires en poids et le taux de cristallinité influencent directement le comportement mécanique en traction. Le prochain paragraphe portera sur les principales propriétés des fibres de lin susceptibles d'avoir un impact sur les propriétés et performances du composite final.

## **I.2. Les fibres de renfort.**

### **I.2.1. Les fibres de renfort usuelles.**

Il existe une multitude de types de fibres employées pour renforcer une matrice polymère. Cependant, les fibres les plus utilisées sont les fibres de verre, les fibres de carbone et les fibres de polyamide aromatique (Kevlar). Il existe d'autres fibres qui sont également commercialisées, mais elles restent peu fréquentes en raison de la complexité de leur mise en œuvre et de leur coût. On peut citer les fibres de bore, de carbure de silicium, d'alumine, de silice, de zircone,...etc [5].

**Tableau. I.4 :** Caractéristiques mécaniques des fibres de verre, de carbone et de polyamide [4].

Fibre	Module de flexion E (GPa)	Résistance mécanique Rm (GPa)
Verre	70	3,6
<b>Carbone :</b>		
-haut module	500	2,3
-haute résistance	230	4
<b>Polyamide aromatique</b>	131	2,8

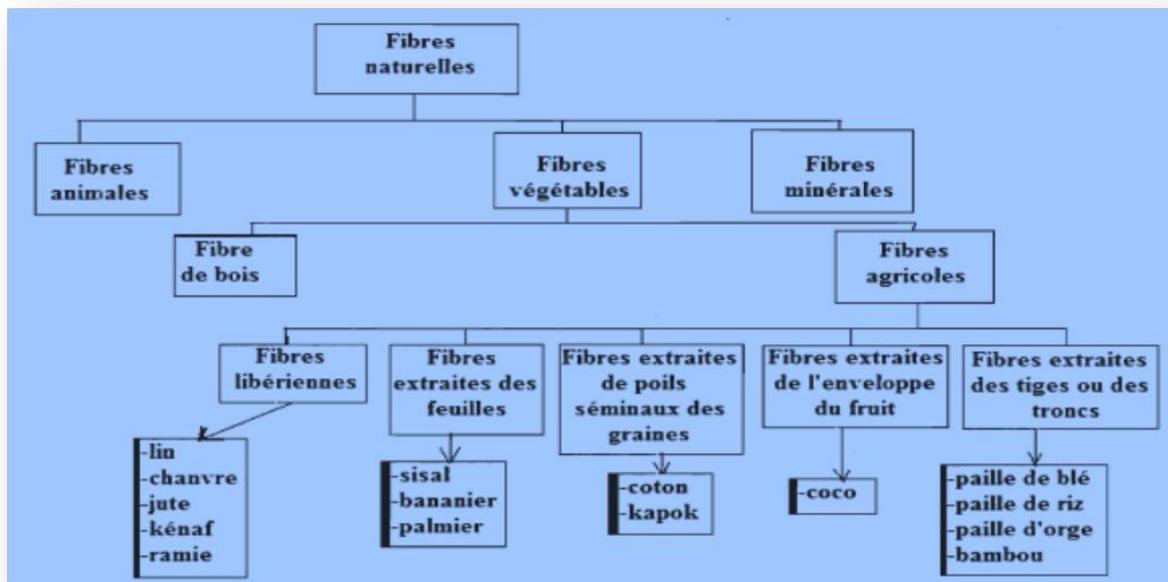
### I.2.2 Les fibres naturelles

Aujourd'hui, la transition vers une économie durable et plus respectueuse de l'environnement s'effectue tout d'abord par un changement dans les cultures des plantes, la consommation alimentaire, la production d'énergie, la quête de ressources renouvelables, ainsi que l'incitation aux cultures non vivrières, afin de réduire la production pétrochimique et l'émission des gaz à effet de serre. C'est dans cette perspective que l'intérêt pour les fibres Lignon-cellulosiques provenant de tissus végétaux s'est accru, tenant compte du fait qu'elles constituent des ressources renouvelables. Ces dernières se voient ainsi très prometteuses pour la transition vers une économie durable.

Le secteur textile est l'un des premiers qui s'est intéressé au marché des plantes textiles comme le coton, l'abaca, la fibre de coco, le jute et le sisal. Cependant, l'introduction des fibres synthétiques a dominé le marché, et les fibres naturelles ont subi une déclinaison sur ce marché. Toutefois, grâce à l'aspect écologique que présentent les fibres naturelles, de nombreux autres marchés ont fait apparition tels que les matériaux composites renforcés par des fibres naturelles pour l'industrie automobile, la construction, les géotextiles biodégradables et bien d'autres [5]. Une fibre est une matière très performante. Au fait, les modules d'élasticité et la résistance à la rupture d'une fibre extraite d'un matériau donné sont beaucoup plus significatifs que ceux du matériau brut. Il en résulte que l'assemblage des fibres engendre de meilleures propriétés que le même volume du matériau sous sa forme massive [25].

Les fibres naturelles peuvent être classées selon leur origine. Il est donc possible de distinguer trois grandes familles [26] :

- ✓ 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.



**Figure. I. 9:** Classification des fibres naturelles et quelques exemples [27].

Les fibres naturelles, surtout les fibres végétales, sont très utilisées car elles sont très disponibles. Leur utilisation valorise donc les ressources locales d'un pays donné, tout en respectant l'environnement.

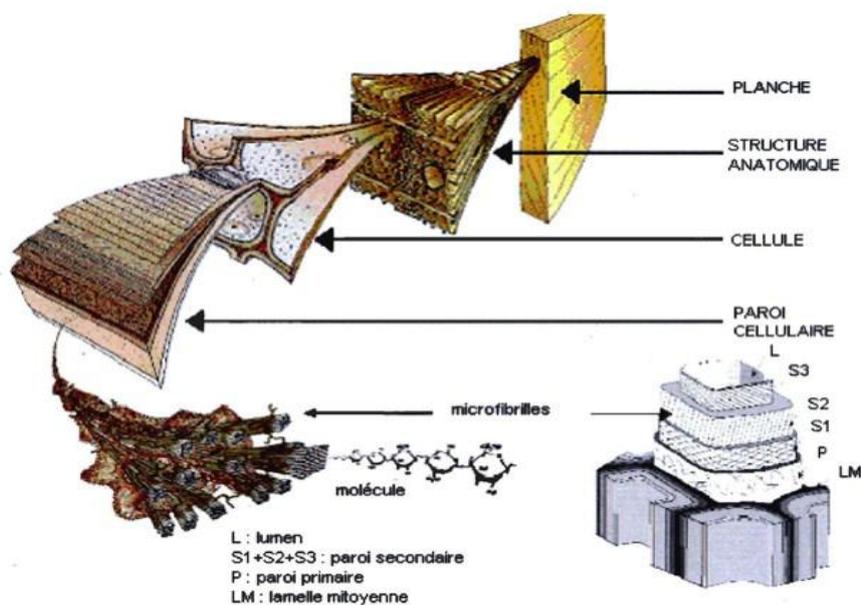
Les performances varient d'une fibre à une autre et il convient donc de noter que chaque type de fibres, dans ce cas les fibres végétales ou cellulosiques, possède des caractéristiques très variables, dues au caractère naturel [3].

Les fibres animales présentent elles aussi des propriétés intéressantes. En effet, les soies animales se caractérisent par un allongement à la rupture très important. Cette propriété explique le grand intérêt qui leur est porté, à savoir une absorption d'énergie mécanique exceptionnelle, comparée à celle des fibres synthétiques et des fibres naturelles [26].

Les fibres naturelles se composent principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Elles contiennent aussi des quantités faibles en protéines, extractibles et quelques

composés inorganiques. Il existe différentes classifications de ces fibres. Les fibres dures, tel que le bois, forment un groupe à part entière qui représente environ 90% de la production mondiale.

La proportion de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine varie d'une espèce à une autre. À l'intérieur de chaque fibre, la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant la cellulose, qui est une structure très rigide. La cellulose possède une structure en majeure partie cristalline, contrairement aux autres composantes des fibres qui présentent une structure amorphe. La cellulose cristalline se caractérise ainsi par un module d'élasticité très élevé, soit environ 136 GPa à comparer au 75 GPa de la fibre de verre. Cette rigidité émane d'un agencement supramoléculaire hélicoïdal très ordonné de la structure cristalline. Lors d'une elongation des fibres, cette structure particulière engendre un couplage torsion/traction qui peut avoir des incidences sur l'interface, sur la déformation ou sur les mécanismes de rupture d'un composite [28]. La Figure I.10 illustre la structure du bois.



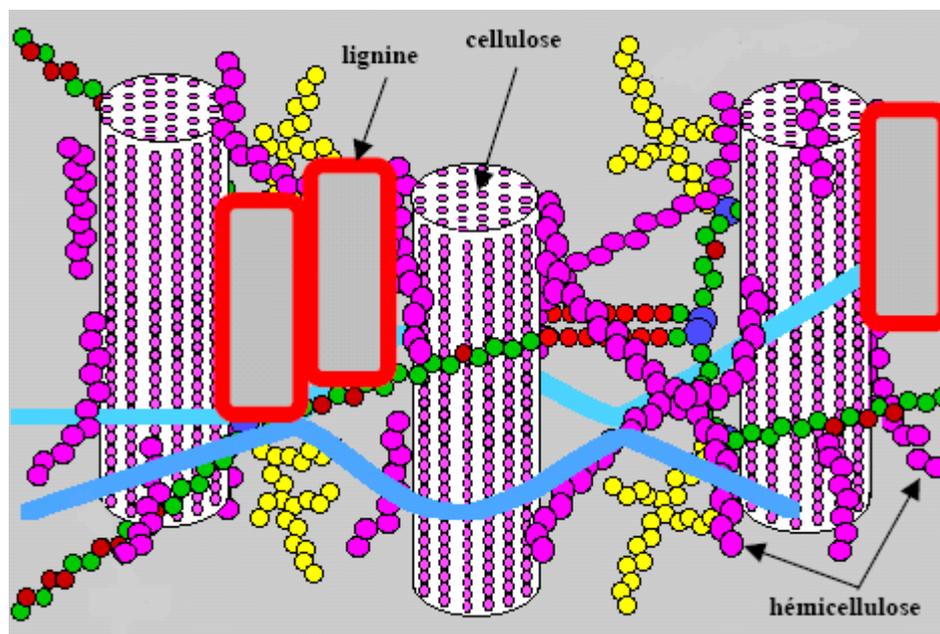
**Figure. I. 10:** Structure du bois avec des observations multi-échelles [28].

### I. 2. 3. Composition chimique du bois

Le bois, matière organique, est composé de trois polymères principaux que sont la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. Ces constituants se trouvent étroitement emmêlés dans les parois cellulaires. (La figure I.11) représente les interactions entre les différents constituants chimiques dans une fibre du bois [29]. La cellulose est concentrée à l'intérieur de

la fibre tandis que la lignine et les hémicelluloses constituent les parois extérieures. La jonction inter-fibre est assurée principalement par la lignine.

A ces trois principaux constituants viennent s'ajouter des substances de faible poids moléculaire, les extractibles et les cendres, qui sont généralement plus spécifiques de certaines espèces du bois.



**Figure. I. 11.** Représentation schématique d'une fibre de bois [30].

L'analyse chimique permet de différencier le bois de résineux, qui est plus riche en lignine, du bois de feuillus, possédant plus de carbohydrates et de composés extractibles. En moyenne, la proportion des macromolécules contenues dans la paroi cellulaire représente 95 % du matériau bois ; 40 à 50 % pour la cellulose, 15 à 30 % pour la lignine et 10 à 30 % pour les hémicelluloses [31].

### I. 2. 3. 1. La cellulose

La cellulose est un bio polymère linéaire de très haut degré de polymérisation supérieur à 1500. Elle est constituée d'unités anhydroglucopyranose reliées par des liaisons  $\beta$  (1-4) glucosidiques. L'unité répétitive de la cellulose est le cellobiose. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement élucidée. Les macromolécules de la cellulose sont assemblées en micro fibrilles dont l'enchevêtrement constitue la fibre. La chaîne de

Cellulose n'est pas plane et elle offre des possibilités de liaisons d'une part, intra-chaînes entre maillons successifs et d'autre part, inter-chaînes tout au long du bio polymère. Elle se trouve dans les proportions de 40 à 42 % chez les résineux et de 35 à 40 % chez les feuillus.

### I. 2. 3. 2. Les hémicelluloses (poly-osés)

Les hémicelluloses sont des polysaccharides originellement reconnus comme intermédiaires dans la biosynthèse de la cellulose [31]. Elles diffèrent de la cellulose par des unités différentes d'oses (pentoses, hexoses), des acides uroniques, des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et par des ramifications sur la chaîne principale. Il existe une grande variété d'hémicelluloses comme les xylanes, les glucomannanes mais la classe la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes. Ils sont constitués d'une chaîne de glucose (bêta 1-4) et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fructose. Les hémicelluloses représentent 20 à 25 % chez les résineux et 30 à 35 % chez les feuillus.

### I. 2. 3. 3. La lignine

La lignine est un polymère tridimensionnel, aromatique, structuré à partir de 3 unités : Parahydroxyphényle, guai acyle et syringyle (figure I.12). C'est la fraction non saccharidique la plus abondante et la plus importante après la cellulose. Elle accroît les propriétés de résistance mécanique du bois. La lignine a originellement dans le bois une couleur blanche. Une fois extraite, sa couleur devient jaune pale allant jusqu'au brun foncé. Elle constitue entre 26 et 32 % de la masse sèche des bois résineux et entre 20 et 25 % de la masse sèche des bois feuillus. [31].Figure I.12.

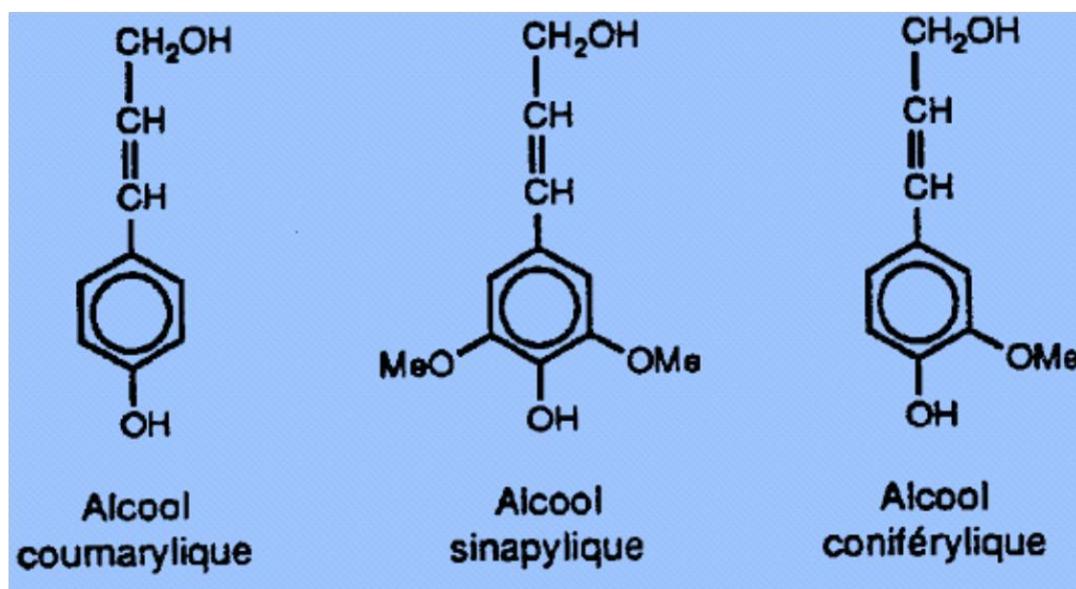
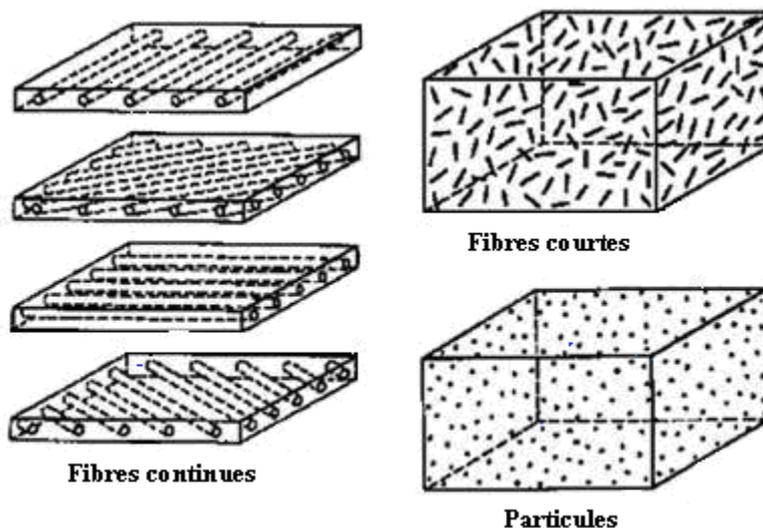


Figure. I. 12. Structure chimique de l'unité précurseur de la lignine

### I.3. Les composites bois-polymères

Les composites bois-polymère, ou encore bois-plastique, notés WPC (Wood Polymer Composites), résultent d'un mélange de fibres de bois et d'un ou plusieurs polymères thermoplastiques (voir Figure I.13). Ils possèdent ainsi certaines caractéristiques tirées de ces

deux ressources à savoir, l'apparence du bois et la performance du plastique en milieu humide. Ils sont souvent fabriqués à partir de matières recyclées, offrant ainsi la valorisation des résidus du bois et des plastiques de post-consommation.



**Figure. I. 13:** Schémas de principe de composites, selon la forme des fibres employées [3]

Un matériau composite renforcé de fibres naturelles se distingue, par rapport à un autre renforcé de fibres synthétiques ou autre, par un faible coût, une absence de toxicité, une faible densité, une absence d'abrasion sur les équipements et bien d'autres avantages du point de vue du développement durable [3].

De nos jours, l'actualité affirme que les réserves de pétrole sont en diminution progressive et des augmentations du prix du pétrole sont à prévoir. Heureusement, l'industrie du bois (scierie, atelier de meuble, etc.) et celle des pâtes et papiers produisent souvent des rejets sous forme de fibres ou de poudre de bois ou de retailles de papier qui peuvent servir comme renforts dans certains composites. D'un point de vue économique, l'incorporation de fibres de bois est un choix judicieux, ces dernières étant moins chères et plus disponibles que les fibres synthétiques. D'autant plus qu'elles sont moins abrasives pour les équipements de mise en œuvre des composites et elles offrent par la même occasion l'amélioration de certaines propriétés mécaniques des polymères [32].

Historiquement, depuis plusieurs décennies déjà, plusieurs industries se sont intéressées aux matériaux composites bois-plastique. L'industrie automobile est l'une des premières qui a porté un grand intérêt aux composites bois-plastique et ce grâce à ce qu'ils offrent en terme d'avantages : réduction de poids et de coût, des propriétés mécaniques et acoustiques améliorées et un caractère recyclable [33,34]. Même de nos jours, ces composites

sont encore utilisés pour la production des pièces intérieures non-structurales des automobiles et leur développement attire l'attention de beaucoup de chercheurs dans divers domaines, au Québec et à l'échelle internationale.

L'utilisation des composites bois-plastique dans l'industrie automobile et dans plusieurs applications dans les matériaux de construction s'étend sur une large gamme, où la densité relativement faible des renforts naturels est un point majeur. <sup>[13]</sup> Comme la légèreté des pièces attire beaucoup d'intérêt, le moussage des composites et les structures novatrices (conception et design) sont d'excellentes alternatives à ce sujet. C'est à ces fins que plusieurs entreprises entrent en production des WPC et les composites à base de fibres naturelles, et leur nombre se multiplie avec le temps [35]. Cependant, l'utilisation de ces matériaux se concentre surtout pour des applications intérieures non-structurales à cause de leur résistance limitée à l'impact et à l'humidité. On peut citer parmi ces applications les meubles, armoires, rampes, portes, stores, fenêtres... etc [36]. Néanmoins, certaines résines polymères possèdent un caractère fortement hydrophobe (polyoléfinés) et assurent donc la protection des fibres de l'eau. Ces composites sont alors utilisés pour usage extérieur aussi, tel que dans les ameublements de patio, mobiliers de jardin, planchers, bancs, tables de pique-nique, etc.

Le remplacement des fibres synthétiques par les fibres naturelles doit vraiment être pris au sérieux, car la plupart des fibres synthétiques ne répondent pas aux besoins environnementaux, en termes de recyclage et de développement durable [37]. Les fibres naturelles, surtout dans le secteur du transport, offrent un poids très avantageux. En effet, cette diminution de poids participe à la lutte contre le réchauffement planétaire et par sa légèreté, [35] les pièces automobiles à base de fibres naturelles réduisent le poids des véhicules, entraînant de la sorte une diminution de la consommation de carburant durant le transport.

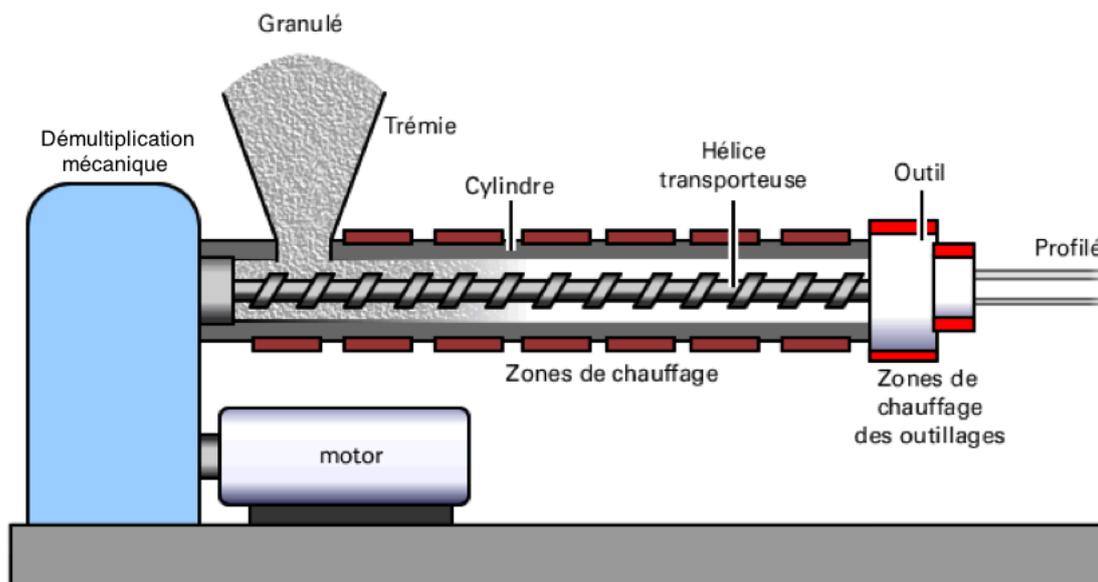
La longueur des fibres de renforts est très importante dans les caractéristiques offertes. En effet, plus la fibre est courte, plus la résistance diminue. Cependant, certaines fibres ne sont pas disponibles sous forme continue; c'est le cas des fibres de bois. Par contre, l'emploi de fibres de bois est très intéressant car il permet d'utiliser les résidus industriels des firmes de transformation du bois (résidus de sciage par exemple). Le fait que ces fibres se trouvent sous forme raccourcie porte un grand avantage dans la mise en œuvre des WPC. En effet, les fibres de bois sont plus faciles à mettre en œuvre que les fibres longues ou tissées, car elles se répartissent de façon isotrope au cours de la mise en œuvre, alors que pour les fibres longues, des procédés spéciaux sont requis pour réaliser une orientation souhaitée.

Dans les composites à base de fibres de bois, un effort de traction est transféré aux fibres par un mécanisme de cisaillement entre les fibres et la matrice. Ainsi, quand la charge en traction est appliquée, la matrice polymère (moins rigide) tente à se déformer alors que les fibres de bois résistent mieux. La différence de déformation longitudinale entre les deux phases entraîne une distribution de contrainte de cisaillement le long des interfaces fibre matrice. Cette distribution dépend de la qualité de l'adhésion entre ces dernières [32].

#### I.4. Techniques de mise en œuvre

##### I.4.1 Extrusion

Une extrudeuse est constituée principalement d'une vis d'Archimède (hélice transporteuse) tournant en continu à l'intérieur d'un fourreau chauffé (Figure I.14) et servant à faire des profilés. On peut aussi retrouver des modèles bi-vis. Dans ce cas, les vis peuvent être corotatives ou contrarotatives, intercalées ou pas. Le système se divise habituellement en trois zones, indépendamment de la géométrie: alimentation, compression et pompage. La zone d'alimentation a un grand entrefer et permet la plastification du polymère. Comme l'indique son nom, la zone de compression comprime le polymère fondu en réduisant l'entrefer et/ou le pas de la vis. Cette étape assure un dégazage adéquat du fondu. Enfin, le polymère est homogénéisé dans la zone de pompage. La filière (outil) représente la sortie de l'extrudeuse, et c'est elle qui donne la forme finale à l'extrudé à l'aide du profilé [38].



**Figure. I. 14:** Schéma typique d'une extrudeuse [39].

Selon Kasliwal et Jones, [40] un compoundage préliminaire adéquat doit être à la fois dispersif et distributif: un mélange dispersif sépare les agglomérations, tandis qu'un mélange

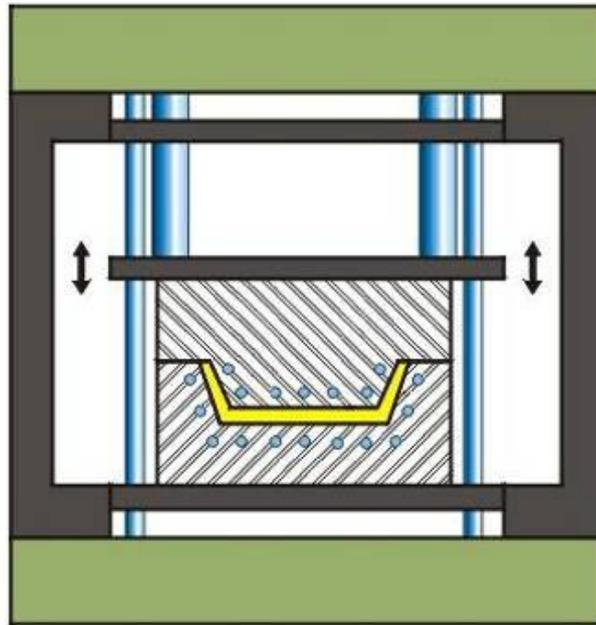
distributif homogénéise la matrice. C'est dans ce but qu'un dédoublement de la vis est nécessaire pour l'extrusion des composites; une seconde trémie d'alimentation se retrouve dans la seconde zone d'alimentation de la vis. Ceci permettrait aux fibres ajoutées à un polymère d'avoir le temps nécessaire de s'immiscer au fondu, en minimisant les contraintes mécaniques. Pour le cas des fibres de bois, la température doit être choisie de façon à minimiser la dégradation thermique, tout en assurant une bonne fluidité du composé.

L'extrusion de mousses composites est également possible. L'ajout de l'agent gonflant a lieu dans la seconde trémie. L'inclusion dans la première trémie entrainera un moussage précoce dans la seconde zone d'alimentation à cause de la chute de pression associée à l'accroissement de l'entrefer. Évidemment, le profil de température et la vitesse de rotation doivent être optimisés en fonction de la filière et des caractéristiques du profilé recherché.

#### **I.4.2. Compression**

La mise en œuvre des composites à matrice polyester est réalisée au moyen d'une presse chauffante SATIM. L'appareil est constitué de deux plateaux chauffants de forme carrée de 400 mm de côté. Chacun des plateaux est asservi en température par un programme indépendant. Ainsi la température peut être réglée de manière différente sur les faces supérieure et inférieure des matériaux mis en œuvre. Le plateau supérieur est totalement fixe, alors que le plateau inférieur est monté sur un vérin vertical. Il peut être asservi en pression, le réglage s'effectuant en Newton. La presse peut être utilisée en mode manuel ou automatique. La plage de température est réglable entre l'ambiante et 500°C.

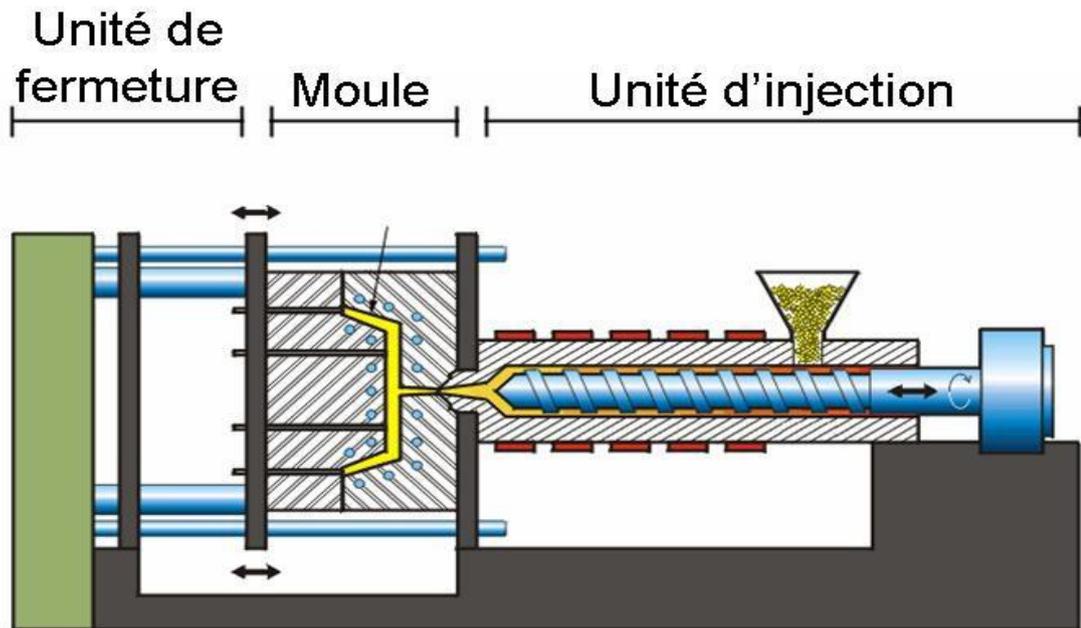
L'effort exercé par le plateau inférieur peut varier entre 5 kN et 120 kN. En mode automatique, il est possible de programmer des rampes et plateaux pour la température et la pression (plateau inférieur uniquement). Deux types de refroidissements sont possibles : à l'air ou à l'eau, le refroidissement à l'eau étant plus efficace.



**Figure. I. 15:** Schéma d'une presse à compression [38].

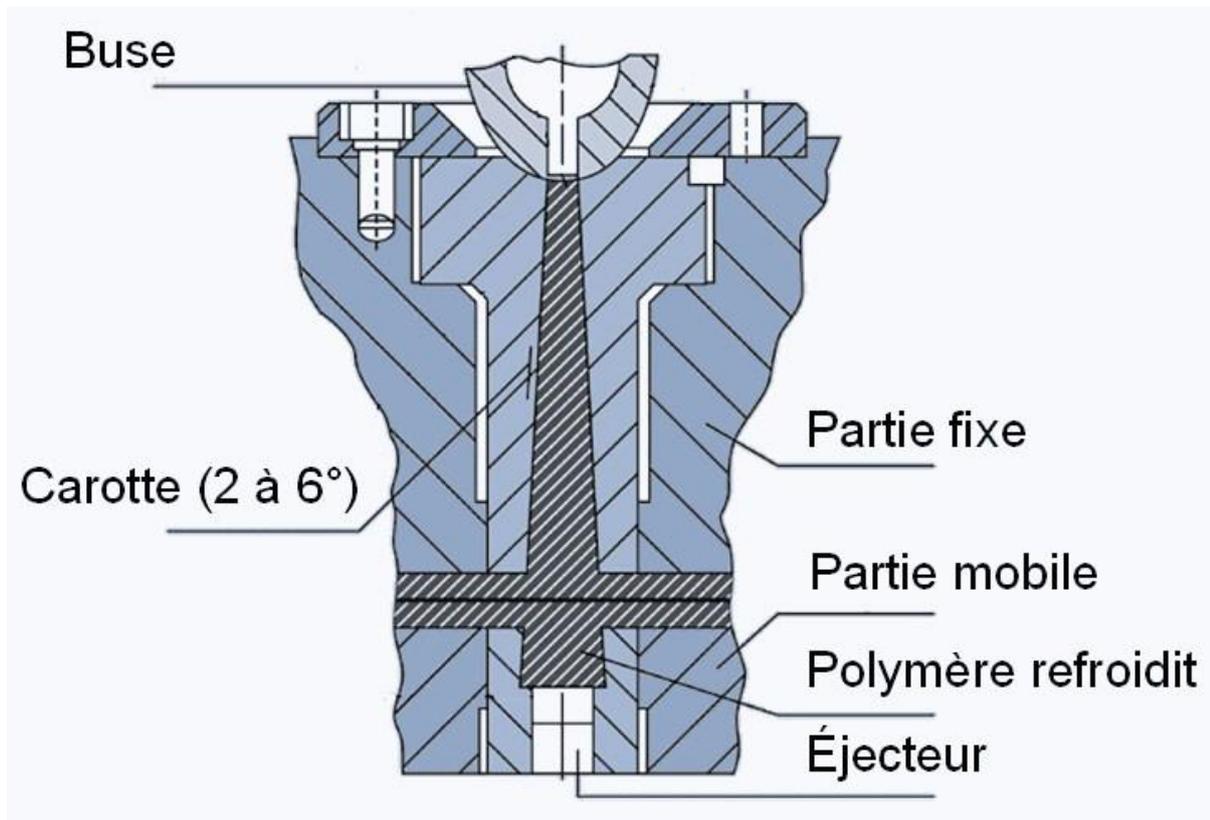
### I.4.3 Injection

L'injection est un procédé semi-continu dans lequel un polymère fondu est injecté dans un moule tempéré, retenu sous pression et retiré lorsque le moule est refroidi et le polymère est solidifié. En fait, une presse à injection peut être représentée comme un hybride entre une extrudeuse et une presse à compression (Figure. I.16). Comme l'extrusion, le mélange est introduit dans une trémie et plastifié par une vis d'accumulation. La différence avec l'extrudeuse réside dans le fait que la vis de la presse recule à mesure que s'effectue la plastification; le polymère fondu et homogénéisé lors de la plastification s'entasse à l'avant de la vis dans la zone d'accumulation. Une fois que la quantité prédéterminée de polymère a été plastifiée, la vis agit comme un piston et injecte le mélange à haute pression vers le moule tempéré.



**Figure. I. 16:** Schéma d'une presse à injection [38].

Avant d'atteindre les cavités, le mélange fondu traverse d'abord la carotte, les canaux d'alimentation et enfin les seuils des cavités. La carotte est formée d'un canal d'alimentation faisant le lien entre la buse de l'unité d'injection et les canaux proprement dits (Figure. I. 17). Elle est perpendiculaire au plan d'ouverture du moule et est usinée avec un certain angle afin de permettre l'éjection. Le prolongement de la carotte dans la partie mobile assure l'emprisonnement du polymère refroidi. Les canaux d'alimentation, qui sont usinés dans le plan d'ouverture du moule, distribuent le fondu aux cavités et assurent une distribution dans le remplissage équilibrée. L'extrémité étroite du canal le rattachant à la cavité est dite seuil. Ce dernier facilite le détachement de la pièce et permet de bâtir un front d'écoulement. Sans une telle précaution, le polymère pourrait adopter une forme serpentine qui affecte les propriétés de la pièce. La pression d'injection est maintenue pendant un certain temps après le remplissage afin d'assurer une forme adéquate comme désirée. L'éjection de la pièce a lieu lorsqu'elle a été suffisamment refroidie.



**Figure. I. 17:** Schéma du moule d'une presse à injection [38].

**CHAPITRE II.**  
**GENERALITES SUR LE**  
**VIEILLISSEMENT DES**  
**POLYMERES**



## II.1. Introduction.

Le vieillissement constitue un obstacle important à l'utilisation des matériaux polymères, mais il n'y a pas un vieillissement des polymères mais des vieillissements, ceux-ci peuvent avoir une origine physique ou chimique et les différents mécanismes sont souvent liés ou induits les uns par les autres. Donc la conception d'un produit en matériau polymère doit prendre en compte les effets du vieillissement de la matière sur les fonctions premières.

## II.2. Définition.

Le vieillissement est défini comme une évolution lente et irréversible (dans les conditions d'utilisation) d'une ou plusieurs propriétés du matériau, résultant des modifications de sa structure, de sa morphologie ou de sa composition [41].

La durée de vie d'un matériau est définie par le temps pendant lequel ce matériau, ou plus précisément une de ses propriétés va conserver sa fonctionnalité dans des conditions bien définies, sans nécessiter de réparations importantes des dommages [42].

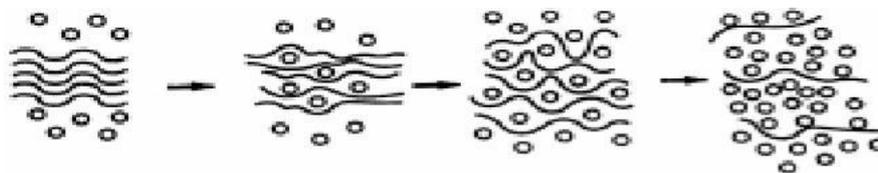
## II.3. Les différents types de vieillissement.

### II.3.1. Vieillissement physique.

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface.[43]

#### II.3.1.1. Vieillissement par transfert de masse.

La figure I.18 schématise la pénétration d'un solvant dans un système polymère lors de la diffusion du solvant entre les molécules du solvant et les macromolécules en détruisant des liaisons intermoléculaires.



**Figure II.1:** Schématisation de la pénétration d'un solvant à l'intérieur d'un système polymère.

### II.3.1.2. Phénomènes de transport

Les phénomènes de transfert de masse font essentiellement appel aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification.

### II.3.1.3. Vieillissement thermique

La température est l'un des facteurs déterminant de la dégradation, plus l'énergie thermique apportée est élevée plus une déstabilisation se produit au sein du polymère [44].

### II.3.1.4. Vieillissement thermo-oxydant

C'est l'effet d'un couplage entre la température et l'oxygène. Le phénomène d'oxydation dépend fortement de la température à laquelle se produit l'oxydation en comparaison avec les températures de transitions vitreuses [45, 46].

### II.3.1.5. Vieillissement mécanique

Un apport d'énergie d'origine mécanique peut affecter le système, plus exactement ; une destruction chimique apparaît sous une contrainte mécanique. Il est très difficile de cerner cette dégradation car des contraintes existent toujours comme lors de l'extrusion du polymère ou ce sont des causes mal définies.[47]

## II.3.2. Vieillissement chimique

C'est une évolution de la structure chimique du polymère sous l'influence de l'environnement.

Les praticiens classifient généralement les processus de vieillissement chimique en fonction de ce qu'ils supposent être la cause majeure de dégradation : la concentration en oxygène, en eau, l'intensité lumineuse et le débit de dose des radiations ionisantes etc. la température et le temps ne sont jamais des causes de vieillissement. En l'absence d'autres facteurs influents, c'est l'instabilité propre du matériau qui cause l'évolution, la température ne faisant qu'accélérer les cinétiques. Cette classification peut se révéler ambiguë, mais classifier des processus en fonction des principaux mécanismes réactionnels (par exemple réaction d'oxydation, réaction d'hydrolyse, etc.) ou des conséquences de ces réactions à l'échelle macromoléculaire par (par exemples réactions de coupure, de soudure, de modification des groupements latéraux) peut faciliter la compréhension [48].

- ❖ **Le vieillissement thermochimique** : nous appellerons par convention vieillissement thermochimique tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe : la température [49].

➤ **Les effets potentiels de la dégradation thermique sont :**

- ✓ l'oxydation surfacique : ce phénomène de thermo-oxydation s'accompagne généralement d'un changement de couleur en surface du polymère. Il s'explique par la
- ✓ diffusion de l'oxygène de l'air au sein du polymère suivi par des réactions d'oxydation qui conduisant à la formation d'une couche oxydée en surface [49].
- ✓ Scission de chaîne et réticulation : quatre familles de processus peuvent avoir lieu lors du vieillissement thermique sous atmosphère inerte, à savoir les coupures statistiques de chaîne, qui interviennent aléatoirement le long du réseau, la dépolymérisation, la réticulation et les réactions au niveau des groupements latéraux. Les effets les plus importants de la dégradation thermique sont la dépolymérisation et les coupures statistiques de chaîne [50]

❖ **Le vieillissement photochimique :** c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité  $[A]^*$ , c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée. La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm.[47]

❖ **Le vieillissement hydrolytique :** S'accompagnant d'une hydrolyse, qui entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.[43]

❖ **Le vieillissement radiochimique :** par des radiations ionisantes de forte énergie. D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécano chimique), etc.

Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique, sont les suivants :

- ✓ **Les coupures statistiques des chaînes :** le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule [51].

- ✓ **La réticulation** : c'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule "grande" chaîne à partir de deux chaînes polymères [52].
- ✓ **Les réactions de dépolymérisation** : qui sont, comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple une extrémité de chaîne) ou résultant d'une coupure statistique.

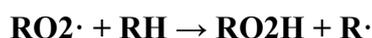
### II.3.3. Le vieillissement thermomécanique

Le vieillissement thermomécanique correspond au vieillissement subi par la matière durant sa mise en forme à l'état fondu. Les conditions extérieures de ce vieillissement comprennent l'exposition à des températures élevées, des déformations par cisaillement durant le procédé et la présence d'oxygène au voisinage des zones d'alimentation et des filières. La dégradation ainsi induite correspond à une thermo-oxydation.

Le schéma réactionnel suivant décrit les mécanismes radicalaires en chaînes de l'oxydation :

Amorçage : (polymère)  $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}\cdot$  (radical)

Propagation :  $\mathbf{R}\cdot + \mathbf{O}_2 \rightarrow \mathbf{RO}_2\cdot$



Terminaison :  $\mathbf{RO}_2\cdot + \mathbf{RO}_2\cdot \rightarrow$  produits inactifs

**Ou**  $\mathbf{RO}\cdot + \mathbf{RO}\cdot \rightarrow \mathbf{ROOR}$  (combinaison)

**Ou**  $\mathbf{R}''\mathbf{HO}\cdot + \mathbf{R}'\mathbf{O}\cdot \rightarrow \mathbf{R}''=\mathbf{O} + \mathbf{R}'\mathbf{-OH}$  (dismutation)

Partant de ces mécanismes, on peut s'attendre donc à la formation de peroxydes ( $\mathbf{ROOR}$ ), d'hydro peroxydes ( $\mathbf{ROOH}$ ), de cétones et aldéhydes ( $\mathbf{R=O}$ ) et d'alcools ( $\mathbf{ROH}$ ). Par ailleurs, l'amorçage de l'oxydation peut être initiée par voie thermique (thermo-oxydation) ou photochimique (photo oxydation).

L'oxydation se propage essentiellement par arrachement des atomes d'hydrogène suivant les liaisons ( $-\text{CH}$ ) les plus faibles contenues dans le motif du polymère. Ainsi, pour le PP, c'est le carbone tertiaire ( $-\text{CH}-$ ) qui est le site principal d'attaque de l'oxydation compte-tenu de sa faible énergie de dissociation [53].

Selon l'article L. 541-1-1 du code de l'environnement, le recyclage se définit de la manière suivante : « toute opération de valorisation par laquelle les déchets, y compris les déchets organiques, sont retraités en substances, matières ou produits aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins. Les opérations de valorisation énergétique des déchets, celles relatives à la conversion des déchets en combustible et les opérations de remblaiement ne peuvent pas être qualifiées d'opération de recyclage. » L'appellation de recyclage mécanique s'oppose à celle de recyclage chimique. Dans le cas du recyclage mécanique, il s'agit d'une technique pour les thermoplastiques basée sur le broyage des matières, qui permet l'obtention de granulés réintégrables dans les cycles d'injection/extrusion sans perte significative de performance et pour plusieurs cycles de production. Partant de cette définition, l'application successive de cycles de transformation à un matériau sans que celui-ci ne soit considéré comme étant un matériau en fin de vie (ou un déchet) ne constitue pas un recyclage mais une retransformations.

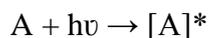
La retransformation (ou le recyclage) des matériaux polymères est un sujet largement étudié notamment pour les polymères les plus courants tels que le PP, le PE, le PET ou le PS [54]. Concernant plus précisément la retransformation de biocomposites à matrice PP, Beg et Pickering [55] ont mis en évidence, pour un PP/fibres de bois, une réduction progressive de la tenue mécanique due à une dégradation de la matrice PP et des fibres de bois après plusieurs cycles successifs de mise en œuvre. Bourmaud et Baley [56] ont comparé les propriétés de PP renforcé de chanvres, de sisal et de fibres de verre après retransformation. Ils ont montré que les propriétés des composites renforcés par des fibres végétales étaient très stables suite aux cycles de retransformation comparativement aux renforts fibres de verre. Cela s'explique par le mode de rupture des fibres végétales : en effet, celles-ci se rompent dans la longueur conservant ainsi leur ratio longueur/diamètre (L/D), facteur important dans la tenue mécanique d'un matériau composite [57]. Des baisses de résistance au choc et de viscosité ont également été observées suite à la retransformation, attribuées à une dégradation thermo-oxydative par coupures de chaînes de la matrice PP lors des cycles successifs [58-79].

#### **II.3.4. Vieillissement par photo-oxydation.**

Par définition, le vieillissement par photo-oxydation se développe sous l'action conjointe des ultraviolets et de l'oxygène, ce qui en fait une des principales causes de vieillissement des polymères.

C'est un vieillissement qui dépend principalement de la lumière (rayons UV). L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon par le milieu. Cette absorption va porter l'espèce absorbante A à l'état excité  $[A]^*$ , c'est-à-dire ayant un niveau

électronique d'énergie élevée, donc conférant à la molécule une certaine réactivité qu'elle n'a pas dans l'état fondamental. On peut écrire ce processus :



Avec  $h\nu$  énergie de photon.

L'énergie absorbée est ensuite transférée sur des sites fragiles (ou chromophores) susceptible de se rompre, généralement au niveau des impuretés et des singularités structurales photosensibles. Les molécules excitées peuvent amorcer des réactions en chaînes, responsable du photo-vieillessement comme les réarrangements intramoléculaires, ruptures de chaîne ou photo-isomérisations. Ces réactions sont des désexcitations chimiques, mais les molécules peuvent également se désexciter physiquement par des processus tel que la fluorescence, la phosphorescence etc. les processus de désexcitation les plus importants dans le cas du photo-vieillessement sont ceux conduisant à la formation de radicaux libres [60].

- ✓ Le clivage photo lytique (processus physique) provoque la coupure d'une chaîne moléculaire en deux chaînes plus courtes, radicalaires ou non.
- ✓ La photosensibilisation (processus physique) résulte d'un transfert d'énergie. Une molécule absorbante A peut se désexciter en transférant de l'énergie une autre molécule A non absorbante.

La photo-oxydation est un phénomène superficiel, l'épaisseur dégradée étant une fonction décroissante de l'absorptivité du matériau, l'épaisseur de la couche dégradée peut être limitée par la diffusion de  $O_2$  [60].

## II.4. Recyclage des matières plastiques

Le recyclage et le réemploi permettent d'économiser une grande quantité d'énergie primaire, notamment du pétrole qui est la principale matière première de la plupart des matières plastique [61].

### II.4.1. Introduction

Les matières plastiques ont un effet sur l'environnement durant toute l'étape de leurs vies, comme matière première de mise en œuvre, comme produit manufacturé, comme produit recyclé et majoritairement comme déchet [62].

Certaines mesures réglementaires sont actuellement prises pour encourager et d'autres pour imposer le recyclage en vue de conserver les ressources naturelles pour les générations futures dans des perspectives de développement durable. D'où la nécessité de trouver des Techniques non polluantes de recyclage de ces matériaux polymères [63].

Les thermoplastiques se distinguent par leurs propriétés de recyclage. Ils ont la possibilité de conserver leurs propriétés plastiques contrairement aux thermodurcissables et aux élastomères [62].

#### II.4.2. Définition

Le recyclage est défini comme "toute opération de valorisation par laquelle les déchets sont retraités en produits, matières ou substances aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins. Cela inclut le retraitement des matières organiques, mais n'inclut pas la valorisation énergétique, la conversion pour l'utilisation comme combustible ou pour des opérations de remblayage". Le recyclage est donc à distinguer [64] :

- ✓ du réemploi, qui consiste à utiliser des produits ou des composants de nouveau pour un usage identique à celui pour lequel ils avaient été conçus, sans étape de déformation de la matière;
- ✓ de la valorisation énergétique de la matière, qui permet d'utiliser les déchets pour la production d'énergie en remplacement d'autres sources d'énergie.

#### II.4.3. Différentes méthodes de recyclage

##### ❖ Comment on recycle?

- ✓ collecter et trier les déchets en fonction de leur matière: carton, papier, verre, plastique...;
- ✓ collecter des déchets (tri sélectif) puis envoi dans un centre de tri
- ✓ Une fois triés, les déchets sont pris en charge par des usines de transformation. Ils entrent dans la chaîne sous forme de déchets et sortent de la chaîne sous forme de matière prête à l'emploi (Fig II.3) [65].



Figure II.2 : Schéma du recyclage des emballages en plastique [66].

### II.4.3. Recyclage primaire ou le recyclage mécanique

Il désigne la mise en œuvre du matériau dans la même forme et de même valeur Industrielle. Cela concerne les déchets d'usine lors de la fabrication des produits et aussi un autre recyclage primaire dit 'recyclage en cercle fermé' dans lequel un même produit est collecté et recyclé dans le même produit tel quel ou après modification chimique, c'est l'exemple des caisses de batterie polypropylène très utilisés ces décennies. Le recyclage primaire apparaît de loin comme la meilleure solution pour le traitement des déchets solides puisqu'il n'est pas de nature destructive [67].

### II.4.4. Recyclage secondaire

Il désigne la réutilisation du matériau d'un produit de moindre valeur industrielle. Les deux exemples les plus connus étant la fabrication des sacs poubelles et des poubelles à base de matériau recyclés [67].

#### II.4.5. Recyclage tertiaire

Le recyclage tertiaire est un recyclage chimique. Il consiste en la décomposition chimique vers les éléments basiques (son monomère, oligomère ou combustible), réutilisables dans les raffineries, la pétrochimie et la chimie. Cela peut aboutir à nouvelles matières plastiques ou du combustible [67].

On distingue trois méthodes [68] :

- ✓ La pyrolyse : la décomposition des molécules par chauffage sous vide. Ce procédé conduit à des hydrocarbures liquides ou gazeux utilisables ultérieurement dans les raffineries.
- ✓ L'hydrogénation : c'est le traitement par l'hydrogène et la chaleur des macromolécules qui sont craquées en huiles carbonées utilisables dans les raffineries et les usines de produits chimiques.
- ✓ La gazéification : les plastiques sont chauffés en présence d'air ou d'oxygène. Le gaz de synthèse résultant est constitué de monoxyde de carbone et d'hydrogène qui peut être utilisable dans la production de méthanol, d'ammoniac ou comme agent réducteur dans la production d'acier.

#### II.4.6. Recyclage quaternaire

Appelé aussi la valorisation énergétique, ce procédé de recyclage des déchets plastiques désigne l'incinération (combustion totale) des matériaux pour la production de chaleur ou électricité ou sans récupération d'énergie. Les déchets plastiques constituent un apport calorifique non négligeable qui peut être valorisé par récupération de la chaleur produite utilisable sous forme d'énergie électrique [67].

#### II.4.7. Source des déchets plastiques

Il existe deux principales sources de déchet plastiques :

- ✓ Les déchets issus de sous-produits industriels qui sont souvent des résidus de leur mise en œuvre. Leur composition est connue du fabricant donc facile à collecter car les stocks sont homogènes, non pollués et facilement identifiables. Ces déchets peuvent être directement recyclés par le producteur.
- ✓ Les déchets de post consommation. Ils sont principalement collectés dans ordures ménagères et industrielles non plasturgistes. Ces matériaux sont généralement pollués

mélangés et incompatibles entre eux, ce qui rend difficile leur simple mélange ou compactage pour en faire de nouveaux produits. Ce problème trouvera certainement sa solution dans les nouvelles techniques d'identification des déchets par soit les symboles frappés sur produits ou par code barre collés ou imprimés sur produits [67].

**CHAPITRE III.  
MATERIELS ET  
TECHNIQUES  
EXPERIMENTALES**

### Matériaux utilisés et techniques expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part, les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude, et, d'autre part les diverses techniques utilisées pour caractériser les composites ainsi que les changements induits par le vieillissement thermomécanique des composites Polyéthylène/fibre de bois

#### III.1. Matériaux utilisés

##### III. 1. 1. Polyéthylène

Le polymère utilisé est le polyéthylène haute densité (GRADE : 6030), sous forme de granulés cylindriques ou lenticulaire de diamètre compris entre 4 et 5mm et sans couleur. Il est fabriqué par la société méditerranéenne des polymères « POLYMED ». Procuré au niveau de l'ENIP de Bejaia, ses caractéristiques sont résumées dans le tableau III.1.



**Tableau III.1.** Caractéristiques de PEHD.

Propriétés	Méthodes	Unité	Valeur
Indice de fluidité 2,16kg/190C°	ASTM D1238	g/10 min	2,00-3,00
Densité à 23C°	ASTM D 1505	—	Min 0,9600
Nombre de grains /gramme	DIC-HD-006	Nbr/g	30 -40

##### III. 1. 2. La charge

La charge utilisée dans ce travail est une fibre issue des déchets de menuiserie du bois rouge qui représente une part importante des déchets de l'industrie du bois. Cette charge est obtenue après broyage, tamisage et étuvage des déchets du bois.

**Tableau.III.2.** La composition chimique de la fibre de bois sont illustré dans le tableau ci-dessous

Ville	Compositio n [%]	Nature polymérique	Degré de polymérisatio n	Monomère de base	Fonction
Cellulose	45-50	Molécule Linéaire Semi-cristallin	5000-10000	Glucose	Fibre
Hémicellulos e	20-25	Molécule ramifiée amorphe	150-200	Sucres essentiellemen t non glucosés	Matrice
Lignine	20-30	Réticulé tridimensionne l amorphe	—	Phénol propane	Matrice
Extractif	0-10	Molécule polymérique	—	Polyphénole	Elément de protectio n

### III. 2. Elaboration des composites PE/FB

La préparation des matériaux de notre travail est une étape très importante qui consiste à mettre en œuvre la matière première avec des procédés ajustés à des paramètres de mise en forme conditionnés selon la nature du matériau. Deux méthodes ont été utilisées dans ce travail, à savoir l'extrusion qui est un procédé classique de mise en forme des matériaux thermoplastiques et le moulage par compression.

#### ➤ Extrudeuse

Les échantillons sont préparés à l'aide d'une petite extrudeuse de laboratoire bi vis Co rotative, «DSM Micro 15 cc Twin Screw compounder » (version 1.0 modèle 2005), illustrée sur la Figure III.3. Trois capteurs de températures sont inclus dans l'appareillage. La chambre du four à une contenance de 15 cm<sup>3</sup> (sans prendre en compte le volume occupé par la bi vis). Ces paramètres sont ajustés selon la nature du thermoplastique utilisé et dans notre cas comme suit :

**Tableau III. 3.** Paramètres et consignes du travail sur l'extrudeuse.

Matière	Températures (C°)	Vitesse de rotation de la vis (tour/min)	Temps de séjours (min)	Force de maintien (N)
-PE -PE/FB -PE-g- MA+PE+FB	180	75	7	400-2700

**Figure III. 1.** Photographie de l'extrudeuse

### ❖ Presse à compression

La matière récupérée après l'extrusion en sortie de filière sous forme de joncs refroidis à l'air ambiant et tronçonnés en granulés à l'aide d'une pince coupante sera remis dans une presse chauffante. L'appareil est constitué de deux plateaux chauffants de forme carrée de 400 mm de côté. Chacun des plateaux est asservi en température par un programme indépendant. Ainsi la température peut être réglée de manière différente sur les faces supérieure et inférieure des matériaux mis en œuvre. Le plateau supérieur est totalement fixe, alors que le plateau inférieur est monté sur un vérin vertical. Il peut être asservi en pression, le réglage

s'effectuant en Newton. La presse peut être utilisée en mode manuel ou automatique. La plage de température est réglable entre l'ambiante et 500°C.

L'effort exercé par le plateau inférieur peut varier entre 5 kN et 120 kN. En mode automatique, il est possible de programmer des rampes et plateaux pour la température et la pression (plateau inférieur uniquement). Deux types de refroidissements sont possibles : à l'air ou à l'eau, le refroidissement à l'eau étant plus efficace.



**Figure III.2.** Presse à compression.

### **III. 3. Formulation et élaboration des matériaux**

#### **III.3.1 Formulation**

Comme première démarche pour la réalisation des matériaux de notre travail nous avons élaboré la matrice vierge (PE). Et pour une éventuelle étude des propriétés limites intrinsèques du matériau, un recyclage thermomécanique par extrusion est mis en œuvre à cet effet. La deuxième partie est consacrée pour l'élaboration d'un composite à base de PE renforcé par des fibres de bois à 20% en masse, et ne faisant pas exception à la règle, ce composite sera également soumis à des recyclages successifs par extrusion pour enfin obtenir 4 formulations pour chaque cas. Ci-dessous les différentes formulations préparées :

### III.3.2. Elaboration des matériaux

#### ❖ La matrice polymère

##### a. Extrusion

L'extrusion initiale consiste à faire passer les 130 g de polyéthylène dans l'extrudeuse ajustée aux paramètres cités précédemment avec des doses de 10 g à travers une trémie à piston pour pousser la matière à l'intérieur du fourreau régulé à la température de fusion du polymère. Après plastification et homogénéisation d'environ 7 minutes.

La matière sera récupéré en sortie de filière sous forme de joncs refroidis à l'air ambiant et tronçonnés en granulés à l'aide d'une pince coupante puis remis dans l'extrudeuse pour réaliser un nouveau cycle de vie. Cette étape sera répétée jusqu'à obtention d'un matériau ayant été recyclé 4 fois.

##### Préparation de la farine du bois :

Notre choix s'est porté sur la farine du bois rouge qui représente une part importante des déchets de l'industrie du bois. Avant d'être incorporées au composite, les fibres de bois nécessitent un prétraitement spécifique. Tout d'abord, il s'agit d'obtenir un taux faible d'humidité par séchage dans une étuve pendant 24h à  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

L'étape suivante est le broyage avec un diamètre de 120  $\mu\text{m}$ . C'est une opération mécanique qui consiste à diminuer la taille des fibres et à homogénéiser la poudre. Cette étape permet d'obtenir de la <<farine>>. En l'absence de broyage, on parlera plutôt de <<sciure du bois>>.

La dernière étape est le tamisage avec un diamètre de 100  $\mu\text{m}$ . Cette opération nous permet d'obtenir des charges de faible granulométrie.

##### b. Préparation des films moulés par compression

#### ❖ Le composite

La matière lingnocellulosique étant hygroscopique, il a été nécessaire de la sécher avant extrusion dans une étuve pendant 24 heures à  $60^{\circ}\text{C}$ . Des formulations matrice vierge et (charge/ matrice) ont été réalisées par un simple mélange. Le taux de charge est de 20 % pour

la réalisation du composite. Les étapes d'élaboration sont identiques à celles de la matrice vierge ainsi on récupérera aussi 5 formulations de 10 éprouvettes chacune.

### III.3.3. Préparation des films

Les extrudats composites sont placés entre deux plaques d'aluminium. Un papier sulfurisé est intercalé entre le matériau et les plaques. A l'aide d'une presse de laboratoire composée de deux plateaux chauffants réglés à des températures légèrement supérieures à la température de fusion du matériau, des films d'épaisseurs d'environ 300  $\mu\text{m}$ , pour les plus fins, sont préparés. Ces films vont essentiellement être utilisés pour les tests mécaniques (en tests de traction

### III.3.4 Techniques de caractérisation

Nous consacrerons cette partie pour décrire les différentes méthodes d'analyse et de caractérisation des échantillons à savoir la matrice vierge et le composite. Ces techniques sont les suivantes :

- Analyse spectroscopique par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;
- Propriétés physiques : absorption d'eau ;
- Propriété rhéologique : indice de fluidité ;

#### III.3.4.1 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 [1] :

$$AA = \epsilon \epsilon . L . CC \quad (1)$$

Avec :

C : (en mol. m<sup>-3</sup>) : concentration de l'espèce absorbante.

L : (en m) : longueur du trajet optique.

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

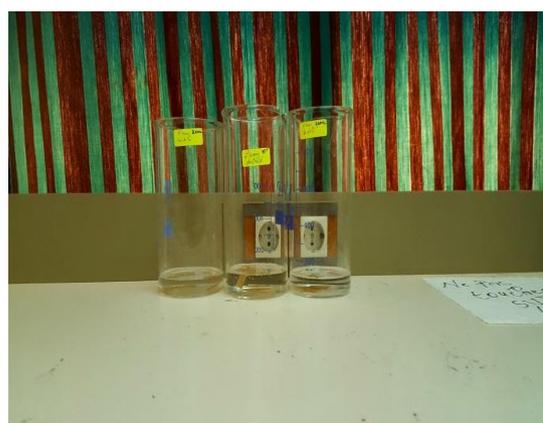
L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitement chimique, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines.

#### ➤ Appareillage

Les spectres IR-TF ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier, modèle « SHIMADZU FTIR-8400S », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans un domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse est faite sur des films de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

#### III.3.4.2. Absorption d'eau

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 Durier et al. (2007) [67]. Ce test consiste à évaluer la quantité d'eau que peut absorber l'échantillon pendant environ 1000 heures.



**Figure III. 6.** Photographie d'échantillons soumis au test d'absorption d'eau.

### III.3.4.3. Indice de fluidité

Le test d'indice de fluidité a été réalisé à l'université de Sétif, l'appareil utilisé est un plastomère code 10002013 et la norme est : ISO 1133. La norme ISO 1133 spécifie un mode opératoire pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud en volume (MVR) et l'indice de fluidité à chaud en masse (MFR) de matériaux thermoplastiques qui présentent une sensibilité rhéologique élevée temps-température subi par l'échantillon au cours de l'essai et/ou à l'humidité.

#### Mode opératoire

On commence par ajuster les conditions de température et poids qui dépendent de la nature de la matière à laquelle on veut mesurer l'indice de fluidité.

Une fois la température conditionnée et stabilisée, on introduit la matière dans le cylindre (3 à 8g selon la norme) et on la comprime afin d'éliminer l'air en suspension. Ensuite on place le piston dans la chambre d'essai, des extrudats se formeront et on effectue des coupes à des intervalles de temps qui seront par la suite pesées.

L'indice de fluidité est calculé selon la formule :

$$\mathbf{IF = 600 \times M/T \quad (g/10min)}$$

Avec :

M : Masse de l'extrudât.

T : Temps de coupe.

# **RESULTATS ET DISCUSSION**

## IV.1. Caractérisation du composite

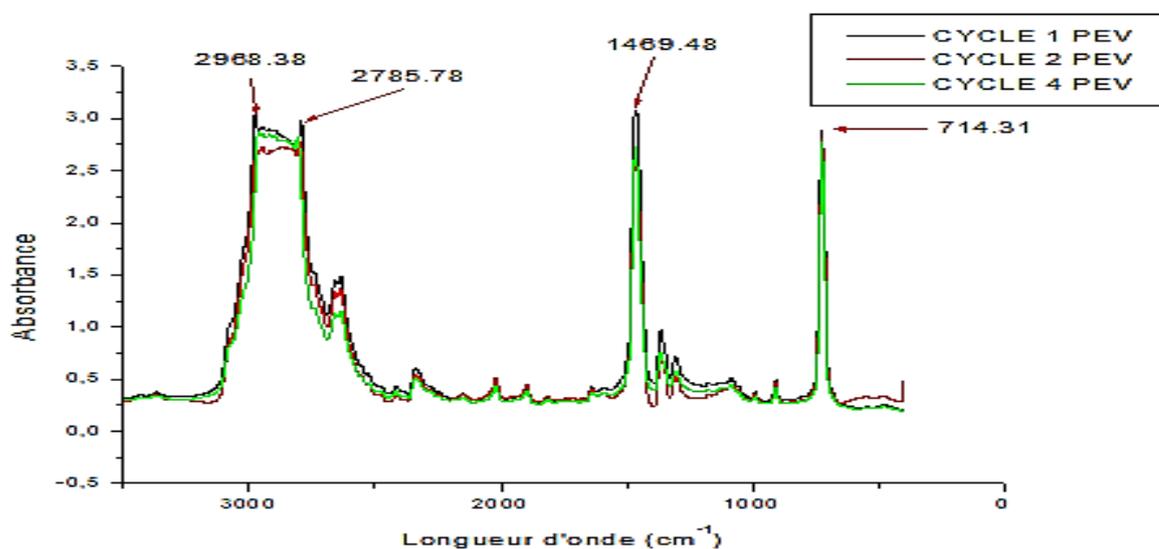
### IV.1.1. Analyse spectroscopique (IRTF)

#### A. Vieillessement du PE vierge

L'évolution de la structure moléculaire au cours du recyclage thermomécanique a été suivie par spectroscopie IRTF. La figure IV.1. Montre les spectres IRTF du PE vierge avant et après plusieurs cycles d'extrusion, Chaque pic d'absorbance est caractéristique d'une vibration ou d'une élongation de groupe d'éléments ou de liaisons.

**Tableau IV.1.** Présente les différentes bandes d'élongation caractéristique du PE avant le recyclage.

fréquence	Groupe fonctionnel
2969,38	Vibration d'étirement de méthyle asymétrique
2785,78	La bande caractéristique des fonctions aldéhydes H-C=O
1469,48	Vibration de flexion asymétrique CH <sub>3</sub> dans PE et C-H Vibrations de déformation dans la lignine et les glucides



**Figure IV. 1.** Spectres IRTF des composites PEV avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion.

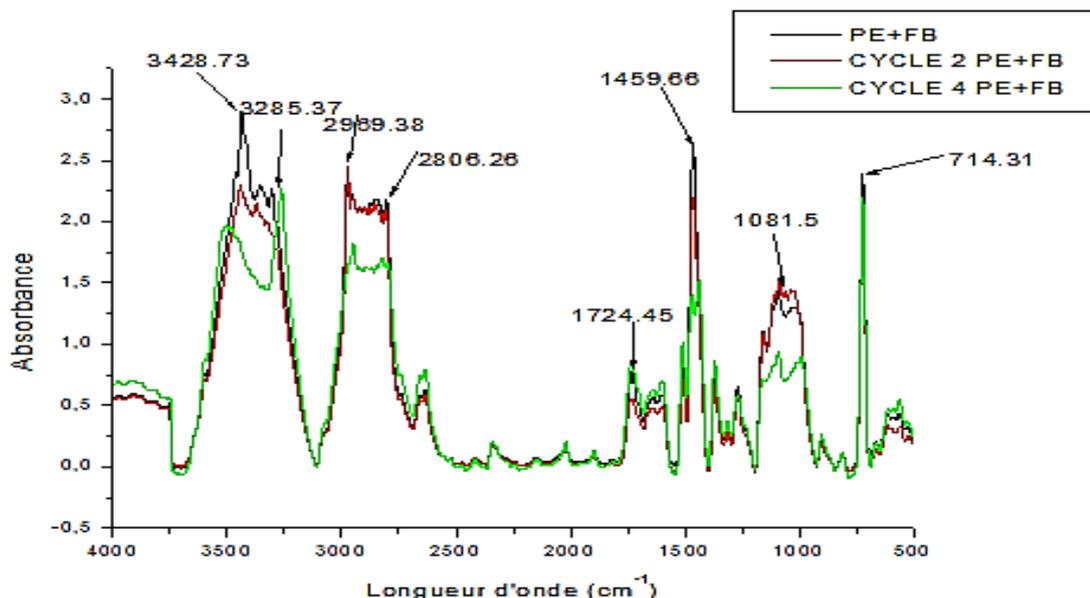
Une comparaison des spectres FT-IR des échantillons entre le premier et le quatrième cycle indique clairement qu'aucun changement notable n'a été observé dans les matériaux après 4 cycles d'extrusion. En général, lors du recyclage, les chaînes polymères sont soumises à des températures

élevées et à un cisaillement intensif qui favorise les mécanismes thermiques, mécaniques et oxydatifs [69]. Le fait que les spectres FT-IR des échantillons recyclés restent inchangés jusqu'au quatrième cycle, suggère que l'apparition de réactions de scission  $\beta$ , et non l'oxydation, est le mécanisme de dégradation dominant [69, 70, 71].

L'introduction de la fibre de bois dans la matrice a permis l'apparition de nouvelles bandes dans le spectre IR du PE. Les principales bandes sont résumés dans le tableau IV.2 :

**Tableau IV.2.** Les pics observés du composite PE+FB [73].

fréquence	Fonction	Groupe fonctionnel
3428,73	O-H	Vibration d'élongation des groupement ( O-H)
3285,37	-C=C-H	Vibration d'élongation C= C-H
2969,38	C-H	Vibration d'étirement de méthyle asymétrique
2806,26	H-C=O	La bande caractéristique des groupements aldehydes C-H
1724,45	C=O	La bande caractéristique des groupements carbonyles C=O
1459,66	C-H <sub>2</sub>	Vibration de flexion asymétrique CH <sub>3</sub> dans PE et C-H Vibrations de déformation dans la lignine et les glucides
1367,50	C-O-C	La bande caractéristique la présence de (celluloses, hémicellulose)
1255,59	C-O	La bande caractéristique la présence de (lignine)



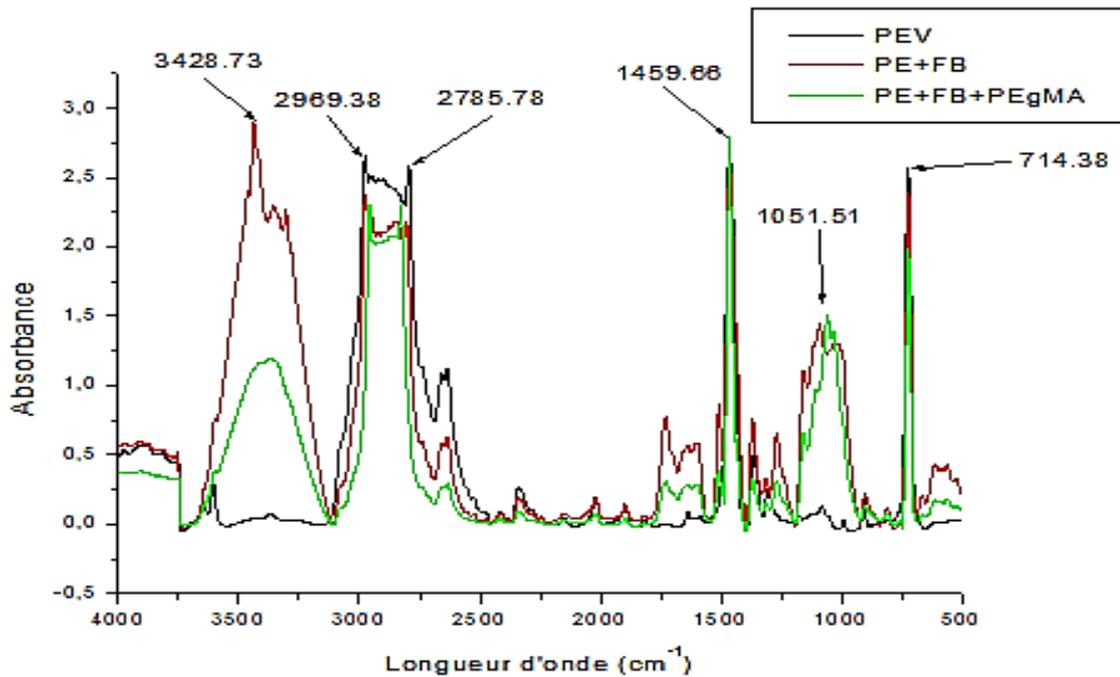
**Figure IV. 2.** Spectres IRTF des composites PE/FB avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion.

La figure IV.2. Montre le spectre IRTF des composites PE/FB avec et sans recyclage. En comparant les spectres des composites avec le spectre de PE vierge, les bandes les plus importantes de PE sont facilement observées dans tous les spectres, mais il existe également de nombreuses bandes superposées qui contiennent des vibrations à la fois des composants PE et de la biomasse.

Dans les  $3800-2700\text{ cm}^{-1}$ , les spectres des composites montrent une large bande à environ  $3300\text{ cm}^{-1}$  attribuée au groupement hydroxyle de la fibre lignocellulosique. En outre, l'intensité des pics des groupes hydroxyles diminue considérablement avec le recyclage (figure IV.2.). Cela peut probablement être attribué à la modification de la morphologie de la fibre de bois pendant le recyclage [72].

### **Influence du PE-g-MA**

Le spectre infrarouge des composites traités avec PE-g-MA est donné dans la Fig. IV.3. Il est évident que le pic dû au groupe OH-cellulosique a disparu ou son intensité a diminué indiquant une réduction de la nature hydrophile [73].



**Figure IV. 3.** Spectres IRTF des composites PE/FB/PE-g-MA avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion

#### IV.1.2. L'effet de recyclage thermomécanique sur l'évolution de l'indice de fluidité du PE et PE/FB

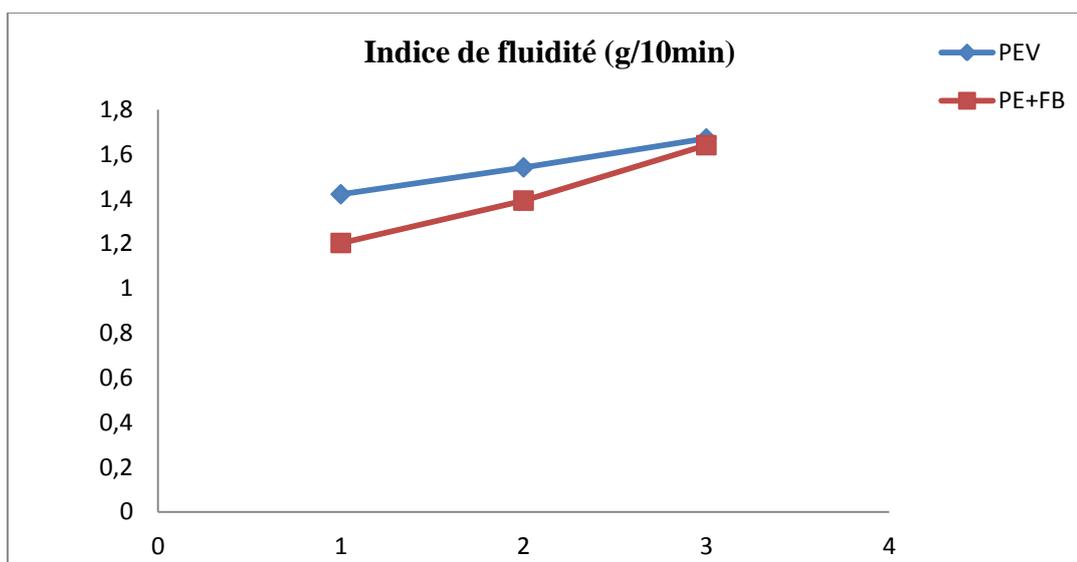
La variation de l'indice de fluidité de la matrice polyéthylène et du composite PE/FB est présentée dans la figure IV.1.4.

**Tableau IV.3.** Valeurs de l'indice de fluidité du PE et du PE/FB au cours des différents cycles d'extrusion

Echantillon	IF (g/10 min)
PE Rec 0	1,4218
PE Rec 2	1,5419
PE Rec 4	1,6713
PE-FB Rec 0	1,2036
PP-FB Rec 2	1,3932
PP-FB Rec 4	1,6413
PE/FB PE-g-MA Rec 0	1,2759

Les résultats montrent clairement que l'indice de fluidité du PE vierge augmente rapidement dès les premiers cycles d'extrusion avec une progression continue au cours du processus de recyclage

passant de 1,42 pour le PE non recyclé à 1,67 pour le PE recyclé 4 fois. Le composite PE/FB, ne faisant pas exception à la règle, connaît lui aussi une augmentation de l'indice de fluidité allant de 1,20 pour le composite non recyclé à 1,64 pour le composite recyclé 4 fois. Cet accroissement remarqué de l'indice de fluidité est attribué à la réduction de la masse moléculaire de la matrice résultant de la scission des chaînes. Ce phénomène est ralenti dans le composite après ajout de fibres de FB.



**Figure IV.4.** La variation de l'indice de fluidité du PE et du PE/FB au cours des différents cycles d'extrusion

#### ❖ Effet de l'agent comptabilisant

La figure IV.5. Montre l'évolution de l'indice de fluidité des composites PE/FB en absence et en présence du PE-g-MA. Les résultats ont montré la diminution de l'indice de fluidité en présence de 5% de l'agent comptabilisant.

Ces résultats sont confirmés par ceux obtenus dans la littérature. En effet.

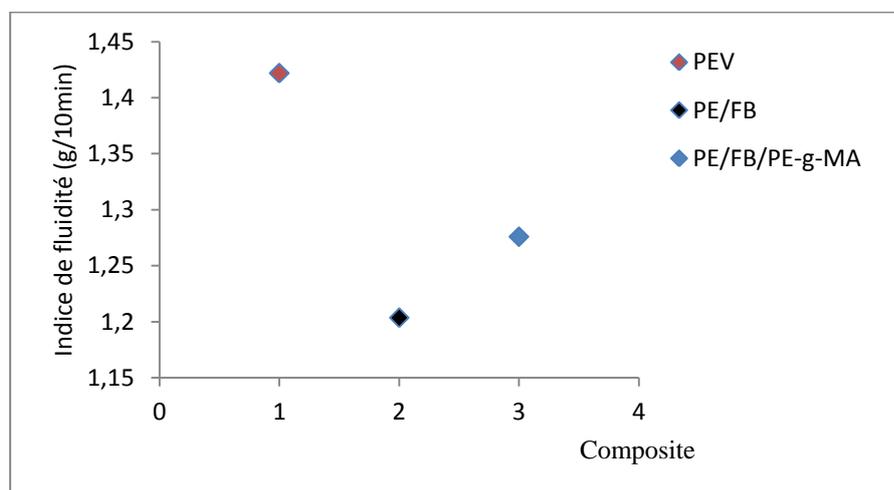
Kuî WANG [6], s'est intéressé à l'effet du recyclage sur l'évolution de l'indice de fluidité de composite PP/talc comparé à celui du PP vierge. Les résultats ont révélé que la masse moléculaire moyenne des matériaux recyclés diminue après six recyclages successifs.

La diminution de la masse moléculaire peut être attribuée au mécanisme de coupures des chaînes de polymères. Ceci peut être dû aux températures élevées et au cisaillement intense subi par les matériaux pendant le processus d'extrusion.

Cette diminution de la masse moléculaire a entraîné une diminution de la viscosité des matériaux. Par conséquent, une augmentation continue de l'indice de fluidité avec le nombre de cycles d'extrusion.

La réduction de la longueur des chaînes du PP peut accroître leur mobilité et donc faciliter leur réarrangement au cours de la cristallisation. Cette augmentation de mobilité des chaînes du PP accrue a entraîné une légère augmentation de la cristallinité avec la re-transformation successive.

Il a aussi constaté qu'une légère diminution de IF du composite PP/talc comparé à celui PP, est peut-être dû à une augmentation progressive de la dispersion des particules ou des agglomérés du talc pendant l'extrusion successive. Ce mécanisme aurait comme conséquence un plus grand nombre de particules avec une dimension diminuée, gênant l'écoulement des segments de chaîne de la matrice polymère ce qui diminue l'indice de fluidité du composite par rapport au PP vierge.



**Figure. IV.5.** indice de fluidité des PEV, PE/FB et PE/PE-g-MA

### IV.1. 3. Absorption d'eau des composites

#### ✓ Polyéthylène vierge

Les polymères, en fonction de leurs natures, peuvent plus au moins absorber de l'eau dans leurs environnements, ce dernier une fois diffusé dans un polymère peut y provoquer un gonflement.

La figure IV.6. Montre l'évolution du taux d'absorption en fonction du temps (H). On constate que le taux d'absorption d'eau distillée diminue après le 4<sup>ème</sup> cycle d'extrusion et cette diminution se traduit par diminution des micro-vides qui sont dû à la scission des chaînes et par conséquent provoque l'augmentation de taux de cristallinité.

Le taux d'absorption d'eau dans l'eau de mer pour le PE vierge reste toujours constant et ce à n'importe quel cycle d'extrusion. Ce résultat est dû à la composition de l'eau de mer (la figure IV.7).

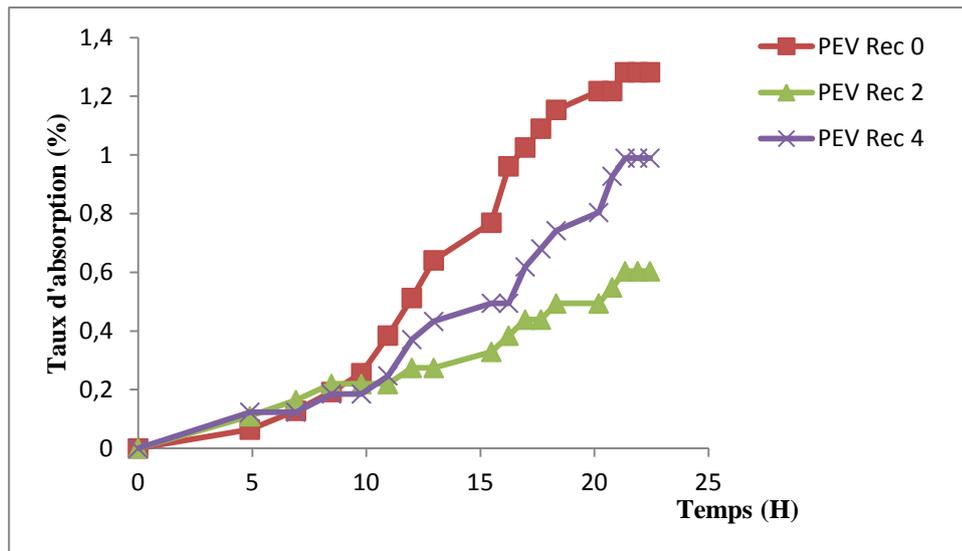


Figure IV.6. Variation du taux d'absorption d'eau distillée de PE vierge en fonction du temps

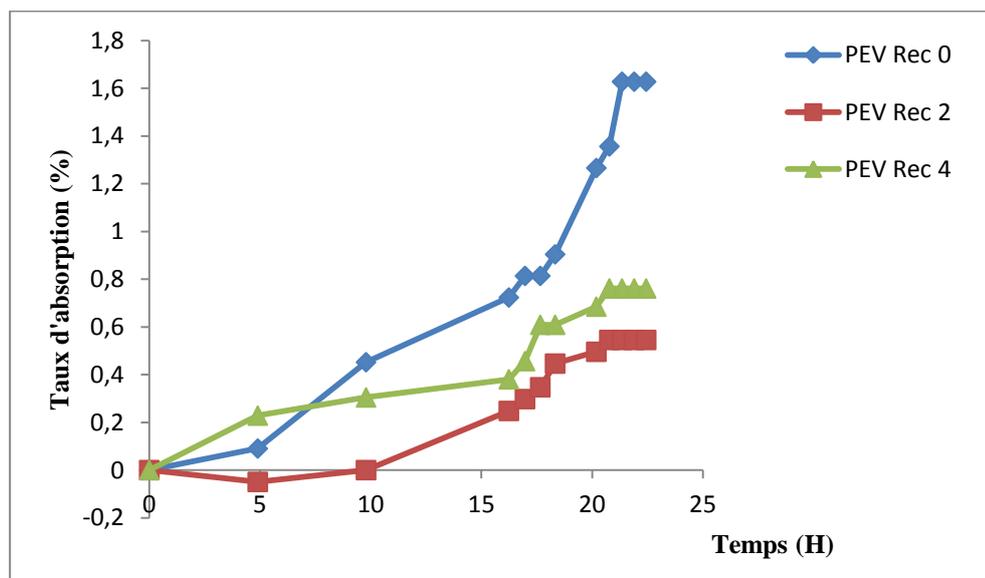


Figure IV.7. Variation du taux d'absorption d'eau de mer de PE vierge en fonction du temps

✓ **Taux d'absorption d'eau des composites PE/FB**

On remarque d'après la figure IV.8 que le nombre de cycle n'a pas d'influence sur le taux d'absorption des composite dans l'eau de mer. Par contre il peut être remarqué que le taux d'absorption d'eau diminue dans l'eau de mer avec le recyclage thermomécanique comme le montre la figure IV.9. Ce résultat est dû à la dégradation de la fibre de bois

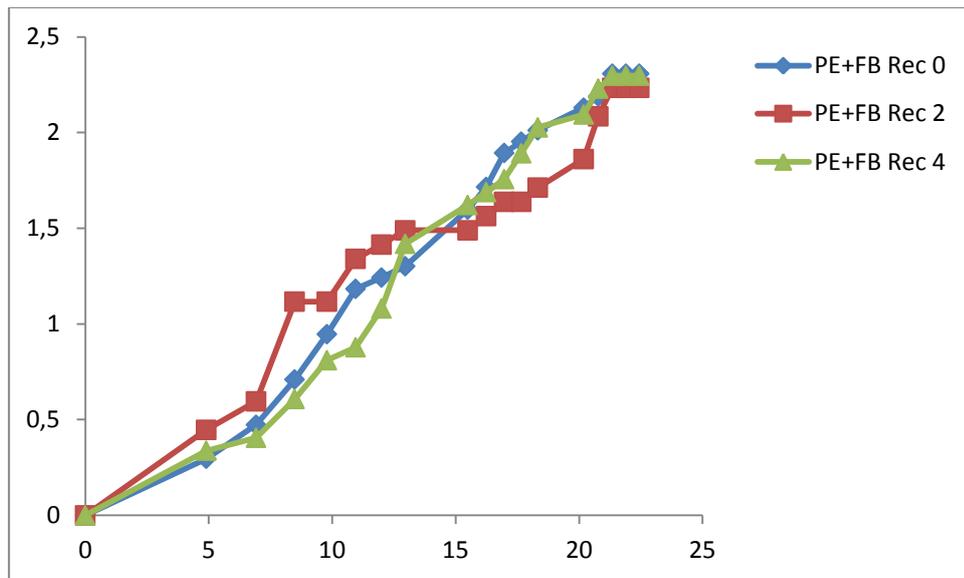


Figure IV.8. Variation du taux d'absorption d'eau de mer de PE/FB vierge en fonction du temps

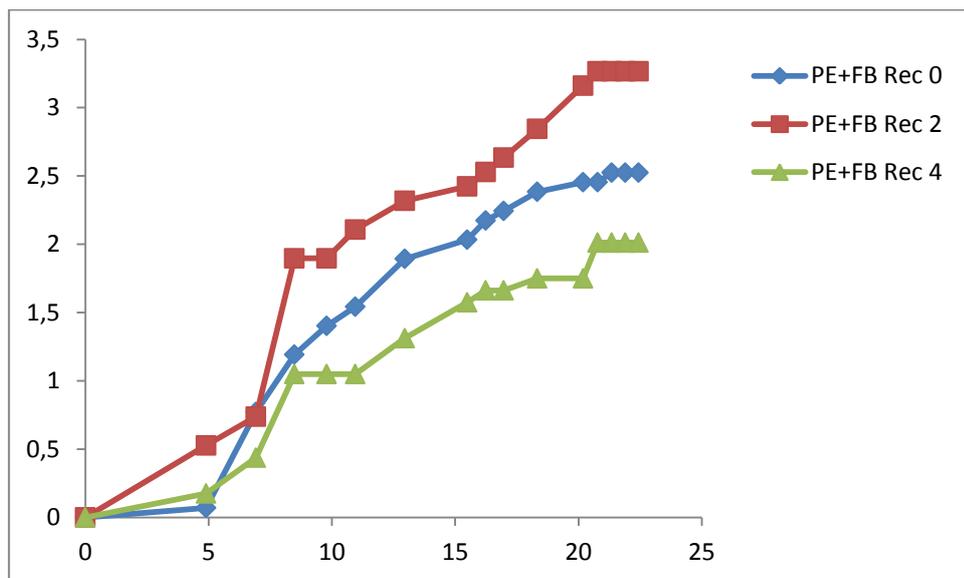


Figure IV.9. Variation du taux d'absorption d'eau distillée de PE/FB vierge en fonction du temps

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion général

Le but principal de cette étude était de préparer des composites bois-plastique afin de favoriser le recyclage des résidus de bois et l'étude de l'effet de cycle d'extrusion sur les propriétés physico-chimique de polyéthylène renforcé par 20% w/w des fibres de bois tout en profitant des caractéristiques et propriétés qui revêtent cette fibre naturelle mais aussi qui caractérisent le thermoplastique employé. Un des points les plus importants à souligner et qui a incité au développement de cette recherche est le fait d'utiliser des techniques simples et peu coûteuses par rapport aux autres. En effet, au cours de cette étude, des échantillons ont été fabriqués à partir de la farine de bois et des granulés de polyéthylène PEHD. La farine de bois n'a pas subi de traitement préalable, La technique de mélange à sec a été adoptée pour la préparation des mélanges avant leur mise en œuvre. Les conditions de mélange ont été établies à travers des essais effectués au laboratoire. Dans la première partie de notre étude on a préparé la farine de bois, les fibres de bois nécessitent un prétraitement spécifique. Tout d'abord, il s'agit d'obtenir un taux faible d'humidité par séchage dans une étuve pendant 24h à  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

L'étape suivante est le broyage. C'est une opération mécanique qui consiste à diminuer la taille des fibres et à homogénéiser la poudre. Cette étape permet d'obtenir de la <<farine>>. En l'absence de broyage, on parlera plutôt de <<Sciure>>. La dernière étape est le tamisage. Cette opération nous permet d'obtenir des charges de faible granulométrie.

La seconde partie du travail consiste à élaborer les matériaux composites à matrice polyéthylène renforcés par des fibres de bois comme il a été cité précédemment, pour ensuite étudier l'effet qu'a le recyclage sur la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques de ces matériaux.

Au terme de cette étude et sur la base des résultats expérimentaux, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

L'étude par spectroscopie IRTF du composite PE/FB : Une comparaison des spectres FT-IR des échantillons entre le premier et le quatrième cycle indique clairement qu'aucun changement notable n'a été observé dans les matériaux après 4 cycles d'extrusion. Le fait que les spectres FT-IR des échantillons recyclés restent inchangés jusqu'au quatrième cycle,

suggère que l'apparition de réactions de scission  $\beta$ , et non l'oxydation, est le mécanisme de dégradation dominant.

L'indice de fluidité augmente avec le nombre de cycle d'extrusion cet accroissement est le résultat de la réduction des longueurs des chaînes macromoléculaires par scission lors de la re-transformation.

Les tests d'absorption d'eau ont montré que, les composites ont enregistré une diminution du taux d'absorption d'eau dans l'eau distillé tandis que ce dernier retrouve une certaine stabilisation dans l'eau de mer.

# **BIBLIOGRAPHIE**

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bourban, P.-É., Carlsson, L., Mercier, J.P., Månson, J.-A.E., Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés, Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, 233 p. (2004).
- [2] Ressources naturelles Canada, [www.rncan.gc.ca](http://www.rncan.gc.ca) (dernière visite 12/06/2009).
- [3] <http://fr.wikipedia.org/> (dernier visite 02/09/2009).
- [4] Balley C., Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites, Techniques de l'ingénieur, AM 5 130.
- [5] Jodin P., Le Bois, Matériaux d'Ingénierie. Association pour la recherche sur le bois en Lorraine Nancy, France, 1994.
- [6] 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.
- [7] Harrington J.J., Micro Fibril Angle in Wood. Ed. B.G Butterfield, IAWA/IUFRO, New Zealand, 1998.
- [8] Pizzi A., Wood Adhesives chemistry and technology. Edited by A. Pizzi, Marcel Dekke, Inc, NY, 1983.
- [9] Gillespie R.H., Adhesives for wood, research, application and needs. Noyes publication, Park Ridge, New Jersey, 1984.
- [10] Dunky M., Urea-formaldehyde, adhesive resins for wood, Int. J. Adhesion & Adhesives, 18(2), 95-107, 1998.
- [11] Kawai S., Sasaki H., Production technology for low-density particleboard I-Forming a density gradient and its effect on board properties. Mokuzai Gakkaishi. J. Jpn. Wood Res. Soc. 32(5), 324-330, 1986.
- [12] Zhuang J.M., Steiner P.R., Thermal reactions of diisocyanate (MDI) with phenols and benzylalcohols DSC study and synthesis of MDI adducts, Holz für schung, 47(5)-434, and 1993.
- [13] Michaud F., thèse Ph.D., Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement Thermomécanique: aptitude au post formage, Université Laval/ Université de Bordeaux 1, 2003.
- [14] Humphrey P.E., Ren S., Bonding kinetics of thermosetting adhesive system used in wood-based composites: The combined effect of temperature and moisture content. Adhesion Sci. Tech., 3(1), 397-413, 1989.

- [15] Bunn C.W., Daubeny R.P., The Polarizabilities of Carbon Carbon Bonds. *Transactions Of The Faraday Society* 50 (1954) 1173–1177.
- [16] Haudin J. M., Structures et morphologies des polymères semi-cristallins. In G'Sell C. et Haudin J.M. (éditeurs), *Introduction à la mécanique des polymères*, Presses de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (1995) 97-115.
- [17] Da Cruz M., *Approche Multi-Échelle Du Vieillissement Thermo-Oxydatif Du Polyéthylène Haute Densité Utilisé Dans Les Applications De Génie Civil Et BTP*. Thèse De L'université Paris-Est (2015).
- [18] Colin X., Verdu J., Rabaud B., Stabilizer Thickness Profiles In Polyethylene Pipes Transporting Drinking Water Disinfected By Bleach. *Polymer Engineering And Science* (2011) 1541–1549.
- [19] Nitta K.H., Tanaka A., Dynamic Mechanical Properties Of Metallocene Catalyzed Linear Polyethylenes. *Polymer* 42 (3) (2001) 1219-1226.
- [20] Pawlak A., Galeski A., Cavitation During Tensile Drawing Of Annealed High-Density Polyethylene. *Polymer* 51 (2010) 5771-5779.
- [21] Almanza O., Rodríguez-Pérez M.A., Chernev B., De Saja J.A., Zipper P., Comparative Study On The Lamellar Structure Of Polyethylene Foams. *European Polymer Journal* 41 (3) (2005) 599–609.
- [22] Narisawa I., Ishikawa M., Crazing in Semicrystalline Thermoplastics, In: Kausch H.H., *Crazing in Polymers vol 2*. *Advances in Polymer Science* 91/92, Springer (1990) 353– 390.
- [23] Oudet C., *Polymères Structure Et Propriétés, Introduction*, Ed. Masson (1994) 123–142.
- [24] Peterlin A., Molecular Model Of Drawing Polyethylene And Polypropylene. *Journal Of Material Science* 6 (1971) 490–508.
- [25] Pratt T.J., Johns W.E., Rammon R.M., Plagemann W.L., A novel concept on the structure of cured urea-formaldehyde resin. *J. Adhesion*, 17, 275-295, 1998.
- [26] Steiner P.R., Behavior of urea-formaldehyde wood adhesives during early stages of cure. *Forest Prod.*, 37(1), 20-22, 1987.
- [27] Osso D., *Le thermoformage de mat fibreux à base de bois et de polymères*. Rapport Provisoire CST 99/012 CAP Sciences & Techniques, Dombasle, 1999.

- [28] Tcharkhtchi A., Rotomoulage de pièces en matière thermoplastique, Techniques de l'ingénieur, AM 3 706.
- [29] Harrington J.J. MicroFibril Angle in Wood. *Ed. B .G. Butterfield, IAWA/IUFRO, New Zealand*, 1998.
- [30] [www.snv.jussieu.fr/bmedia/](http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/).
- [31] Sjostrom, E. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. San Diego, Academic Press, Inc, 1993.
- [32] Kueppers M., Michaeli W., Simulation of the stretching process of complex geometries with respect to thermoforming conditions, *Eng. Plast.*, 3(4), 260-267, 1990.
- [33] Béakou A., mémoire H.D.R., Apport des méthodes probabilistes dans la conception des structures composites, Université Blaise Pascal/LaRAMA-IFMA, Clermont-Ferrand, 1999.
- [34] Cook S.A., Mitchell D.G., Finding hard instances of the satisfiability problem: A survey. DIMACS Series in Discrete Mathematics and Theoretical Computer Science, 5,1-17,1997.
- [35] Hubert L., Cohen C., Measurement of thermal conductivity of polymer melts by the line-source method, *Polym. Eng. Sci.*, 30(2), 65-70, 1990.
- [36] Idicula M., Boudenne A., Umadevi L., Ibos L., Candau Y., Thomas, S., Thermophysical properties of natural fiber reinforced polyester composites, *Comp.Sci.Tech*,66(15),2719-2725, 2006.
- [37] Maxwell J.C., A Treatise on Electricity and Magnetism, Dover, 3<sup>rd</sup> Ed., New York, 1954.
- [38] Greco A., Maffezzoli A., Simulation of heat transfer during rotational molding, *Adv. Polym. Tech.*, 22(4), 271-279, 2003.
- [39] Tcharkhtchi A., Pérot E., Chinesta F., simulation of thermal phenomena on the interface molten polymer/powder polymer during rotational molding, *Inter. Polym. Proc.*, 19 (3), 296-302, 2004.
- [40] Zhou Y., Fernandez-Pello A.C., An enthalpy temperature hybrid method for solving phase change problems and its application to polymer pyrolysis and ignition, *Comb.Theory modelling*, 4(4), 477-493, 2000.
- [41] A. Seyni. « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produit par Co-broyage ». Institut national Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [42] J. Verdu. « vieillissement physique des plastiques ». Techniques de l'ingénieur, 2002.
- [43] G. Q. Chen, "A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry," *Chemical Society Reviews*, 38, 2434–2446, 2009.

- [44] X Collin "Modélisation Cinétique de la Thermo oxydation de Matériaux Polymères et Composites à Hautes Performances thermomécaniques». Thèse ENSAM (2001).
- [45] J. Verdu, "Vieillissement physique", Techniques de l'ingénieur, (1980).
- [46] C. Menguy, "Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides", Techniques de l'ingénieur, D 2310, D2II, (1997).
- [47] livre verdu 2002b.
- [48] E. Richaud, J. Verdu. « vieillissement chimique des polymères – Mécanisme de dégradation ». Techniques de l'ingénieur, 2011.
- [49] J. Verdu. « Différents types de vieillissement chimique des plastiques ». Techniques de l'ingénieur, 2002.
- [50] X. Buch. « Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde ». Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000.
- [51] J. Verdu, « Vieillissement Physique des Plastiques. », Techniques de l'Ingénieur, Ed. Afnor technique, traité Plastiques et Composites, A 3 150, 1990.
- [52] J. Verdu, « Vieillissement chimique des plastiques. » Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor technique, AM 3 152, 2002.
- [53] J. Verdu. Vieillissement chimique des plastiques, Techniques de l'ingénieur, publication am3151, 2002, 14p.
- [54] K. Hamad, M. Kaseem, F. Deri. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works, Polymer Degradation and Stability 98, 2013, p. 2801-2812
- [55] M.D.H. Beg, K.L. Pickering. Reprocessing of wood fiber reinforced polypropylene composites. Part I, Effect on physical and mechanical properties. Composites Part A 39, p. 1091-1100, 2008.
- [56] A. Bourmaud, C. Baley. Investigations on the recycling of hemp and sisal fiber reinforced polypropylene composites. Polymer Degradation and Stability 92, p. 1034-1045, 2007.
- [57] P.V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. Composites Science and Technology 59, p. 1625- 1640, 1999.

- [58] G. Guerrica-Echevarria, J.I. Eguiazabal, J. Nazabal, Effects of processing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* 53, p. 1-8, 1996.
- [59] M.H. Martins, M.A. De Paoli, Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing, *Polymer Degradation and Stability* 78, p. 491-495, 2002.
- [60] Fire-safe polymers. *Contributeurs Wikipedia. Wikipedia, the Free Encyclopedia.* Disponiblesur:[http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Firesafe\\_polymers&oldid=64106285](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Firesafe_polymers&oldid=64106285) (Consulter en janvier 2015).
- [61] [//www.biomens.eu/media/misc\\_media/20\\_recyclage-plastique.pdf](http://www.biomens.eu/media/misc_media/20_recyclage-plastique.pdf).
- [62] M. B, Shriver. K, Beiter and K, Ishii. Characterization of recycled Injection molded plastics for material life-cycle analysis, *SPE ANTEC Proceedings*, May, 1994.
- [63] A, Colbeaux. Compatibilisation de mélanges PP/PE par extrusion réactive, thèse de doctorat, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaire de l'INSA de Lyon, 2001.
- [64] J, Devaux. Identification des limitations techniques et environnementales du recyclage matière des déchets (HORS BTP), Rapport final, Université catholique de Louvain, 2010
- [65] <http://www.ac-grenoble.fr/college/rives-du-leman.evian/recyclage.pdf>
- [66] <http://www.dechets-plastiques.fr/>
- [67] N, Cherfa. Résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé, Thèse Magister, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, 2007.
- [68] : T. K, Kossentini. Etude de mélanges PE/PS : Contribution au recyclage, thèse d'état de l'institut national des sciences appliquées de Lyon, p.8, 2003.
- [69] Aurrekoetxea J, Sarrionandia MA, Urrutibeascoa I, MasPOCH M Li. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. *J Mater Sci* 2001; 36:2607e13.
- [70] Da Costa HM, Ramos VD, De Oliveira MG. Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance. *Polym Test* 2007; 26:676e84.
- [71] Naima Touati, Mustapha Kaci, Stéphane Bruzaud, Yves Grohens, The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 1064e1073

[72] Othman N, Ismail H, Jaafar M. Preliminary study on application of bentonite as filler in polypropylene composites. *Polym Plast Technol Eng* 2004;43: 713e30.

[73] Nacera Chibani, Hocine Djidjelli, Alain Dufresne, Amar Boukerrou and Samira Nedjma, Study of Effect of Old Corrugated Cardboard (OCC) in Properties of PP Composites: Study of Mechanical Properties, Thermal Behavior and Morphological Properties. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, V22, Issue 3, 2016, Pages 231–238

## RÉSUMÉ

Dans cette présente étude, nous visons à examiner les effets de cycles d'extrusion répétés sur la structure et les propriétés d'un composite à matrice polyéthylène renforcé par des fibres de bois. Les mélanges ont été préparés par extrusion bi-vis en maintenant les mêmes conditions ( $T=180^{\circ}\text{C}$ ,  $w=75\text{tr}/\text{min}$ ,  $t=7\text{min}$ ). Une partie des extrudats obtenus sont placés entre deux plaques d'aluminium à  $T=180^{\circ}\text{C}$  pour préparation des films, ces derniers serviront d'échantillons d'analyse, l'autre partie va être recyclée répétitivement.

Les altères obtenues à chaque cycle feront l'objet de notre étude, elles ont été soumises à une série de tests microscopiques et mécaniques (IRTF, IF, ...).

Les résultats ont montré que la présence de la fibre de FB n'affecte pas la stabilité des matériaux composites lors de l'opération de recyclage. En effet, après 4 cycles d'extrusion, les propriétés du composite n'ont pas été affectées significativement par rapport à la matrice vierge, laquelle a connu une certaine dégradation.

En conclusion, cette étude a prouvé clairement que les composites présentent de grandes potentialités en termes de recyclage multiple. Sans aucun doute, ceci fera l'objet d'une révolution pour l'industrie et une solution pour la préservation de l'environnement.

Mots-clés : Composite, recyclage thermomécanique, polyéthylène, farine de bois, charge cellulosique.

## Abstract

In this study we aim to examine the effects of repeated extrusion cycles on the structure and properties of a wood fiber reinforced polyethylene matrix composite. The mixtures were prepared by twin-screw extrusion while maintaining the same conditions ( $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $w = 75\text{ rpm}$ ,  $t = 7\text{ min}$ ). Some of the extrudates obtained are placed between two aluminum plates. At  $T = 180^{\circ}\text{C}$  for preparation of the films, these will serve as analytical samples, the other part will be recycled repeatedly.

The alterations obtained at each cycle will be the subject of our study, they have been subjected to a series of microscopic and mechanical tests (IRTF, IF, ...).

The results showed that the presence of the FB fiber provides stability to the composite materials during the recycling operation. Indeed, after 4 cycles of extrusion, the properties of the composite were not significantly affected with respect to the virgin matrix, which experienced some degradation.

In conclusion, this study has clearly demonstrated that composites have great potential in terms of multiple recycling. Undoubtedly, this will be the subject of a revolution for industry and a solution for the preservation of the environment.

Keywords: Composite, thermomechanical recycling, polyethylene, wood flour, cellulosic filler.

