

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA
FACULTE DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

Mémoire de Magister

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Thème

***«Caractérisation de la Morphologie et des Propriétés
Physico- mécaniques de Matériaux Composites
EVA/Farine de Grignons d'Olive/EBAGMA Avant et
Après Recyclage.»***

Présenté par

Melle KAID Nassima

Et soutenu le,/07/2010

Devant le jury :

Président : M. Hocine DJIDJELLI, Professeur à l'Université de Bejaia
Examineur : M. Said BOUHELLAL, Maître de conférences à l'Université de Sétif
Examineur : M. Amar BOUKERROU, Maître de conférences à l'Université de Bejaia
Rapporteur : M. Mustapha KACI, Professeur à l'Université de Bejaia

Juin 2010

Résumé

Le travail réalisé comprend deux parties. La première partie consiste d'abord, en une élaboration de matériaux composites à base de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)/farine de grignons d'olive (FGO) avec et sans l'acrylate de butyle-glycidyl méthacrylate d'éthylène (EBAGMA), utilisé comme agent de couplage, suivie d'une caractérisation de la structure chimique, de la morphologie et des propriétés physico-mécaniques des composites préparés en variant le taux de charge (15, 30 et 45 % en masse). La seconde partie est consacrée au recyclage des matériaux composites EVA/FGO en évaluant les changements opérés dans les propriétés fonctionnelles induits par le nombre de cycles d'extrusion. L'étude a été menée sur des composites EVA/FGO : 70/30 en absence et en présence de l'EBAGMA incorporé à 10 ppc.

La première partie de l'étude révèle que les résultats IR-TF indiquent clairement l'existence d'interactions chimiques entre les différents composés du mélange, notamment une possible réaction d'estérification entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les groupements fonctionnels du terpolymère de l'EBAGMA. La caractérisation par MEB des échantillons composites EVA/FGO montre que la présence de l'EBAGMA produit une meilleure dispersion des particules de la farine de grignons d'olive dans la matrice EVA tout en réduisant leur taille indépendamment du taux de charge. De plus, les composites EVA/FGO compatibilisés se caractérisent par une nette amélioration des propriétés mécaniques et une réduction substantielle du taux d'absorption d'eau.

Dans la deuxième partie de l'étude, les résultats montrent que jusqu'au 5^{ème} cycle d'extrusion, très peu de changements sont observés sur la structure moléculaire et les propriétés physico-mécaniques des matériaux composites EVA/FGO en absence et en présence de l'EBAGMA. Ce comportement pourrait être expliqué par l'activité antioxydante de la lignine contenue dans la FGO qui inhibe les réactions de thermooxydation. De plus, l'analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage révèle une morphologie plus fine avec une meilleure adhésion entre les différents constituants du composite.

Plus globalement, les résultats obtenus permettent de conclure en une possibilité d'un recyclage multiple (au moins 5 fois) de matériaux composites EVA/FGO vierges et compatibilisés.

Mots clés : Ethylène et acétate de vinyle (EVA), farine de grignons d'olive (FGO), acrylate de butyle-glycidyl méthacrylate d'éthylène (EBAGMA), composites, structure/propriétés et recyclage.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de l'Université A. Mira de Bejaia, dont je remercie son directeur, le Professeur **T. SADOUN**.

En premier lieu, je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères à mon directeur de mémoire, le Professeur **M. KACI**, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pour sa confiance et ses suggestions pertinentes et sa disponibilité qui m'ont énormément aidée.

Je voudrais aussi remercier Le **Pr. H DJIDJELI** d'avoir accepté de présider le jury, le **Dr. S BOUHELLAL** et le **Dr. A BOUKERROU** d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à :

-M^{elle} **A. BENHAMIDA** et le personnel de l'Institut de Chimie et Technologie des Polymères (ICTP-CNR) de Naples en Italie.

-M^{me} **S. BENABID** du laboratoire de l'unité de Calandrage de Sétif, pour son soutien, ses encouragements, et sa précieuse aide dans la réalisation de ce mémoire.

- Mr le chef de département de l'université de Sétif, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et ses ingénieurs qui m'ont conseillée et orientée.

-Mr **A. Fetouch**, responsable du laboratoire de l'entreprise S.A.E.L d'Alger.

- Mr. **D. A ALITOURKI** Mr. **S. ALLIANE** et Mr. **Y. ALLOUCHE**, et tout le personnel de l'Entreprise CATEL d'Alger.

- Le personnel de l'Entreprise KPLAST de Sétif.

- Le Directeur de la résidence Universitaire Elhachemi Houcine de Sétif.

- Mr **A BOUFETAH** le Directeur de la résidence Universitaire 24 Avril de Sétif.

Je tiens à remercier toute l'équipe du Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) (**Mmes C REMILLI, N TOUATI, L ZAIDI, et Melles A HAMMA, N DEHOUCHE, K IGGUI, et Mr L NACERI**) pour leur soutien, leur aide et encouragements durant toute la préparation du mémoire. Mes remerciements vont également à **Mmes A.BENAMOR, F.BRADAI** et **Mr M. MAMASSE** et tous les ingénieurs du laboratoire.

Finalement, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont donné le support moral et affectif si importants pour la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces



Je dédie ce travail à :

A mes chers parents, qui m'ont soutenu tout au long de mon cursus. Sur cette terre il n'y a pas de plus beau cadeau que leur amour

A mon frère et à mes sœurs

A toute ma famille

A ma belle famille

A tout (es) mes amis (es)

A mon cher fiancé



SOMMAIRE

| | |
|-----------------------------|------|
| Liste des figures..... | i |
| Liste des schémas..... | v |
| Liste des tableaux..... | vi |
| Liste des abréviations..... | viii |
| INTRODUCTION..... | 1 |

Synthèse bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur les composites polymères/bois

| | |
|---|----|
| I.1 Généralités..... | 4 |
| I.2 Secteurs d'application des composites polymères-bois..... | 5 |
| I.3 Procédés de fabrication des composites polymères-bois | 6 |
| ➤ Les techniques plasturgistes..... | 6 |
| I.4 Composites de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)/ charges cellulosiques | 6 |
| I.4.1 Copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle..... | 6 |
| I.4.2 Les caoutchoucs d'éthylène et d'acétate de vinyle..... | 7 |
| I.4.3 La polymérisation et le processus de production de copolymères EVA | 8 |
| I.4.4 Structure et propriétés de copolymères EVA | 9 |
| I.4.5 Propriétés physiques de l'EVA..... | 10 |
| I.4.6 Application des copolymères d'EVA..... | 11 |
| I.5 Les charges lignocellulosiques..... | 11 |
| I.5.1 Grignon d'olive..... | 11 |
| I.5.2 Composition des charges cellulosiques..... | 12 |
| a. La cellulose..... | 13 |
| b. Les hémicelluloses..... | 13 |
| c. La lignine..... | 14 |
| I.6 Avantages et inconvénients des charges cellulosiques..... | 15 |
| I.6.1 Avantages..... | 15 |

| | |
|--|----|
| I.6.2 Inconvénients..... | 15 |
| I.7 Adhésion des composites polymères/charge cellulosiques..... | 16 |
| -Zone de contact interface/interphase..... | 16 |
| I.8 Propriétés des composites et des mélanges polymères à bases d'EVA..... | 18 |

Chapitre II :

Recyclage des Composites Plastiques-Bois (Plastibois)

| | |
|---|----|
| II.I Introduction..... | 24 |
| II.2 Les modes de traitement des déchets des matières plastiques..... | 26 |
| II.2.1 Enfouissement contrôlé..... | 26 |
| II.2.2 Incinération sans récupération d'énergie..... | 26 |
| II.2.3 Incinération avec récupération d'énergie ou valorisation énergétique..... | 26 |
| II.2.4 Recyclage chimique ou valorisation en matières premières pour la chimie..... | 27 |
| II.2.5 Recyclage mécanique ou valorisation de la matière | 27 |
| II.3 La dégradation thermique de l'EVA..... | 29 |

Chapitre III :

Procédures expérimentales et techniques d'analyses

| | |
|---|----|
| III.1 Matériaux utilisés..... | 32 |
| III.1.1 Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)..... | 32 |
| III.1.2 Grignons d'olive..... | 33 |
| III.1.2.1 Préparation de la farine du grignon d'olive..... | 33 |
| III.1.3 Acrylate de butyle-glycidyl méthacrylate d'éthylène (EBAGMA)..... | 34 |
| III.2 Préparation des échantillons composites..... | 35 |
| III.2.1 Calandrage..... | 36 |
| III.2.2 Extrudeuse..... | 36 |
| III.2.3 Moulage par compression..... | 36 |
| III .3. Recyclage des composites..... | 36 |

| | |
|--|----|
| III.4 Techniques de caractérisation..... | 37 |
| III.4.1 Analyse physico-chimique..... | 37 |
| III.4.1.1 Taux de matières minérales (TMM)..... | 37 |
| III.4.1.2 Taux d'humidité (TH) | 37 |
| III.4.1.3 Taux de la lignine (TL)..... | 38 |
| III.4.1.4 Taux de la cellulose et de l'hémicellulose | 38 |
| III.4.1.5 Densité..... | 38 |
| III.4.2 Caractérisation des composites..... | 39 |
| III.4.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 39 |
| III.4.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)..... | 39 |
| III.4.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 39 |
| III.4.2.4 Analyse Calorimétrique différentielle (DSC)..... | 40 |
| III.4.2.5 Essais de traction mécanique..... | 40 |
| III.4.2.6 Indice de fluidité (IF)..... | 42 |
| III.4.2.7 Taux d'absorption d'eau (TH)..... | 43 |
| III.4.2.8 Test de dureté..... | 43 |
| III.4.2.9 Test de densité..... | 44 |

Chapitre IV

Caractérisation des composites

EVA/FGO vierges et compatibilisés

| | |
|--|----|
| IV.1 Analyse par spectroscopie IR-TF de la structure chimique des composites EVA/FGO..... | 45 |
| IV.1.1 Effet du taux de charge..... | 48 |
| IV.1.2 Effet de l'agent compatibilisant EBAGMA..... | 49 |
| IV.2 Mesure de l'indice de fluidité des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction du taux de charge | 54 |
| IV.3 Etude du taux et de la cinétique d'absorption d'eau des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés, en fonction du taux de charge..... | 56 |
| IV.4 Etude de la morphologie des composites EVA/FGO..... | 58 |
| IV.4.1 Effet du taux de charge | 59 |

| | |
|--|----|
| IV.4.2 Effet de l'agent compatibilisant EBAGMA..... | 62 |
| IV.5 Etude des propriétés mécaniques des composites EVA/FGO..... | 65 |
| IV.5.1 Effet du taux de charge sur l'allongement à la rupture | 65 |
| IV.5.2 Effet de l'agent compatibilisant EBAGMA sur l'allongement à la rupture ... | 67 |
| IV.5.3 Effet du taux de charge sur le module d'Young | 68 |
| IV.5.4 Effet de l'agent compatibilisant EBAGMA sur le module d'Young | 69 |
| IV.5.5 Effet du taux de charge sur la contrainte à la rupture | 70 |
| IV.5.6 Effet de l'agent compatibilisant EBAGMA sur la contrainte à la rupture | 71 |
| IV.6 Etude des propriétés thermiques des composites EVA/FGO..... | 72 |
| IV.6.1 Analyse par calorimétrie différentielle (DSC) des composites EVA/FGO | 72 |
| IV.6.1.1 Effet du taux de charge..... | 72 |
| IV.6.1.2 Effet de l'agent compatibilisant EBAGMA..... | 73 |
| IV.6.1.3 Analyse par (DSC) des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction du taux de charge | 74 |
| IV.6.2 Etude des propriétés thermiques par ATG/DTG des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction du taux de charge | 75 |
| Conclusion du chapitre IV..... | 80 |

Chapitre V

Effet de cycles d'extrusion répétés sur la morphologie et les propriétés de composites EVA/FGO vierges et compatibilisés

| | |
|--|----|
| V.1 Analyse de la structure chimique de composites EVA/FGO par spectroscopie IR-TF en fonction du nombre de cycles d'extrusion répétés..... | 82 |
| V.2. Évolution de l'indice de fluidité en fonction du nombre de cycles d'extrusion. | 85 |
| V.3 Morphologie de composites EVA/FGO par MEB après recyclage..... | 87 |
| V.4 Etude des propriétés mécaniques des composites EVA/FGO en fonction de l'effet du nombre de cycles d'extrusion répétés..... | 90 |
| V.4.1 Module d'Young..... | 91 |
| V.4.2 Contrainte à la rupture | 92 |
| V.4.3 Allongement à la rupture..... | 93 |

| | |
|--|----|
| V.5 Etude du taux d'absorption d'eau des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction du nombre de cycles d'extrusion répétés | 96 |
| Conclusion du chapitre V | 97 |
| Conclusion générale..... | 99 |
| Références bibliographiques | |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 Production mondiale de l'industrie bois polymères de 2002 à 2010..... | 4 |
| Figure 2 Applications des fibres naturelles pour la fabrication de composites polymères-bois..... | 5 |
| Figure 3 Thermogrammes ATG et DTG de l'EVA en milieu inerte (N ₂)..... | 19 |
| Figure 4 Micrographies en MEB de la surface fracturée de composites PP/EVA/FP : 40/40/20 % en masse. a) Avant extraction et b) Après extraction. 2000X. | 22 |
| Figure 5 Proportions des diverses substances composant les déchets urbains générés en Suisse en 2001..... | 25 |
| Figure 6 courbe de traction-allongement des matériaux polymères..... | 42 |
| Figure 7 Machine de traction..... | 42 |
| Figure 8 Spectres IR-TF enregistrés dans la région 4000-600 cm ⁻¹ des échantillons suivants : (a) EVA, (b) EBAGMA et (c) FGO..... | 47 |
| Figure 9 Spectres IR-TF de l'EVA et de composites EVA/FGO en fonction du taux de charge enregistrés dans la région 4000-3000 cm ⁻¹ et 1900-1600 cm ⁻¹ | 48 |
| Figure 10 Spectres IR-TF de l'EVA et de composites EVA/FGO/EBAGMA en fonction du taux de charge enregistrés dans la région 3800-700 cm ⁻¹ | 50 |
| Figure 11-a Spectres IR-TF de l'EVA, EBAGMA et de composites EVA/FGO/EBAGMA : 55/45/15 (% en masse) enregistrés dans la région 1300-700 cm ⁻¹ | 51 |
| Figure 11-b Spectres IR-TF de l'EVA, de composites EVA/FGO:55/45 et EVA/FGO/EBAGMA:55/45/15 (% en masse) enregistrés dans la région 3800-700cm ⁻¹ | 52 |
| Figure 12 Variation de l'aire de la bande d'absorption centrée à 3380 cm ⁻¹ en fonction du taux de charge (15, 30 et 45% en masse) des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés..... | 53 |

| | |
|--|----|
| Figure 13 Évolution de l'indice de fluidité de l'EVA et de composites EVA/FGO en absence et en présence de l'EBAGMA..... | 55 |
| Figure 14 Évolution du taux d'absorption d'eau par l'EVA et les composites EVA/FGO vierges et compatibilisés..... | 57 |
| Figure 15 Micrographies en MEB de la surface fracturée de composites EVA/farine de grignons d'olive (a. 15 ; b. 30 ; c. 45. % en masse). 1400X | 60 |
| Figure 16 Micrographies en MEB de la surface fracturée après traction mécanique de composites EVA/farine de grignons d'olive (a. 15 ; b. 30 ; c. 45 % en masse). 1400X | 61 |
| Figure 17 Micrographies en MEB de la surface fracturée de composites EVA/farine de grignons d'olive/EBAGMA (a. 15 ; b. 30 ; c. 45 % en masse). 1400X | 63 |
| Figure 18 Micrographies en MEB de la surface fracturée après traction mécanique de composites EVA/FGO/EBAGMA (a. 15 ; b. 30 ; c. 45 % en masse). 1400X | 64 |
| Figure 19 Courbe contrainte-déformation des composites EVA/FGO..... | 65 |
| Figure 20 Effet du taux de charge sur l'allongement à la rupture des composites EVA /FGO vierges et compatibilisés..... | 66 |
| Figure 21 Courbe contrainte-déformation des composites EVA/FGO/EBAGMA | 67 |
| Figure 22 Effet du taux de charge sur le module d'Young des composites EVA /FGO vierges et compatibilisés..... | 69 |
| Figure 23 Effet du taux de charge sur la contrainte à la rupture des composites EVA /FGO vierges et compatibilisés..... | 70 |
| Figure 24 Thermogrammes de DSC de composites EVA/FGO à différents taux de charge enregistrés dans l'intervalle de température -100 à 200°C..... | 72 |
| Figure 25 Thermogrammes de DSC de composites EVA/FGO/EBAGMA à différents taux de charge enregistrés dans l'intervalle de température -100 à 200°C..... | 73 |
| Figure 26 Thermogrammes de DSC de composites EVA/FGO vierges et | |

| | |
|---|----|
| compatibilisés enregistrés dans l'intervalle de température -100 à 200°C..... | 74 |
| Figure 27 Thermogrammes ATG/DTG de l'EVA enregistrés dans l'intervalle de température 0-600°C..... | 76 |
| Figure 28 Thermogrammes ATG/DTG de la FGO enregistrés dans l'intervalle de température 0-600°C..... | 77 |
| Figure 29 Thermogrammes ATG/DTG de l'EBAGMA enregistrés dans l'intervalle de température 0-600°C..... | 78 |
| Figure 30-a Spectres IR-TF enregistrés dans la région 3400-2700 et 1900-1600 cm^{-1} de l'EVA après 3 et 5 cycles d'extrusion comparés avec l'échantillon de référence..... | 83 |
| Figure 30-b Spectres IR-TF de l'EVA après 1, 3 et 5 cycles d'extrusion enregistrés dans la région 1200-800 cm^{-1} | 83 |
| Figure 31 Spectres IR-TF de l'EVA, et des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés avant et après 5 cycles d'extrusion, enregistrés dans la région 4000-800 cm^{-1} | 84 |
| Figure 32 Variation de l'indice de fluidité de l'EVA, de composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction de cycles d'extrusion répétés..... | 85 |
| Figure 33-a Micrographie en MEB de la surface fracturée de composites EVA / farine de grignons d'olive : 70/30 (% en masse) après 1 cycle d'extrusion. 2400X .. | 87 |
| Figure 33 Micrographies en MEB de la surface fracturée de composites EVA/farine de grignons d'olive:70/30 (% en masse) après: b) 2 cycles d'extrusion, c) 3 cycles d'extrusion, d) 4 cycles d'extrusions et e) 5 cycles d'extrusions. 2400X | 88 |
| Figure 34-a Micrographie en MEB de la surface fracturée de composites EVA/farine de grignons d'olive/EBAGMA 70/30/10 (% en masse) après le 1 ^{er} cycle d'extrusion. 2400X | 89 |
| Figure 34 Micrographies en MEB de des surfaces fracturées des échantillons composites EVA/farine de grignons d'olive/EBAGMA 70/30/10 (% en masse) après : b) 2 cycles d'extrusion, c) 3 cycles d'extrusion, d) 4 cycles d'extrusions et | |

| | |
|---|----|
| e) 5 cycles d'extrusions. 2400X | 90 |
| Figure 35 Effet de cycles d'extrusion répétés sur le module d'Young de l'EVA et de composites EVA /FGO vierges et compatibilisés..... | 91 |
| Figure 36 Effet de cycles d'extrusion répétés sur la contrainte à la rupture de l'EVA et de composites EVA /FGO vierges et compatibilisés..... | 92 |
| Figure 37 Effet de cycles d'extrusion répétés sur l'allongement à la rupture de l'EVA et de composites EVA /FGO vierges et compatibilisés..... | 94 |

Liste des schémas

| | |
|---|----|
| Schéma 1 Réaction de polymérisation de l'EVA | 8 |
| Schéma 2 Classification des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle en fonction de la teneur en acétate de vinyle..... | 9 |
| Schéma 3 Etapes d'obtention de grignons d'olive dans une huilerie..... | 12 |
| Schéma 4 Structure moléculaire de la cellulose | 13 |
| Schéma 5 Structure moléculaire de l'hémicellulose..... | 13 |
| Schéma 6 Structure moléculaire de la lignine..... | 14 |
| Schéma 7 Mécanisme de dégradation de l'EVA | 20 |
| Schéma 8 Mécanisme réactionnel proposé pour la déacetylation non-catalytique et sa propagation catalytique dans la chaîne de polymère de PVAc | 30 |
| Schéma 9 Modèle proposé du mécanisme de déacetylation (A), de dégradation inerte de polyène (B) et de dégradation de polyène dans un milieu oxydatif(C)..... | 31 |
| Schéma 10 Structure chimique du copolymère EVA..... | 32 |
| Schéma 11 Structure chimique de terpolymère l'EBAGMA..... | 34 |
| Schéma 12 Forme et dimensions d'une haltère mécanique..... | 41 |
| Schéma 13 Représentation schématique des interactions entre l'EVA et la farine de grignons d'olive dans le composite vierge... .. | 49 |
| Schéma 14 Représentation schématique des interactions entre l'EBAGMA et la farine de grignons d'olive dans le composite compatibilisé..... | 54 |
| Schéma 15 Mécanisme de dégradation de l'EVA..... | 77 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I Propriétés physiques du copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)..... | 33 |
| Tableau II Granulométrie de grignons d'olive..... | 34 |
| Tableau III Propriétés physico mécaniques et thermique de l'EBAGMA.. | 35 |
| Tableau IV Codes et composition des formulations de composites EVA/FGO élaborées. | 35 |
| Tableau V Code des différentes formulations recyclées élaborées..... | 37 |
| Tableau VI Valeurs des constantes calculées à partir de l'équation décrivant l'évolution de l'aire de la bande d'absorption centrée à 3380 cm^{-1} en fonction du taux de charge..... | 53 |
| Tableau VII Valeurs de l'indice de fluidité des composites EVA /FGO en absence et en présence de l'EBAGMA avec différents taux de charges..... | 55 |
| Tableau VIII Taux d'absorption d'eau des échantillons composites EVA/FGO vierges et compatibilisés à l'équilibre..... | 56 |
| Tableau IX Valeurs du module d'Young, contrainte à la rupture et allongement à la rupture des composites EVA /FGO en absence et en présence de l'EBAGMA..... | 71 |
| Tableau X Évolution de la température de fusion de l'EVA et de composites vierges et compatibilisés EVA/FGO et EVA/FGO/EBAGMA avec les différents taux de charges (15, 30 et 45 % en masse). | 75 |
| Tableau XI Evolution des propriétés thermiques de l'EVA, FGO et de l'EBAGMA..... | 79 |
| Tableau XII Evolution des propriétés thermiques de l'EVA et de composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction du taux de charges (15, 30 et 45% en masse)..... | 79 |
| Tableau XIII Valeurs de l'indice de fluidité des composites EVA/FGO vierges | |

| | |
|---|----|
| et compatibles en fonction du nombre de cycles d'extrusion comparée avec l'EVA..... | 86 |
| Tableau XIV Valeurs de la contrainte à la rupture, du module d'Young et de l'allongement à la rupture de l'EVA en fonction de cycles d'extrusion répétés..... | 95 |
| Tableau XV Valeurs de la contrainte à la rupture, du module d'Young et de l'allongement à la rupture de composites EVA/FGO : 70/30 en fonction de cycles d'extrusion répétés..... | 95 |
| Tableau XVI Valeurs de la contrainte à la rupture, du module d'Young et de l'allongement à la rupture de composites compatibles ; EVA/FGO/EBAGMA : 70/30/10 en fonction de cycles d'extrusion répétés..... | 96 |
| Tableau XVII Valeurs du taux d'absorption d'eau à l'équilibre, de composites EVA/FGO vierges et compatibles en fonction de cycles d'extrusion répétés..... | 97 |

Liste des abréviations

EVA : Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle

VA : Acétate de vinyle

PE : Polyéthylène

PP: Polypropylène.

PO-g-AM: Anhydride maléique greffé sur les polyoléfines

EBAGMA : Terpolymère de l'acrylate de butyle-glycidyl méthacrylate d'éthylène

GMA : Glycidyl méthacrylate

FGO : Farine de grignons d'olive

EMAA : éthylène- méthacrylique-acide

PEBD : Polyéthylène basse densité

FB : Farine de bois

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

PVC : Polychlorure de vinyle.

PP-EP : Polypropylène-éthylène propylène.

PAVc : Polyacétate de vinyle cationique

IRTF: Infrarouge à Transformée de Fourier.

MEB: Microscopie électronique à balayage

T_g : Température de transition vitreuse

T_f : Température de fusion

T_c : Température de cristallisation

T_d : Température de début de dégradation

ΔH_c : Enthalpie de cristallinité

FP : Farine de Pin

σ_r : Contrainte à la rupture

E_y : Module d'Young

ε_r : Allongement à la rupture

ATG : Analyse thermogravimétrique

F15, F30 et F45 : Formulations des composites vierges à **15, 30 et 45** % du taux de la FGO.

F15C, F30C et F45C : Formulations des composites compatibilisés à **15, 30 et 45** % du taux de la FGO

Introduction

Introduction

Les matériaux composites à matrice polymère ne cessent d'évoluer vers des produits qui combinent à la fois des considérations économiques (coût modéré) et des exigences de performance [1]. De plus, dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites polymères tendent à intégrer un caractère écologique, c'est-à-dire des matières recyclables ou biodégradables [2,3].

Les plastibois sont des matériaux fabriqués à partir de polymère thermoplastique ou thermodurcissable renforcé par une charge de bois [4,5], dans le but d'obtenir un produit associant certaines caractéristiques des deux matériaux de base telles que l'apparence du bois et la performance du plastique [6].

Les matrices polymères appliquées dans la fabrication de composites plastiques/bois sont souvent constituées de polyoléfines (PE et PP) [1,5,7] ainsi que de copolymères de type élastomère [5]. Le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) est un thermoplastique élastomère possédant des propriétés intéressantes, notamment une très bonne isolation électrique, une résistance aux intempéries, une excellente résistance à l'ozone, une résistance vigoureuse aux basses températures, une haute élasticité et une excellente transparence [8,9]. De plus, la présence de l'acétate de vinyle dans la structure moléculaire de l'EVA lui confère un rôle de polymère réactif, très recherché dans l'élaboration des plastibois.

Les plastibois offrent également la possibilité de recycler des résidus de l'industrie agricole comme charge à l'image des grignons d'olive qui constituent des matériaux lignocellulosiques [10].

Toutefois, la combinaison de la charge cellulosique avec l'EVA pose le problème de déficit de compatibilité entre la matrice polymère et la charge de bois [11]. Plusieurs méthodes sont proposées pour améliorer les interactions matrice-charge et réduire le caractère hydrophile de la cellulose. En général, ces méthodes suggèrent

l'addition d'un agent de couplage dont la structure chimique renferme une fonction réactive avec les hydroxyles de la cellulose et une chaîne apolaire ayant des affinités avec la matrice polymère. Plusieurs types de compatibilisants sont rapportés en littérature [11,12,13]. Les plus intéressants sont les polyoléfinés maléiques (PO-g-AM), les isocyanates et les silanes. Plus récemment, le terpolymère de l'acrylate de butyle-glycidyl méthacrylate d'éthylène (EBAGMA) a été testé avec succès comme compatibilisant dans les systèmes PE/farine de grignons d'olive et PP/farine de bois [10,14]. Toutefois, en se référant à la bibliographie, aucune étude n'a encore été menée sur l'application de l'EBAGMA comme agent de couplage dans les systèmes composites EVA/charge de bois et plus particulièrement, la farine de grignons d'olive (FGO).

Un autre aspect traité dans cette étude concerne le devenir des déchets de composites polymères/bois. Compte tenu de l'accroissement sans cesse de la consommation de ce type de matériaux composite, il est indispensable de trouver des méthodes de recyclage accessibles et capables de récupérer les quantités de déchets générés. Le recyclage mécanique constitue de loin, la technique la plus adaptée. Plus simple à mettre en œuvre par extrusion ou injection et moins coûteuse, elle permet de réintroduire à nouveau les matériaux dans un second cycle de vie [10,15]. Même si une littérature abondante est disponible notamment sur la mise en œuvre de plastibois vierges et recyclés et l'évaluation de leurs performances, les travaux publiés sur les composites EVA/FGO sont plutôt rares, dont le potentiel semble pourtant très intéressant.

Les principaux objectifs assignés à notre travail portent d'une part, sur la préparation de composites à base de copolymères d'EVA et de farine de grignons d'olive en étudiant les effets seuls ou combinés du taux de charge et du terpolymère de l'EBAGMA utilisé comme agent de couplage. La structure moléculaire, la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques des composites EVA/FGO ont été analysées par plusieurs techniques en variant le taux de charge : 15, 30 et 45% en masse. Et, d'autre part, d'étudier le recyclage des composites EVA/FGO en présence

et en absence du terpolymère de l'EBAGMA. L'étude consiste à évaluer l'effet de cycles répétés d'extrusion sur la structure et les propriétés du système EVA/FGO : 70/30.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à un état de l'art dans le domaine des composites, avec une synthèse bibliographique sur les matériaux polymères composites, et plus particulièrement sur ceux à matrice d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) en indiquant la composition, les propriétés et les applications.
- Le deuxième chapitre décrit les techniques de recyclage de composites polymères/bois et les méthodes de caractérisation. Dans ce chapitre, sont également présentés quelques résultats sur des études de recyclage de composites polymères/bois.
- Le troisième chapitre porte sur la présentation des matériaux utilisés, la description des procédés de mise en œuvre des échantillons composites, et les techniques d'analyse utilisées.
- Le quatrième chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus avec les interprétations sur la caractérisation des propriétés des composites EVA/FGO en fonction du taux de charge en présence et en absence de l'EBAGMA.
- Le cinquième chapitre rapporte les résultats obtenus et les interprétations appropriées sur la caractérisation des propriétés des composites EVA/FGO : 70/30 vierges et compatibilisés en fonction du nombre de cycle d'extrusion.

Enfin, dans la conclusion générale, est présenté le bilan des acquis de ce travail avec quelques perspectives.

Synthèse bibliographique

Chapitre I
Généralités sur les composites
polymères/bois

Synthèse bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur les composites polymères/bois

I.1 Généralités

L'intérêt porté pour le développement de nouveaux matériaux composites dérivés à partir de matrices polymères thermoplastiques et de charges cellulosiques s'est accru remarquablement ces dernières années [1,5,16]. Ces matériaux composites à renfort cellulosique apportent des avantages économiques et environnementaux [10]. L'industrie des polymères-bois est en émergence à l'échelle internationale [11]. La figure 1 illustre le marché mondial des composites au cours de ces huit dernières années. Entre 2002 et 2010, la croissance est estimée à près de 120% [17,18]. A titre d'exemple, pour ne citer que le marché européen, celui-ci a atteint en 2009, 220 000 tonnes dont 50 % se situent en Allemagne. A l'échelle mondiale, ce marché est estimé à près de 1,5 millions de tonnes en 2010 [19].

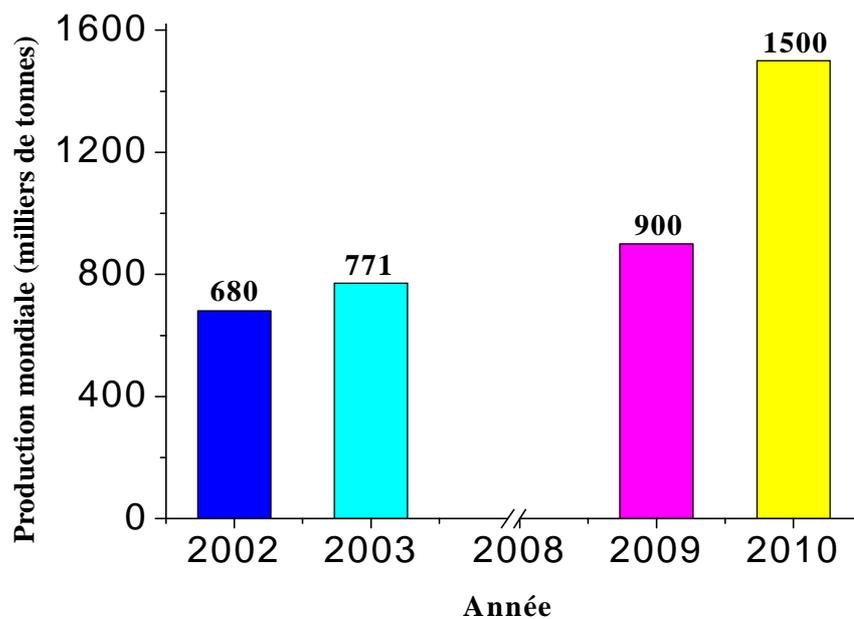


Figure 1 Production mondiale de l'industrie polymères bois de 2002 à 2010

Les matériaux polymères-bois se réfèrent à tous les composites contenant une matrice polymère thermoplastique ou thermodurcissable [20,21] et un renfort ou charge végétale. Ce concept est né en Italie durant les années 1970. Toutefois, l'Amérique du Nord et particulièrement les Etats-Unis, représente la région du monde où la production est la plus élevée.

I.2 Secteurs d'application des composites polymères-bois

Les polymères-bois se répartissent essentiellement sur quatre secteurs décrits en figure 2. La construction prend le dessus avec plus des 2/3 du marché (éléments de bardage, planches, portes et fenêtres, plinthes, rampes, clôtures, patios, etc.). Le reste est partagé entre les produits industriels et de consommation (mobilier de jardin, meubles, armoires, planchers, stores, palettes, produits de transbordement, revêtement des sols, etc.) et l'industrie automobile (panneaux de portes, composants de coffres arrières, des vide-poches, des couvercles de pneus de rechange, etc.) [5,13,22]. Mais, on trouve également quelques applications dans les équipements et infrastructures municipales ainsi que marines (bancs, tables de pique-niques, bordures de jardin, ponts de pièces de bateaux, etc.).

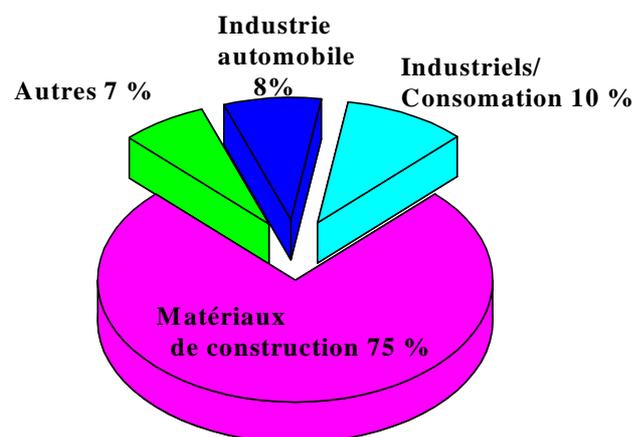


Figure 2 Applications des fibres naturelles pour la fabrication de composites polymères-bois

I.3 Procédés de fabrication des composites polymères-bois

Selon leur usage, plusieurs formes et formulations de composites polymères /bois sont utilisées. Ceci nécessite une variété de procédés de fabrication. Il y a deux grandes techniques de fabrication, celles reposant sur les techniques plasturgistes, et celles reposant sur les techniques de l'industrie du bois [2].

➤ Les techniques plasturgistes

La fabrication des composites thermoplastiques/bois est souvent un procédé composé de deux étapes. En premier lieu, les matières premières (polymère, additif et fibres végétales) sont mélangées en un processus appelé mélangeage (compoundage) afin de former un mélange appelé le compound [23]. Le compoundage est la dispersion des fibres ou charges végétales et additifs dans le polymère fondu [2,23]. Ce mélangeage correspondant à une phase fondue du polymère utilisé, est le point commun de toutes les techniques plasturgistes [2]. Le compound obtenu peut être immédiatement pressé, formé en produit fini ou en granulés pour un futur traitement. On retrouve ainsi différentes techniques plasturgistes telles que l'extrusion, le moulage par injection, le calandrage, le thermoformage et le moulage par compression. Toutefois la technique la plus utilisée est l'extrusion bis-vis [23]. Il est important de noter que les paramètres de fabrication comme la vitesse de rotation du mélangeur, la température, le temps, l'humidité, etc., influencent les propriétés du composite produit [2] ainsi que les propriétés de la fibre utilisée, c'est-à-dire sa composition, sa morphologie, ses propriétés thermiques, mécaniques, et hygroscopiques.

I.4 Composites de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)/ charges cellulosiques

I.4.1 Copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle

Le premier brevet en copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) comme il est couramment nommé, a été accordé à ICI en 1938 [24-26]. Mais, il fallait plus de 20 ans pour que le processus de polymérisation soit optimisé et que les premiers produits soient disponibles sur le marché. Le développement des résines

thermoplastiques s'est fait en 1964. Ces résines sont connues pour leurs bonnes propriétés physico-mécaniques [8].

Aujourd'hui, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) peuvent être produits pour couvrir une gamme complète de taux de comonomères : 99:1 à 1:99 (éthylène: acétate de vinyle). Les copolymères EVA contenant environ 5 à 50 % en masse d'acétate de vinyle sont les produits les plus couramment utilisés, en particulier pour produire des plastiques et caoutchoucs souples [8].

Ses monomères sont l'acétate de vinyle (VA) et l'éthylène [25]. Ces deux constituants peuvent être copolymérisés [25] dans toute proportion avec l'augmentation du taux d'acétate de vinyle, le matériau devient plus souple et transparent [8]. Le polyéthylène et le polyacétate de vinyle sont des plastiques rigides à température ambiante. Dans le cas du polyéthylène, la rigidité découle du fait que le matériau est partiellement cristallin, alors même que la température de transition vitreuse de la phase amorphe du polymère est bien en dessous de la température ambiante. Dans le cas de polyacétate de vinyle, le matériau est rigide, car sa température de transition vitreuse est légèrement supérieure à la température ambiante.

Cependant, les copolymères aléatoires [27-29] d'éthylène et d'acétate de vinyle [30], peuvent être caoutchouteux sur une certaine plage de composition. Les unités d'acétate de vinyle sont capables d'inhiber la cristallinité des unités d'éthylène [31], et ses dernières peuvent être considérées comme un agent plastifiant interne pour la partie acétate de vinyle.

I.4.2 Les caoutchoucs d'éthylène et d'acétate de vinyle

Les caoutchoucs d'éthylène et d'acétate de vinyle disponibles dans le commerce [32] ont une teneur en acétate de vinyle, allant de 40 à 60% en masse [31]. Ils sont chimiquement saturés et ne contiennent pas d'autres groupements fonctionnels que ceux provenant des deux monomères. Par conséquent, ils sont vulcanisés par chauffage avec des peroxydes organiques. Les vulcanisats montrent une bonne résistance à la chaleur, à l'oxygène et à l'ozone [9,33]. La résistance des vulcanisats de caoutchoucs d'éthylène et d'acétate de vinyle à l'huile et aux solvants est supérieure à celle des caoutchoucs d'éthylène propylène. En effet, L'amélioration de la résistance

au gonflement est due à la présence d'unités polaires [34] provenant de l'acétate de vinyle dans le caoutchouc. Comme prévu, la résistance au gonflement augmente avec l'augmentation du taux d'acétate de vinyle du caoutchouc. La résistance au vieillissement thermique se comporte de la même manière.

I.4.3 La polymérisation et le processus de production de copolymères EVA

L'EVA est préparé à partir de l'éthylène par oxy-acétylation, utilisant le groupement acide de l'acide éthanoïque et l'oxygène de l'air, la réaction de polymérisation [25] est comme suit:

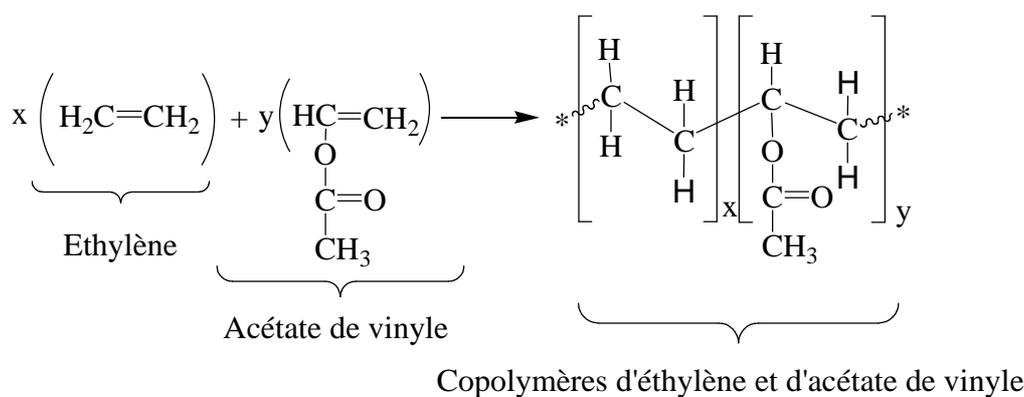


Schéma 1 Réaction de polymérisation de l'EVA [8]

La capacité d'éthylène et d'acétate de vinyle de se copolymériser [31] pour donner des produits couvrant une gamme complète de taux de composition résulte du fait que leur rapport de réactivité est presque identique et proche de 1, sur une large gamme de conditions de polymérisation. En conséquence, la distribution des comonomères le long de la chaîne est aléatoire [30]. Le mécanisme de réaction est une copolymérisation radicalaire en chaîne. L'acétate de vinyle agit comme agent de transfert de chaîne donnant lieu à une large distribution du poids moléculaire et dans le cas d'une polymérisation en masse, on a un poids moléculaire relativement limité. Ce problème peut être surmonté par une polymérisation en solution, par exemple, dans le benzène, le toluène ou l'heptane. Il existe trois procédés différents pour la production de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

- ✓ polymérisation continue en masse.

- ✓ polymérisation en solution.
- ✓ Polymérisation en émulsion.

I.4.4 Structure et propriétés de copolymères EVA

Le polyéthylène est un thermoplastique bien connu avec une température de transition vitreuse très basse d'environ $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ et d'une cristallinité très élevée de 40-60% [35]. Le polyvinyle acétate est également un thermoplastique avec une température de transition vitreuse de $+28\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sa structure est complètement amorphe [36]. Les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle peuvent être synthétisés dans chaque rapport de comonomères. Les polymères obtenus présentent une gamme complète de propriétés allant de matériaux thermoplastiques aux élastomères comme illustré en schéma 2 [8,24,26,28].

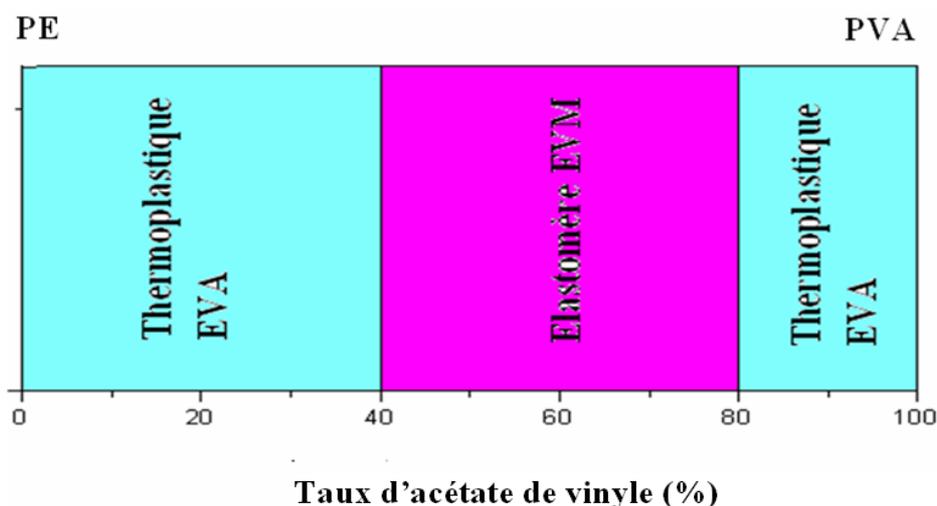


Schéma 2 Classification des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle en fonction de la teneur en acétate de vinyle

En principe, le caractère de l'EVA varie de manière étonnante avec le changement de la teneur en acétate de vinyle [8,24]. A de faibles taux d'acétate de vinyle, les produits se coïncident avec le polyéthylène basse densité (PEBD). Dans la gamme de 5 à 40% d'acétate de vinyle [8], ils deviennent progressivement plus flexibles et caoutchouteux. De 40 à 80%, ils sont amorphes; les matériaux deviennent

caoutchouteux et ont des propriétés mécaniques faibles. Au-dessus de 80%, ils sont plus rigides et cassants.

I.4.5 Propriétés physiques de l'EVA

Le copolymère d'EVA étant semicristallin, se ramollit graduellement avec l'augmentation de la température jusqu'à un certain point dépendant à la fois de la teneur en acétate de vinyle et de chaînes ramifiées avant que les régions cristallines commencent à fondre. La température de fusion ainsi que le taux de cristallinité des copolymères d'EVA sont déterminés en mesurant la chaleur de fusion dans un calorimètre différentiel à balayage (DSC). La température de transition vitreuse est mesurée également dans le même thermogramme que la cristallinité et la température de fusion [30,39].

Les molécules de l'acétate de vinyle avec leurs chaînes latérales volumineuses d'acétate très encombrant perturbent la régularité et donc réduit la cristallinité [31,37]. Elles empêchent les chaînes de polyéthylène adjacentes d'avoir un réseau cristallin [35]. Ainsi, l'augmentation du taux d'acétate de vinyle dans le copolymère EVA réduit la cristallinité et améliore la polarité [34], la flexibilité [38], la clarté et la résistance à la rupture [31].

Les copolymères d'EVA sont généralement résistants aux bases, aux acides non oxydants, aux solutions aqueuses et à certains solvants organiques tels que les alcools. Ils ont toutefois tendance à être gonflés par des solvants halogénés, des hydrocarbures, des esters, des aldéhydes, des cétones, etc. Leur résistance aux solvants diminue avec l'augmentation de la teneur en acétate de vinyle.

Bien que les copolymères d'EVA puissent être considérés comme des caoutchoucs thermoplastiques [26], ils sont aussi facilement réticulés. Une fois réticulé, la stabilité et le module de l'EVA sont renforcés. La réticulation peut être effectuée par irradiation, soit à partir d'une source de cobalt-60 [40] ou par faisceau d'électrons [41,42], ou chimiquement, par le peroxyde ou par greffage des silanes [42].

I.4.6 Application des copolymères d'EVA

Les copolymères d'EVA sont des polymères d'engineering avec plusieurs applications [38,40,43,44,46] notamment comme :

- ✓ Adhésives thermofusibles
- ✓ Agent compatibilisant pour certains mélanges de polymères.
- ✓ Agent de modification des bitumes routiers
- ✓ Additifs pour les huiles
- ✓ Colles
- ✓ Films par extrusions et stratifiés
- ✓ Profilés par moulage
- ✓ Produits en mousse
- ✓ Câbles ignifugés.

Les films d'emballages alimentaires, les sacs à provisions et les films agricoles (serres) sont généralement préparés par le procédé d'extrusion-gonflage [45]. Le matériel de gainage est obtenu en utilisant l'extrusion gainage. Les articles sportifs, les bouchons en plastiques et les accessoires médicaux, etc., sont préparés par le procédé d'injection.

I.5 Les charges lignocellulosiques

Les charges lignocellulosiques englobent les fibres de canne, de bambou, d'avoine, de kenaf, de chanvre, de lin, de jute, de sisal, et la farine de bois. Celle-ci provient de matières ligneuses récupérées à la suite d'opérations de rabotage, de sciage, de sablage ou de recyclage urbain [2].

I.5.1 Grignons d'olive

L'industrie oléicole a une grande importance économique dans plusieurs pays méditerranéens comme l'Espagne, l'Italie, la Grèce, la Turquie, la Tunisie, le Maroc et l'Algérie [10]. Les estimations faites montrent qu'il y'a environ 95 millions d'oliviers en Turquie. L'industrie oléicole fournit, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de sous-produits comme indiqué en schéma 3 [47]. 100 Kg d'olive génèrent en moyenne 35 kg de grignons. Les grignons d'olive qui sont des matériaux

lignocellulosiques, sont récupérés comme résidu de l'industrie agricole en sous-produits pendant le processus de pressage des olives [10,48,49]. Chaque année, des milliers de tonnes de résidus sont rejetés dans la nature ou incinérés causant ainsi une pollution environnementale [48]. La valorisation de ces résidus est devenue une nécessité pour éviter une pollution de plus en plus menaçante. Les champs d'applications des sous-produits de l'olivier sont nombreux et variés, dont on peut citer quelques uns [50].

- ✓ Aliments pour bétail
- ✓ Combustibles

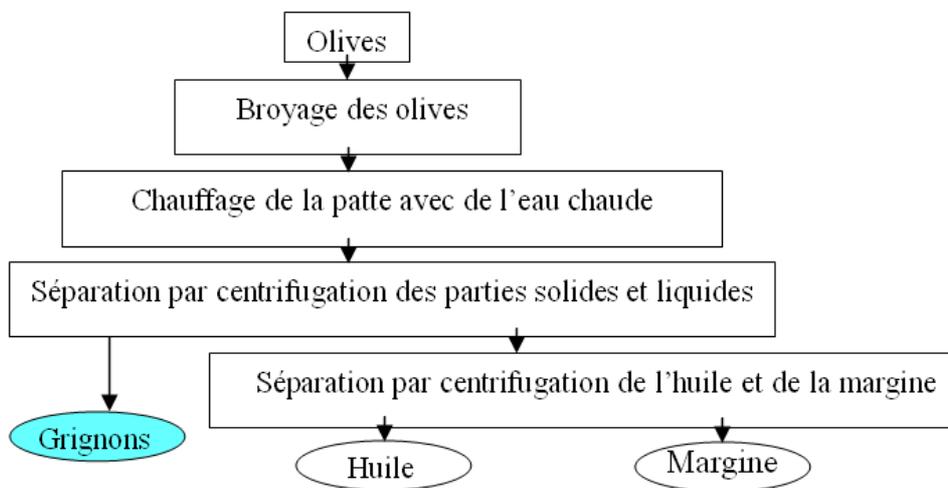


Schéma 3 Étapes d'obtention de grignons d'olive dans une huilerie

I.5.2 Composition des charges celluloses

Les Charges Cellulosiques sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Dans une proportion beaucoup plus faible, elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques [2]. Malgré leur diversité d'origine, leur composition chimique varie très peu ; avec des valeurs moyennes de 50 % en carbone, 43 % en oxygène, 6 % en hydrogène et moins de 2 % en azote et en cendres [51,52]. La teneur de ces constituants change selon l'espèce, les conditions climatiques ou bien l'âge de l'arbre [52].

a. La cellulose

La cellulose est l'un des polymères le plus largement répandu dans la nature. Elle est le constituant majoritaire des parois cellulaires des plantes [8]. Elle présente près de 5 % en masse de substances du bois. C'est une macromolécule à haut poids moléculaire, constituée de chaînes de 1-4 monomères de glucose β liés [1] comme le montre le schéma 4. L'arrangement moléculaire très ordonné et la géométrie de la cellulose sont en relation directe avec la résistance mécanique de la fibre. La cellulose cristalline est l'un des polymères ayant le module d'élasticité le plus élevé, soit environ (136 GPa) nettement supérieur à celui de la fibre de verre (75 GPa) [52].

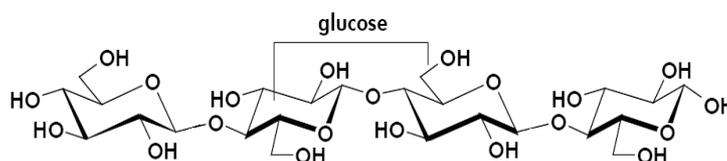


Schéma 4 Structure moléculaire de la cellulose

b. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses par contre, sont des polymères amorphes ramifiés, associant différents sucres autres que le glucose (pentose, xylose, hexose, etc.). Elles sont solubles dans l'eau et sont extraites des parois végétales par des solutions alcalines. Leur composition est d'environ 20 % de la masse du bois [51,52].

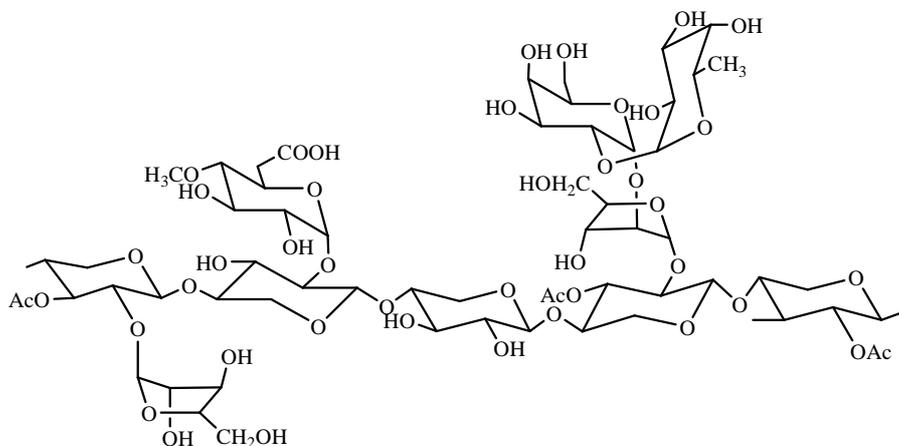


Schéma 5 Structure moléculaire de l'hémicellulose

c. La lignine

Enfin, la lignine dont le terme vient du mot latin *lignum* qui signifie bois, est une substance indispensable dans le royaume végétale [8,53]. C'est une macromolécule aromatique tridimensionnelle de structure amorphe. Elle est composée de deux types de phényles propanes combinés entre eux par une variété de liens permettant de relier les cellules entre elles. Les lignines sont les deuxièmes principaux constituants du bois avec une proportion massique de 15 à 30 %. Elles permettent d'assurer la jonction des autres éléments constituant le matériau cellulosique [51,52].

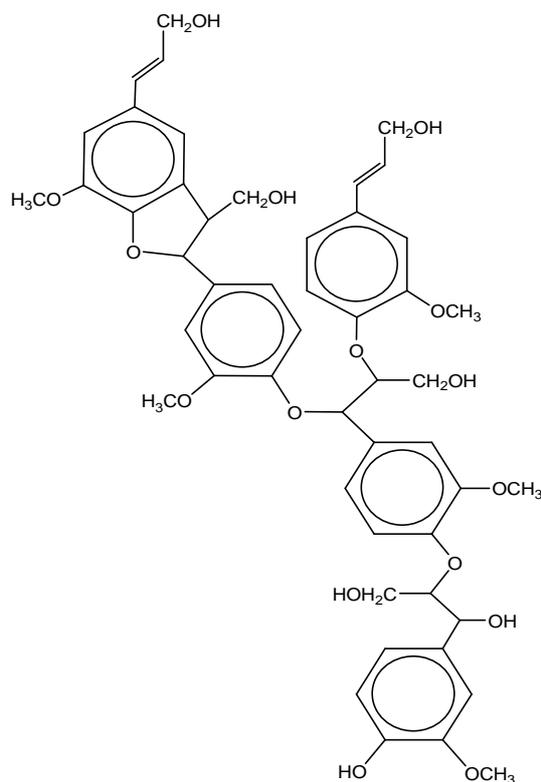


Schéma 6 Structure moléculaire de la lignine

Ces trois constituants principaux de la paroi cellulaire contiennent beaucoup de groupements hydroxyles responsables de l'absorption d'eau et qui fonctionnent comme sites réactifs avec les agents chimiques de modification (anhydrides, silanes, isocyanates, acides stéariques, glycidyl méthacrylate, etc.) [54-57].

I.6 Avantages et inconvénients des charges cellulósiques

I.6.1 Avantages

Les charges cellulósiques (farine ou fibres de lin, chanvre, sisal, grignons d'olive, etc.) présentent plusieurs avantages quant à leur utilisation dans les matériaux composites par rapport aux charges et fibres inorganiques. Leur importance se concrétisent tant sur le plan économique grâce à leur faible coût [1,13,54-56] que sur le plan technique (bonnes propriétés mécaniques, légèreté, faible abrasion, etc.) [57]. Du point de vue écologique, ces matériaux sont connus pour leurs biodégradabilité, non toxicité et disponibilité à bon marché [11,13,59].

I.6.2 Inconvénients

Toutefois, bien que les charges cellulósiques possèdent de nombreuses qualités, elles présentent en revanche, certains inconvénients majeurs lorsqu'il s'agit de les combiner avec des polymères notamment thermoplastiques [21,54,57,59]. Les inconvénients que l'on peut rencontrer sont, entres autres :

- **Humidité** : Celle-ci est un point crucial qui évolue et intervient tout au long de la vie du composite par l'intermédiaire du renfort. Les fibres naturelles sont, à l'origine, très sensibles aux conditions hygroscopiques [60]. Cette sensibilité joue un rôle important sur l'adhésion [13], mais aussi sur les caractéristiques mécaniques et physiques du produit. Le gonflement, la résistance à l'eau ou au feu sont fortement dépendants du renfort.

- **Quantité de renfort** : L'augmentation du pourcentage de renforts lignocellulosiques améliore certaines performances mécaniques des plastibois [12]. Cependant, une trop grande quantité de bois implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de propriétés fonctionnelles dans certains cas. Il faut tenir compte de la teneur maximale en renfort au-delà de laquelle des difficultés majeures apparaissent, notamment au niveau de la transformation plastique. Il est effectivement peu fréquent de trouver dans la littérature, des plastibois fabriqués par des techniques plasturgistes contenant un pourcentage de bois supérieur à 50-60%, pour lesquels il n'y aurait pas

l'apparition de nombreuses difficultés lors du moulage. Ces difficultés sont croissantes dans l'ordre compression-extrusion-injection. L'allongement et la résistance au choc sont amoindris par l'accroissement de la quantité de bois.

I.7 Adhésion des composites polymères/charge cellulosiques

Zone de contact interface/interphase

L'interface se forme au cours du procédé d'élaboration du composite dont le contrôle des conditions opératoires est d'importance majeure. L'interface peut être le lieu où se concentrent les défauts de toutes sortes (porosité, humidité, etc.) [61].

Les propriétés mécaniques des matériaux composites dépendent du mécanisme de transfert de contrainte entre la charge et la matrice. La théorie proposée en littérature scientifique est que la performance des composites peut être améliorée en augmentant la force d'interaction entre la matrice thermoplastique et la farine de bois par la création de fortes liaisons à travers leurs interfaces [3]. Les atomes d'oxygène de la farine de bois confèrent une haute polarité à la cellulose à cause de la nature électro-négative de l'oxygène. Des composés très polaires sont attirés l'un à l'autre par des interactions dipôle-dipôle ou des liaisons hydrogènes [4,58,62]. Il est capital de développer des additifs qui favorisent les interactions fibres-matrices. De nombreuses substances chimiques ont été utilisées comme agents compatibilisants des composites plastiques/bois [11-13,63]. Nous rapportons ci-dessous, les résultats de quelques travaux menés sur la compatibilité des composites polymère/bois.

En 1988, *Maldas et al.* [64], ont étudié la compatibilité entre le polystyrène et la sciure de bois à différents taux de charge, en présence d'agents de couplage tels que les silanes et les isocyanates. Les résultats obtenus ont montré que les propriétés mécaniques des composites PS/sciure de bois sont considérablement améliorées comparées à celles des composites non traités.

En 2001, *Sedlakova et al.* [65] ont rapporté des résultats d'une étude menée sur l'efficacité qui caractérise les copolymères à base de méthacrylate tels que le

poly(éthylène- méthacrylique-acide) (EMAA) comme agent d'interface pour des composites PEBD/farine de bois (FB). En effet, les propriétés mécaniques et les propriétés dynamiques mécaniques obtenues montrent que l'EMAA favorise les interactions entre le PEBD et la FB. Il est également indiqué qu'un des taux élevé de farine de bois couplé à un faible taux d'EMAA dans le système PEBD/FB, conduit à un module d'Young et une résistance au choc élevés.

En 2006, *Salemane et al.* [66] ont rapporté des résultats sur l'utilisation de l'anhydride maléique greffé sur du polypropylène (PP-g-MA) comme compatibilisant dans les composites PP/FB. Les résultats obtenus révèlent que les propriétés des composites sont nettement améliorées en présence du PP-g-MA comparés aux matériaux vierges. L'anhydride maléique du PP-g-MA réagit avec les groupes hydroxyles de la farine de bois dont la conséquence directe est la réduction du caractère hydrophile de la charge cellulosique. Ceci facilite davantage la mouillabilité des particules de bois dans la matrice polymère.

En 2006, *Kaci et al.* [67], ont testé le terpolymère de l'acrylate de butyle-glycidyl méthacrylate d'éthylène (EBABMA) comme compatibilisant dans les composites PP/farine de bois et les résultats obtenus ont été comparés avec ceux du PP-g-MA, utilisé également comme compatibilisant. L'étude indique que les deux compatibilisants assurent une meilleure dispersion de la charge dans la matrice PP, améliorent nettement les propriétés mécaniques à la rupture (contrainte et allongement) et la résistance au choc et réduisent substantiellement le taux d'absorption d'eau des composites PP/FB. Toutefois, l'étude révèle que les résultats obtenus avec l'EBAGMA sont meilleurs que ceux du PP-g-MA.

En 2008, *Djidjelli et al.* [48], dans une étude sur des composites PVC/farine de grignons d'olive incorporée aux taux de 5, 15, et 25% en masse et traitée chimiquement par le chlorure de benzyle, ont rapporté des changements dans les propriétés mécaniques, la stabilité thermique et la capacité d'absorption d'eau des composites élaborés. Les résultats indiquent une diminution de la dureté et du taux

d'absorption d'eau des échantillons composites traités. Par conséquent, les propriétés mécaniques des composites traités sont améliorées et une augmentation de la température de début de décomposition est également observée par rapport aux composites non traités. Ces résultats sont attribués aux réactions d'estérification entre le chlorure de benzoyle et la farine de grignons d'olive qui ont permis de réduire la quantité de groupes hydroxyles de la charge cellulosique induisant plus d'affinité avec la matrice PVC.

I.8 Propriétés des composites et des mélanges polymères à bases d'EVA

En dépit du manque flagrant de résultats disponibles en littérature scientifique sur les composites EVA/charge végétale, nous essayerons de vous présenter quelques travaux dont nous jugeons qu'ils ont un rapport avec la thématique. A ce titre et en 1996, *Chiou et al.* [68] ont mené une étude sur de possibles réactions chimiques entre l'EVA et l'EGMA. Les auteurs ont conclu en l'absence d'interaction entre les deux composés. Toutefois, les réactions plausibles avec l'EGMA concernent celles qui se font avec des polymères ayant certains groupements fonctionnels aux extrémités des chaînes ou dans les chaînes principales, tels que les groupes $-\text{COOH}$ ou $-\text{OH}$ des polyesters et les groupes NH_2 des polyamides.

En 2000, *Varghese et al.* [33], ont montré à partir d'une analyse thermogravimétrique que la dégradation du copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) se fait en deux étapes [69,70] selon la figure 3. La première dégradation commence à 310°C et se termine à 427°C et la deuxième dégradation se produit dans la région comprise entre 446 et 538°C . Le premier stade de dégradation est du à l'élimination de l'acide acétique provenant de l'acétate de vinyle de la chaîne et à la dégradation du segment polyéthylène. La dégradation du polyéthylène est sensible à la présence de structures oxydantes et de branchements. En effet, même à température relativement inférieure à celle du début de volatilisation qui se produit aux environs de 370°C , les fragments de PE dans les segments de l'EVA montre une diminution de la masse moléculaire due à la scission de ces structures qui produit de faibles liaisons. D'après les auteurs, le dernier stade de dégradation est du à la scission des polyènes

épargnés par la première étape de dégradation. Les auteurs ont évalué les pertes de masse durant les 1^{ère} et 2^{ème} étapes de dégradation à 18,7 et 79,4%, respectivement. Sur la courbe DTG (ligne discontinue) de la figure 3, on observe un pic intense à 493°C correspondant à la scission de chaîne du polyéthylène, et un autre pic de moindre intensité à 387°C, attribué à la déacétylation et la dégradation du polyéthylène.

Dans une autre étude rapportée en 2008, par *Uçar et al.* [25] sur la dégradation de l'EVA, ces derniers ont pu identifier des produits liquides formés à 500°C qui sont du naphthalène et du kérosène. Le mécanisme général de dégradation de l'EVA est décrit en détails en schéma 7.

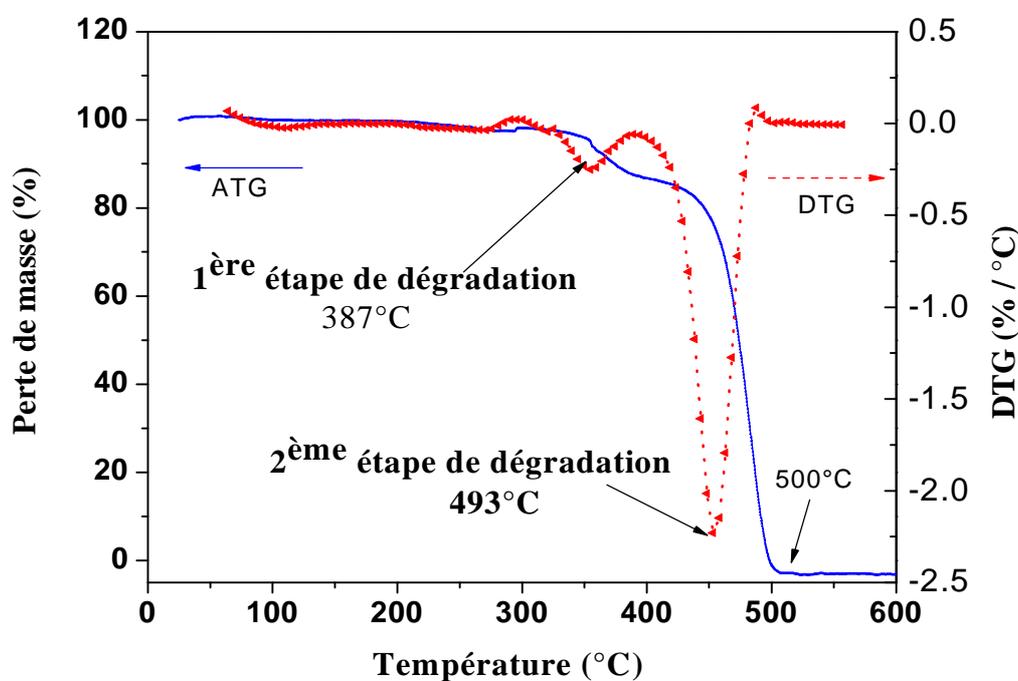


Figure 3 Thermogrammes ATG et DTG de l'EVA en milieu inerte (N₂)

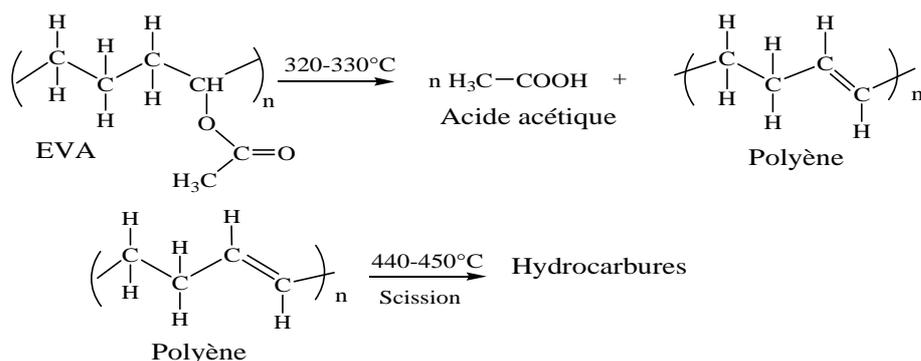


Schéma 7 Mécanisme de dégradation de l'EVA

En 2005, *Maciel et al.* [71], ont réalisé une étude sur la morphologie et les propriétés mécaniques de mélanges PP/EVA en présence du poly(propylène) greffé à l'anhydride maléique (PP-*g*-MA) utilisé comme compatibilisant. Il a été constaté une relation entre l'évolution de la résistance au choc avec la concentration de l'EVA dans le mélange. Le rapport est directement relié aux changements dans la microstructure du à la présence du compatibilisant. Par exemple, pour un taux de 40% en EVA dans le mélange contenant 6,2 pcr de PP-*g*-MA, il est enregistré une augmentation de plus de 270% de la résistance au choc par rapport à la valeur initiale. Ceci indique clairement le rôle de PP-*g*-MA qui est celui d'améliorer l'adhésion interfaciale entre les deux polymères.

En 2006, *Malunka et al.* [72], ont publié un article sur la préparation et la caractérisation des composites EVA/fibre de Sisal. Les auteurs ont étudié les propriétés physiques, morphologiques et les interactions chimiques entre l'EVA et les fibres de Sisal. Les résultats ont montré que le greffage des fibres de sisal sur la matrice EVA a un effet sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites. Les auteurs ont constaté que les composites sont thermiquement plus stables que les éléments de base à savoir la matrice EVA et les fibres de sisal. Cependant, la stabilité thermique des composites diminue avec l'augmentation du taux de fibre de Sisal.

En 2007, *Dikobe et al.* [73], ont étudié l'effet du taux et de la taille des particules de la farine de bois sur les propriétés mécaniques, thermiques et le taux d'absorption d'eau des composites à matrice EVA en présence et en absence du

compatibilisant EGMA. Les résultats indiquent que les particules de petites tailles montrent de meilleures liaisons avec la matrice indépendamment de la présence de l'EGMA. En effet, une augmentation du module d'Young avec l'augmentation du taux de charge est observée tandis que l'allongement à la rupture diminue en présence de la farine de bois aussi bien pour les composites vierges que compatibilisés. En revanche, la température de début de dégradation dépend de la quantité de la farine de bois incorporée dans l'échantillon et non pas de la taille. Pour l'absorption d'eau, celle-ci apparaît plus forte dans les composites vierges et compatibilisés formés avec des particules de bois de petites tailles.

En 2007, *Dikobe et al.* [46], ont travaillé sur l'effet de copolymères (polyéthylène-co-glycidyl méthacrylate) EGMA utilisé comme compatibilisant sur les propriétés de composites EVA/Farine de bois. L'étude de la morphologie par microscopie optique révèle que les composites vierges se caractérisent par une hétérogénéité et une irrégularité de surface à cause de l'incompatibilité entre la FB et l'EVA. Bien que dans l'EVA certains des groupements polaires d'acétate, peuvent réagir avec les fibres cellulosiques hydrophiles, les composites compatibilisés avec 10% d'EGMA montrent une meilleure dispersion des particules de la farine de bois dans la matrice. L'EGMA agit avec la farine de bois, en diminuant l'énergie de surface et son hydrophilicité. Les propriétés mécaniques des composites compatibilisés à 10% sont nettement améliorées par rapport aux composites compatibilisés à 5%.

En 2009, *Yaru Shi et al.* [44], ont mené une étude sur les nanocomposites à base d'EVA/Montmorillonite, préparés à partir d'un mélange de l'EVA avec le polyacétate de vinyle cationique (PAVc) modifié par la montmorillonite. Les résultats indiquent que la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) et la température de cristallisation (T_c), sont indépendantes de la composition pour tous les échantillons analysés. La cristallinité de l'EVA diminue en présence du PAVc modifié ainsi que l'enthalpie de cristallinité (ΔH_c). Cette approche est unique pour préparer des nanocomposites EVA exfoliés. Les propriétés de nanocomposites

EVA/Montmorillonite contenant 5-6% en masse d'argile ont montré des améliorations, notamment une augmentation des propriétés mécaniques.

En 2009, *Dikobe et al.* [74] ont réalisé des mélanges de composites à base de PP/EVA/farine de Pin (FP) par extrusion, puis par moulage par compression. Les résultats indiquent que la température de fusion du PP dans le composite est restée inchangée. Par contre, la T_f de l'EVA dans les composites est inférieure à celles de l'EVA vierge et du mélange PP/EVA. Ceci est interprété comme étant le résultat de la réaction entre la FP et l'EVA. Les chaînes moléculaires de l'EVA sont immobilisées par les particules de la FP qui induisent un processus de cristallisation de l'EVA. Cette conclusion est soutenue par la position des pics de cristallisation qui sont significativement bas par rapport à ceux de l'EVA vierge. L'étude sur la micrographie en MEB des mélanges composites PP/EVA/FP : 40/40/20 a montré des particules intimement couvertes par le polymère (flèche A) qui est probablement l'EVA. Bien que les deux polymères ne se distinguent pas sur la micrographie, les auteurs ont pu supposer avec quelques certitudes que la phase lisse (flèche B) est du PP. L'extraction avec le n-heptane, (flèche de la photo b) montre l'arrachement des particules de la (FP) dans les vides laissés par l'EVA extrait. Ceci confirme que les particules de la (FP) ont été placées dans la phase de l'EVA du mélange non miscible.

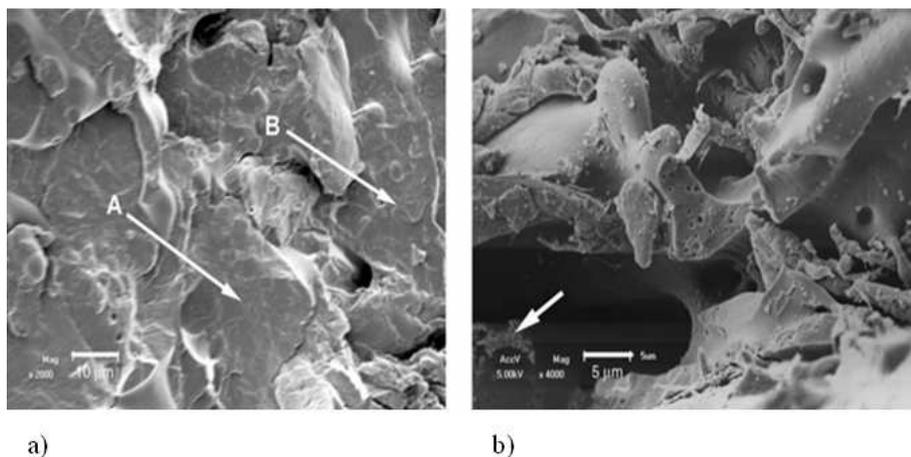


Figure 4 Micrographies en MEB de la surface fracturée de composites PP/EVA/FP : 40/40/20 % en masse. a) Avant extraction et b) Après extraction. **2000X**

Parallèlement, l'analyse par IRTF a montré que la bande d'absorption à 1750 cm^{-1} dans le mélange composite est moins intense que celle de l'EVA vierge. Selon les auteurs, cela est du probablement aux interactions entre les (**-C=O**) de l'EVA et les (**-OH**) de la FP. Les résultats ATG ont montré que les mélanges composites montrent deux phases de dégradation. La première est attribuée à la dégradation de la FP combinée avec la déacetylation et la seconde étape est due à la dégradation du PP et la chaîne EVA. L'étude révèle également, que le module d'Young augmente avec l'augmentation du taux de charge parce que cette dernière est rigide, toutefois, une diminution de l'allongement à la rupture est observée. Ceci s'explique par la restriction de la mobilité des chaînes de la matrice, et aux particules de la charge qui agissent comme des points de défaut.

*Recyclage des
Composites Plastiques-Bois*

Chapitre II :

Recyclage des Composites Plastiques-Bois (Plastibois)

II.1 Introduction

La prise en compte des conséquences des activités humaines sur l'environnement est devenue un des critères d'évaluation des processus de décision gouvernementaux. Face à l'urgence de la situation, les initiatives des gouvernements et de la société civile (Sommet de Copenhague en Décembre 2009, Grenelle de l'environnement, Réglementations environnementales) se multiplient pour tenter d'apporter des réponses aux différentes problématiques environnementales. Parmi celles-ci, la gestion des produits en fin de vie a fait l'objet de nombreuses réglementations dans le but de diminuer la quantité de déchets non traités, mais surtout de trouver des solutions de recyclage pour ces produits et faire ainsi du déchet, une nouvelle ressource [75].

Ces dernières années, l'augmentation sans cesse croissante de l'utilisation de matériaux polymères ou de ses composites dans plusieurs applications de courte durée (emballages), mais également dans les applications à longue durée (construction, bâtiments, automobiles), a généré des quantités considérables de déchets. A titre d'exemple, les statistiques montrent qu'en 2001, les proportions des diverses substances composant les déchets urbains en Suisse sont des plastiques et des composites, comme indiqué en figure 5. Un autre exemple concerne les déchets plastiques générés aux Etats Unis, par exemple en 2005, ces déchets représentent 11,8 % des 246 millions de tonnes de l'ensemble des déchets [76].

L'industrie des matières plastiques, matériau techniquement incontournable dans la société de consommation actuelle, est soumise à des pressions sociétales (pollutions induites par les industries chimiques), environnementales (épuisement du pétrole, gestion des déchets) et réglementaires (directive REACH, devenir des produits en fin de vie) remettant en cause leur devenir dans la société.

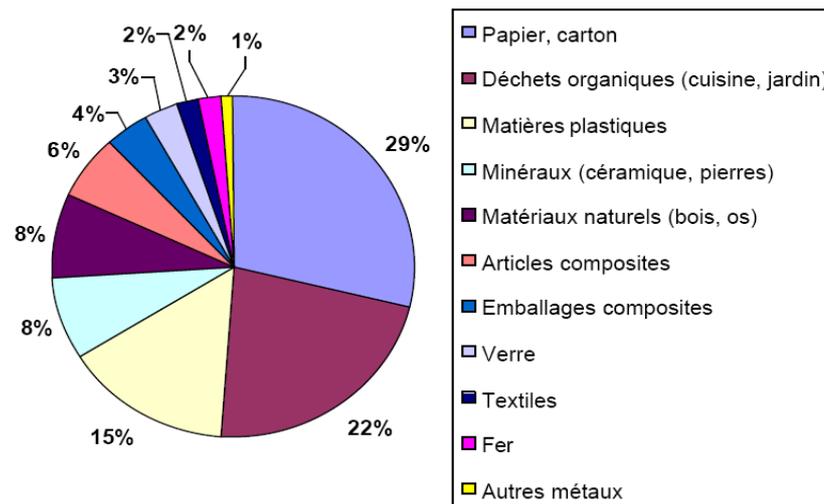


Figure 5 Proportions des diverses substances composant les déchets urbains générés en Suisse en 2001

Que ce soit en termes d'économie de pétrole ou d'élimination des déchets, il est impératif de mettre en place des solutions techniques, économiques et environnementales satisfaisantes pour les matières plastiques.

Une des solutions préconisées est le développement du recyclage qui permettra à la fois d'économiser des ressources qui sont en cours d'épuisement et de faire du déchet, une matière première [75]. Cette solution est la moins coûteuse par rapport au recyclage chimique, la moins polluante en comparaison avec la valorisation énergétique et la plus économique en tenant compte de la perte de matière durant l'enfouissement. En outre, cette méthode permet de réintégrer à nouveau le matériau dans un nouveau cycle de vie soit dans les mêmes ou dans différentes applications.

Aux USA, environ deux tiers des installations de la pétrochimie sont utilisés dans la production de plastiques. Si 25% de ces plastiques sont recyclés, ceci devrait représenter une augmentation de 25% dans la capacité de production des résines [77]. D'ailleurs en 2004, environ 38 % des plastiques consommés sont recyclés en Europe de l'Ouest et plus de 13 % en Nouvelle Zélande [76]. Quant à l'Union Européenne (EU), une réglementation très stricte oblige le recyclage mécanique de 85 % des

composantes automobiles dès 2015. La réduction de la valorisation énergétique ne devrait pas dépasser les 10 % et quant à l'enfouissement il ne représentera que 5 % [78].

Le recyclage des déchets plastiques est encore embryonnaire en Algérie. Son développement dépendra pour une bonne part de l'évolution du contexte législatif en la matière, aujourd'hui très peu contraignant. Le développement de ce type d'activités nouvelles suppose aussi la formation et la stabilisation de cadres expérimentés, ainsi que l'évolution des mentalités, car la culture de recyclage fait encore défaut en Algérie [79].

Dans l'industrie de plastiques la majorité des matières recyclées se fait avec des polymères simples, comme les homopolymères. Cependant, des quantités de déchets de matériaux sont à base de matériaux à systèmes complexes [80].

II.2 Les modes de traitement des déchets des matières plastiques [81]

II.2.1 Enfouissement contrôlé

Une forte part des ordures ménagères et les plastiques qu'elles contiennent sont encore éliminées par ce moyen qui est la forme la plus aisée de se débarrasser de ces résidus. Il a cependant, l'inconvénient d'être ni esthétique, ni valorisant. On peut même parler d'un véritable gâchis en ce qui concerne les plastiques puisqu'une tonne de ces matériaux est énergétiquement équivalente à deux tonnes de pétrole.

II.2.2 Incinération sans récupération d'énergie

C'est encore, pour le moment, la façon la plus efficace et la plus rapide pour faire disparaître les résidus urbains sans cesse croissants. Elle demeure la méthode la plus utilisée par les collectivités.

II.2.3 Incinération avec récupération d'énergie ou valorisation énergétique

Les plastiques constituent une source de chaleur considérable qui enrichit celle des ordures ménagères. En effet, alors qu'ils n'en représentent que 4 à 5 %, ils constituent de 15 à 20 % de l'énergie contenue, valorisant ainsi la récupération de la

chaleur produite. Celle-ci peut être utilisée directement pour le chauffage ou sous forme d'énergie électrique. Cette solution n'est cependant pas parfaite car, d'une part, des matériaux coûteux partent en fumée, et, d'autre part, elle peut induire une pollution par les gaz de combustion rejetés dans l'atmosphère.

II.2.4 Recyclage chimique ou valorisation en matières premières pour la chimie

Le recyclage "chimique" ou "matière première" est spécifique aux matières plastiques. Il peut prendre la forme d'un retour aux monomères de base à partir des polymères et serviront de matières premières pour de nouvelles synthèses chimiques. Un certain nombre de techniques est actuellement à l'étude: La pyrolyse, l'hydrogénation, la gazéification, la décomposition chimique proprement dite. Toutefois, tous ces procédés n'ont pas encore prouvé leur rentabilité économique.

II.2.5 Recyclage mécanique ou valorisation de la matière

Le recyclage mécanique des plastiques consiste en une réduction dimensionnelle des produits, suivie d'une refusion directe et d'un remoulage comme nouvelle matière, éventuellement après addition de produit vierge et/ou additifs permettant de restaurer (en partie) les propriétés initiales. Le produit ainsi obtenu est qualifié de régénéré. L'inconvénient de cette méthode est que toute contamination ou tout mélange peut diminuer la chance de recycler le déchet d'une manière valorisante.

L'extrusion est le procédé commun utilisé pour transformer les polymères, pas seulement pour des produits finis, mais aussi pour la préparation des polymères avec des propriétés spécifiques.

En général, durant l'extrusion, les macromolécules sont soumises à des contraintes mécaniques et thermiques dont les conséquences sont la dégradation du polymère et la perte de ses propriétés physiques. Cette connaissance est d'une grande importance lorsqu'il s'agit de déterminer le nombre de cycles d'extrusion que le polymère devrait subir avant de perdre ses propriétés physiques [81,82].

Une revue bibliographique assez large permet de rapporter quelques travaux menés sur le recyclage de l'EVA et des mélanges à base d'EVA, dont on peut citer notamment, les travaux publiés en 2004 par *Ramirez-Vergas et al.* [80]. Ces derniers ont étudié l'effet de la dégradation sur les propriétés rhéologiques et mécaniques de la re-transformation des mélanges PP-EP/EVA préparés à différentes concentrations 80/20, 60/40, 40/60 dans une extrudeuse bis vis (180 à 220°C). Les mélanges ont été soumis à plusieurs cycles d'extrusion pour un maximum de 9 cycles. Les auteurs ont constaté dans l'intervalle compris entre les 1^{er} et 5^{ème} cycles que les mélanges avec des taux élevés de (PP-EP) induisent des changements dans la masse moléculaire moyenne. Mais, ces changements sont moins prononcés entre les 5^{ème} et 9^{ème} cycles. La scission de chaîne peut être attribuée sans ambiguïté aux copolymères. Dans le même sens, il n'y a aucune évidence de réticulation (même pour le mélange avec un taux élevé d'EVA). Cette interprétation n'exclue pas le déroulement de chacun de ces deux processus. Dans tous les cas, la mesure de la masse peut être le résultat de l'effet antagoniste résultant de la scission de chaînes de PP-EP et de la réticulation de l'EVA. De plus, l'indice de fluidité du mélange 80/20 est supérieur à celui de PP-EP. Après le 3^{ème} cycle, une diminution de l'indice de fluidité du mélange 80/20 est constatée au fur et à mesure que le nombre de cycle augmente, ce qui confirme le déroulement du processus de réticulation de la partie EVA durant le recyclage. D'autre part, la résistance au choc et l'allongement à la rupture ont connu une légère amélioration avec le recyclage, à l'exception des mélanges PP-EP/EVA avec des taux élevés d'EVA (40% et 60% en masse). Ceux-ci montrent une remarquable augmentation dans l'allongement. Par contre, la contrainte à la rupture connaît une légère diminution, mais sans tendance claire.

En 2006, *Zhe Chen et al.* [85] se sont focalisés sur la transformation des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) à haute température allant jusqu'à 200°C. Les échantillons sont caractérisés par différentes techniques d'analyse afin de comprendre le comportement rhéologique et la microstructure de l'EVA. Les auteurs ont trouvé qu'aux températures élevées, la viscosité de l'EVA diminue au début de la transformation. Ceci montre que la dégradation de l'EVA est due

principalement à la scission mécanique de chaînes de polymère. En effet, la chaleur et le cisaillement auquel le polymère est exposé durant l'extrusion provoquent la dégradation thermomécanique. Puis, la viscosité augmente avec le temps de transformation, due à la réticulation provoquée par les peroxydes formés durant la dégradation.

II.3 Dégradation thermique de l'EVA et des mélanges à base d'EVA

Toutefois, on note beaucoup de publications sur la dégradation thermique de l'EVA et des mélanges à base d'EVA. A ce titre, on peut citer deux études qui nous semblent les plus importantes : le travail de *Sultan et Sörvik* [85] mené sur la détermination par GPC de la masse moléculaire et de la distribution de la masse moléculaire de l'EVA dégradé thermiquement à 286-390°C dans une étuve en milieu inerte. Les résultats indiquent un élargissement de la courbe de distribution des masses moléculaires due à la recombinaison des radicaux allyles formés juste après la déacétylation thermique de copolymère d'EVA. A des taux élevés de l'EVA, il y'a formation de gel.

Et le travail de *Rimez et al.* en 2008 [36] qui ont étudié le mécanisme de dégradation de poly (acétate de vinyle) (PVAc) et du poly (éthylène –co-vinyle acétate) avec la RMN et l'ATG. Ils ont constaté qu'entre 300 et 400°C, l'acide acétique est éliminé par (déacétylation) laissant un résidu insaturé ou (le polyène). La déacétylation du PVAc est auto-catalytique. La sur-incorporation des entités d'éthylène dans la chaîne du polymère fait disparaître l'autocatalyse. Entre 400 et 500°C, le polyène se dégrade plus par la réaction de scission de chaîne dans des conditions inertes et s'oxyde éventuellement en CO₂ au delà de 500°C. Dans des conditions inertes, la structure du polyène formée par la déacétylation subit des réactions de scissions de chaînes pour atteindre une dégradation complète. Le polyène formé à partir de PVAc et d'EVA s'oxyde en CO₂ au delà de 500°C. Dans cette étude, les **schémas 8** et **9** sont utilisés pour la modélisation de la cinétique de dégradation des copolymères PVAc et de l'EVA, respectivement.

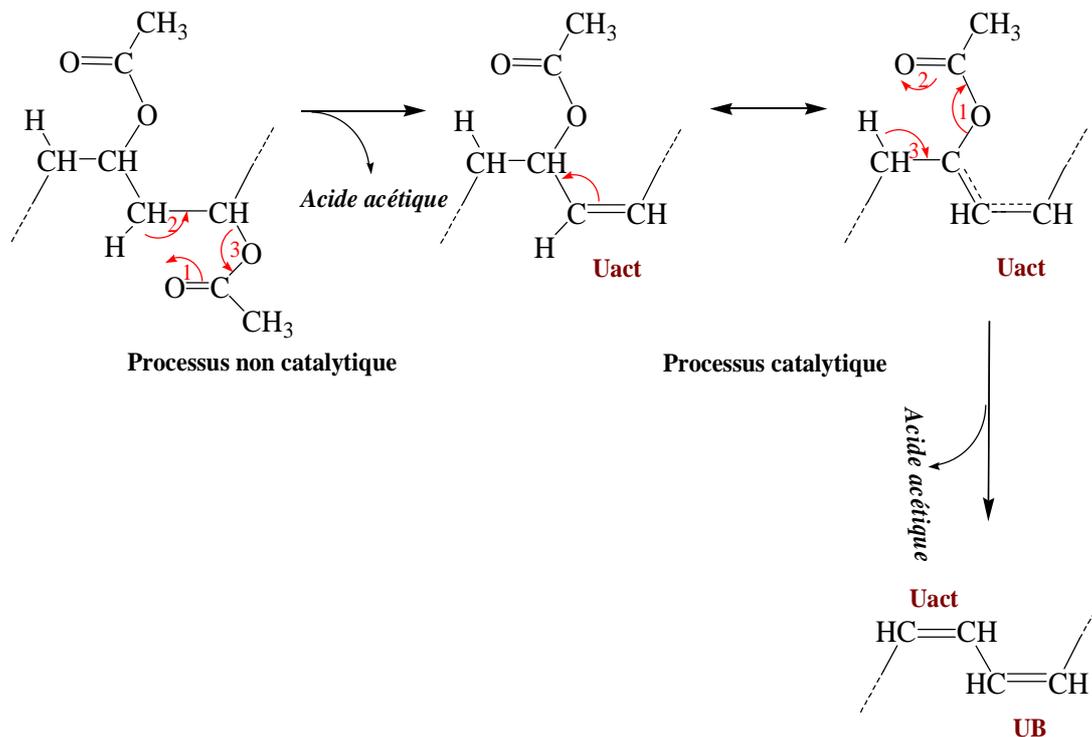
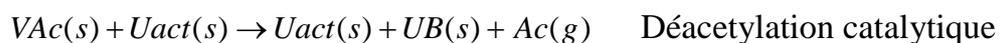


Schéma 8 Mécanisme réactionnel proposé pour la déacétylation non-catalytique et sa propagation catalytique dans la chaîne de polymère de PVAc ; **Uact** : position pour la double liaison catalysant la déacétylation de l'VAc voisin ; **UB** : La double liaison inactive

A) Déacétylation et formation de polyène



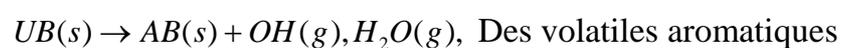
B) Dégradation de polyène en milieu inerte

Réactions de scission de chaînes



C) Dégradation de polyène en milieu oxydative

Carbonisation



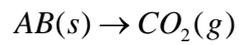
Oxydation

Schéma 9 Modèle proposé du mécanisme de déacetylation (A), de dégradation inerte de polyène (B) et de dégradation de polyène dans un milieu oxydatif(C).

Où : -VAc: Entités d'acétate de vinyle ; -Uact(s): Doubles liaisons catalysant la réaction de déacetylation suivante ; -UB : Déacetylation des entités de vinyle acétate ; -Ac: Acide acétique ; -E: Entités d'éthylène ; -AB: Résidu solide ou aromatique d'éthylène ; -(s): Etat solide ; -(g): Phase gazeuse.

Chapitre III

Procédures Expérimentales et

Techniques d'Analyses

Chapitre III

Procédures Expérimentales et Techniques d'Analyses

Dans cette partie, nous allons présenter les matériaux utilisés dans la préparation des échantillons comprenant la matrices polymère, des composites à base de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)/farine de grignons d'olive (FGO)/Terpolymère de l'acrylate de butyle–glycidyl méthacrylate d'éthylène (EBAGMA).

III.1 Matériaux utilisés

III.1.1 Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)

Le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) utilisé est un copolymère produit par Arkema en France et commercialisé sous le nom de « Evatane ®2805 ». Il a été gracieusement offert, par la Société d'Application d'Elastomères (S.A.E.L) d'Alger (Algérie). Sa structure est illustrée en schéma 10. Les principales propriétés d'Ethylène et d'Acétate de Vinyle (EVA), telle qu'elles sont présentées sur la fiche technique du fournisseur, sont résumées dans le tableau I.

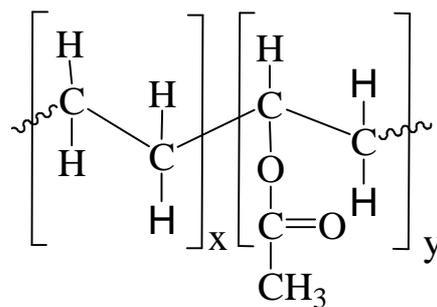


Schéma 10 Structure chimique du copolymère EVA

Tableau I Propriétés physiques du copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)

| COMPOSITION | SPECIFICATION | EVA EVATANE 2805 |
|------------------------------------|---------------|------------------------|
| Structure moléculaire | - | Linéaire |
| Vinyle acétate (% mass) | - | 18 |
| Densité | ASTM D1505 | 0,939 |
| Résistance à la rupture (MPa) | ASTM D412 | 38 |
| Dureté Shore (A) | ASTM D2240 | 90 |
| Forme physique | - | Granulat |
| Indice de fluidité (g/10min) | ASTM D1238 | 1,5 |
| Température de transformation (°C) | ASTM D1525 | 64 |
| Allongement à la rupture (%) | ASTM D882 | >800 |

III.1.2 Grignons d'olive

La charge naturelle utilisée dans ce travail est le grignon d'olive récupéré directement d'une huilerie de la région de Tazmalt de la wilaya de Bejaia. La farine utilisée est préparée après plusieurs étapes.

III.1.2.1 Préparation de la farine de grignons d'olive

a- Lavage : Les grignons d'olive sont lavés avec de l'eau froide puis avec de l'eau chaude pour éliminer les restes de la pulpe et les différentes impuretés.

b- Séchage : Le séchage des grignons d'olive est effectué à une température ambiante pendant 72 heures, puis dans une étuve à 105°C pendant 24 heures.

c- broyage : Nous avons procédé au broyage avec les méthodes traditionnelles à l'aide d'un moulin manuel en pierre ensuite avec un moulin à café.

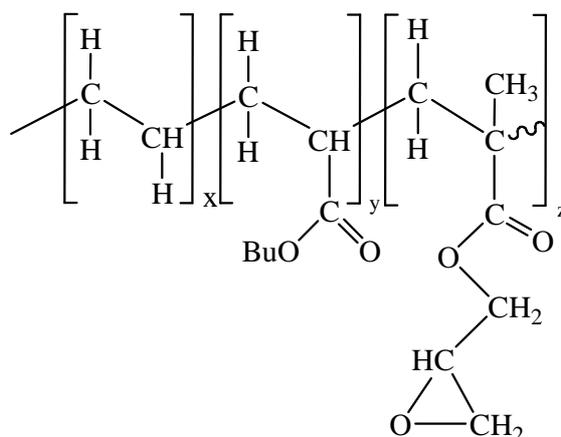
d- Tamisage : la farine a subi une analyse granulométrique à l'aide d'une tamiseuse de type Controlab « Automatique Sieve Shaker D411, pendant une durée de 15 minutes pour sélectionner une fraction de la farine dont le diamètre $\phi < 63\mu\text{m}$. La granulométrie obtenue est illustrée en tableau II

Tableau II Granulométrie de grignons d'olive

| Dimension (mm) | Masse (g) | % Massique |
|----------------|-----------|------------|
| < 0,02 | 2,54 | 0,02 |
| > 0,02 | 9,67g | 0,09 |
| > 0,025 | 220,77 | 2,20 |
| > 0,05 | 365,20 | 3,65 |
| > 0,063 | 145,89 | 1,45 |

III.1.3 Acrylate de butyle-glycidyl méthacrylate d'éthylène (EBAGMA)

Acrylate de butyle-glycidyl méthacrylate d'éthylène (EBAGMA) utilisé comme agent compatibilisant est commercialisé sous le nom d'Elvaloy PTW, par la firme Dupont de Nemours. Cet agent est un terpolymère dérivé de 66.75% massique d'éthylène, 28% massique de l'acrylate de butyle (BA) et de 5.25 % massique de glycidyl méthacrylate (GMA). Sa structure est illustrée en schéma 11.

**Schéma 11** Structure chimique de terpolymère l'EBAGMA

La présence de la fonction époxyde dans le GMA permet d'établir une bonne adhésion entre la matrice et la charge. Par contre, l'acrylate de butyle confère de bonnes propriétés à basse température. Les principales propriétés de l'Elvaloy PTW, telles qu'elles sont données par le fournisseur sont résumées dans le tableau III.

Tableau III Propriétés physico mécaniques et thermique de l'EBAGMA

| PROPRIETES TYPIQUE | NORME | UNIT E | VALEU R |
|---|-------------|-------------------|------------|
| Propriétés physiques | | | |
| Indice de fluidité | ASTM D 1238 | dg/min | 12 |
| Propriétés Mécaniques | | | |
| Résistance à la traction | ASTM D 1708 | MPa | 5 |
| % d'Allongement | ASTM D 1708 | % | 950 |
| Dureté shore A-2 | ASTM D 2240 | | 73 |
| Résistance aux chocs Izod (notched) à 23°C | ISO 868 | KJ/m ² | 6,5 |
| Propriétés thermiques | | | |
| Point de fusion | ASTM D 3418 | °C | 72 |

III.2 Préparation des échantillons composites

- Préparation des prémélanges par calandrage

Trois types de formulations sont proposés pour étudier l'effet de taux de la farine de grignons d'olive dans une matrice de copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène (EVA) en absence et en présence de l'agent de couplage, le terpolymère de l'EBAGMA. La composition des différentes formulations sont indiquées dans le tableau ci-dessous

Tableau IV Codes et composition des formulations de composites EVA/FGO élaborées.

| Formulations | Composition (% massique) | | |
|--------------|--------------------------|-----|-------------------|
| | EVA | FGO | EBAGMA |
| EVA | 100 | 0 | 0 |
| F15 | 85 | 15 | 0 |
| F30 | 70 | 30 | 0 |
| F45 | 55 | 45 | 0 |
| F15 C | 85 | 15 | 5 ^(*) |
| F30 C | 70 | 30 | 10 ^(*) |
| F45 C | 55 | 45 | 15 ^(*) |

(*) : Le pourcentage massique de l'EBAGMA est pris par rapport à la masse totale du mélange.

III.2.1 Calandrage

La matrice polymère (EVA) est introduite entre les deux cylindres de la calandre chauffés à une température de 82 °C tournant à une vitesse de 28 tr/min pour le cylindre arrière et 29 tr/min pour le cylindre avant. Lorsque le film est formé la farine de grignons d'olive est ajoutée en même temps sur toute la longueur du cylindre. Après 10 min, le compatibilisant est ajouté pendant un temps de séjour de 5 min. Des films de 0.2 mm sont obtenus.

III.2.2 Extrusion

Les films préparés sont ensuite coupés en petits copeaux puis introduits dans une extrudeuse monovis. Cette extrudeuse est de type Controlab-20D ayant un diamètre $D = 25$ mm et un rapport $L/D = 20$. Le profile de température le long du cylindre de plastification de l'extrudeuse est $T_1 = 90^\circ\text{C}$, $T_2 = 110^\circ\text{C}$ et $T_3 = 130^\circ\text{C}$). La vitesse de rotation de la vis est de 30tr/min.

III.2.3 Moulage par compression

Des altères d'une épaisseur moyenne de 2,44 mm ont été préparées par moulage par compression à partir des mélanges extrudés et préalablement broyés. La température est fixée à 150°C et la pression à 120 bars. Le mélange subit un préchauffage pendant 10 min sous une pression graduelle allant de 0 pour le dégazage à 100 bars pour enfin être pressés à 120 bars pendant 5 min.

III.3 Recyclage des composites

Trois formulations ont subi une série de cycle d'extrusion, dans une extrudeuse monovis. Cette extrudeuse est de type Controlab-20D ayant un diamètre $D = 25$ mm et un rapport $L/D = 20$. Le profile de température le long du cylindre de plastification de l'extrudeuse est $T_1 = 90^\circ\text{C}$, $T_2 = 110^\circ\text{C}$ et $T_3 = 130^\circ\text{C}$). La vitesse de rotation de la vis est de 60 tr/min. Le code des différentes formulations recyclées élaborées est illustré en tableau V.

Tableau V Code des différentes formulations recyclées élaborées

| Formulations | Nombre de cycle d'extrusion | | | | |
|--------------|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| EVA | EVA 1R | EVA 2R | EVA 3R | EVA 4R | EVA 5R |
| F30 | F30 1R | F30 2R | F30 3R | F30 4R | F30 5R |
| F30 C | F30C 1R | F30C 2R | F30C 3R | F30C 4R | F30C 5R |

III.4 Techniques de caractérisation

III.4.1 Analyse physico-chimique

III.4.1.1 Taux de matières minérales (TMM)

Une prise d'essai est calcinée dans un four à moufle pendant 4 heures à une haute température (800°C). L'échantillon est ensuite ressorti et refroidi dans un dessiccateur. Cet essai est répété trois fois. La masse du résidu minéral est calculée selon l'équation (1):

$$TMM(\%) = \frac{M_2}{M_1} \times 100 \quad (1)$$

Où :

M_1 et M_2 représentent respectivement, les masses de l'échantillon avant et après calcination.

III.4.1.2 Taux d'humidité (TH)

Le taux d'humidité contenu dans l'échantillon de la farine de grignons d'olive est déterminé par gravimétrie. Une prise d'essai (M_i) est séchée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures et refroidi dans un dessiccateur, puis pesée (M_f). Le taux d'humidité est calculé selon l'équation (2) :

$$TH(\%) = \frac{(M_i - M_f)}{M_f} \times 100 \quad (2)$$

III.4.1.3 Taux de la lignine (TL)

Le taux de la lignine est déterminé par une attaque d'une prise d'essai de 5g (M_1) de la farine de grignons d'olive avec une solution tampon acétique. Le mélange est porté à ébullition sous reflux pendant 8 heures à 80°C. Chaque deux heures, 2g de chlorure de sodium sont ajoutés au mélange. Après filtration sous vide et lavage avec l'eau distillée puis avec l'acétone, l'échantillon est séché à 105°C pendant 24 heures pour déterminer la masse (M_2). Le taux de la lignine est calculé par l'équation (3) :

$$\text{Lignine}(\%) = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_2} \right) \times 100 \quad (3)$$

III.4.1.4 Taux de la cellulose et de l'hémicellulose

Le taux de la cellulose est déterminé pour la masse produite dans la phase d'élimination de la lignine (M_2) par une hydrolyse en milieu alcalin avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 2M pendant 30 minutes. Puis, lavée avec l'acide acétique et l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH = 7, l'échantillon est séché à 105°C pendant 24 heures afin de déterminer la masse (M_3). Les taux de la cellulose et de l'hémicellulose sont calculés par les équations (4) et (5), respectivement :

$$\text{Cellulose}(\%) = \left(\frac{M_2 - M_3}{M_1} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Hémicellulose}(\%) = 100 - (\text{Cellulose}(\%) + \text{lignine}(\%)) \quad (5)$$

III.4.1.5 Densité

La densité apparente est mesurée par la méthode pycnométrique, selon la norme NFT51-063. L'éthanol est le solvant de déplacement qui assure une bonne mouillabilité de l'échantillon.

$$d = \frac{\rho(M_2 - M_1)}{(M_4 - M_1) - (M_3 - M_2)} \quad (6)$$

Où :

ρ : Densité du liquide de déplacement.

M_1 : Poids du pycnomètre à vide.

M_2 : Poids du pycnomètre contenant la prise d'essai

M_3 : Poids du pycnomètre contenant la prise d'essai et le liquide.

M_4 : Poids du pycnomètre contenant le liquide de déplacement.

III.4.2 Caractérisation des composites.

III.4.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est effectuée pour observer l'évolution de la morphologie des composites à différents taux de charges ainsi que les composites compatibilisés afin de détecter l'état de dispersion de la farine de grignon d'olive dans la matrice polymère (copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle). L'observation est réalisée à l'aide d'un microscope de type Quanta 200 opérant en mode environnemental sous 5 et 10 volts sur des surfaces fracturées avec l'azote liquide. Les échantillons ont été attachés sur un stub en aluminium.

III.4.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

L'analyse des spectres IR permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans le matériau. Dans cette étude les spectres IR des différents échantillons composites ont été enregistrés en mode absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier IR Affinity-1 de modèle « SHIMADZU ». Un balayage des nombres d'ondes de 4000 à 480 cm^{-1} a été effectué avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} et 40 accumulations pour chaque spectre.

III.4.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est réalisée avec un appareil de type SETARAM TG_DTA92, composé d'une nacelle à échantillon avec une microbalance de grande précision. La nacelle est introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à une rampe en température de 25°C à 700°C avec une vitesse de 20°C/min, sous un flux de gaz inerte (N_2)

III.4.2.4 Analyse Calorimétrique différentielle (DSC)

Les propriétés thermiques des composites EVA/FGO en absence et en présence de l'EBAGMA, ont été étudiées au moyen d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle à balayage « DSC 30 Mettler Analyzer » piloté par micro-ordinateur et équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide.

La masse des échantillons est d'environ 10 mg. Les thermogrammes ont été enregistrés entre -100 à 200 °C avec une vitesse de montée en température de 20°C/min. La température de fusion (T_f) a été déterminée à partir des thermogrammes au maximum du pic endothermique. La valeur de l'indice de cristallinité est donnée par la relation (7):

$$X_c(\%) = \Delta H_f / \Delta H_{fc} \quad (7)$$

Où ΔH_f est l'enthalpie de fusion de l'échantillon, déterminée par l'aire du pic de fusion sur la courbe DSC et ΔH_{fc} est celle du copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) 100% cristallin ; $\Delta H_{fc} = 68 \text{ J/g}$ [30].

III.4.2.5 Essais de traction mécanique

Les tests mécaniques de traction ont été effectués sur des éprouvettes découpées sous forme d'haltère de type H et IV illustrées en schéma 12, selon la norme CEL60811-1-1 et ASTM 638, respectivement à l'aide d'une machine emporte pièce de type «Creuset-Loire» à «CATEL» (Câblerie de Télécommunication d'Alger)

La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des échantillons est effectuée à l'aide d'une machine de traction de marque *Zwick/Roell*, illustrée en figure 7, au sein de la même entreprise.

La vitesse de déformation est maintenue constante et égale à 50mm/min pour limiter les effets viscoélastiques [84] à la température ambiante ($T = 18^\circ\text{C}$). Le traitement des résultats expérimentaux est réalisé à l'aide d'un logiciel de type *Test Xpert* (*Zwick/Roell*).

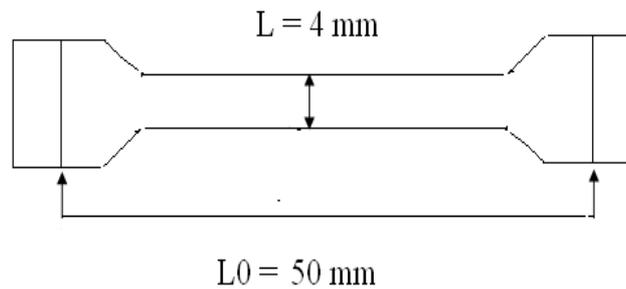


Schéma 12 Forme et dimensions d'une haltère mécanique

Les différents domaines de la courbe représentent la relation contrainte – déformation (en traction de n'importe quel plastique et permettent de déterminer plusieurs propriétés utiles comme indiqué en figure 6. La pente initiale de la courbe permet de déterminer une valeur de module d'Young (module d'élasticité) qui est une mesure de la rigidité ainsi que la contrainte à la limite élastique du matériau, sa résistance à la traction et son degré d'allongement à la rupture [85]. Le pourcentage d'allongement à la rupture est calculé à l'aide de la relation (8) [86].

$$\varepsilon(\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (8)$$

L_0 : longueur initiale de l'éprouvette (mm).

L : Longueur de l'éprouvette à la rupture (mm).

L'épaisseur des éprouvettes est de 2,44 mm. Une moyenne de 6 essais a été réalisée pour chaque échantillon.

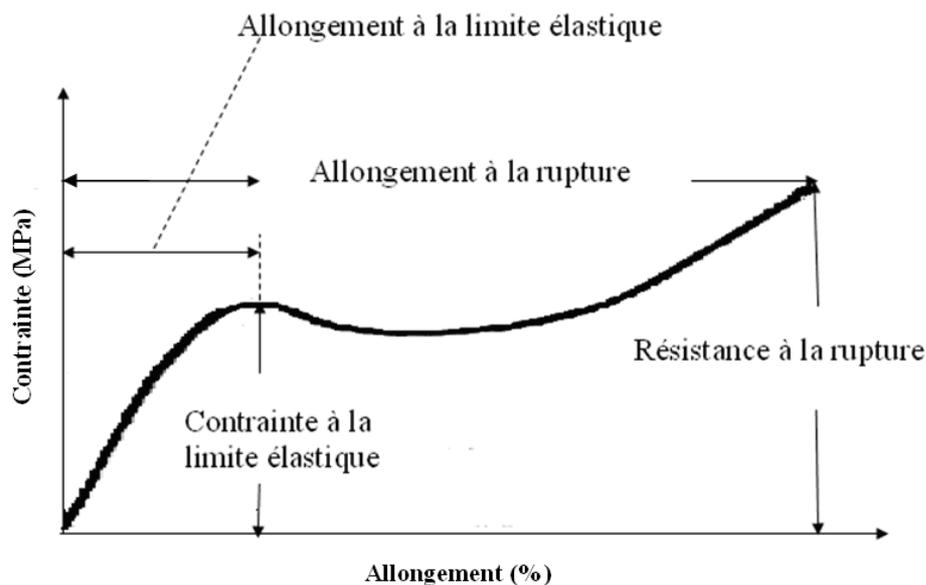


Figure 6 courbe de traction-allongement des matériaux polymères.



Figure 7 Machine de traction

III.4.2.6 Indice de fluidité (IF)

L'évolution de la structure moléculaire induite par l'incorporation des taux de charge (FGO) en absence et en présence de l'agent compatibilisant EBAGMA à été suivie par la mesure de l'indice de fluidité, selon la norme ASTM D1238 (ou NF T 51-016), en utilisant un fluidimètre. Cette méthode traditionnelle est relativement simple. L'échantillon broyé est fondu à une température réglée ($190 \pm 0,5$ °C). On mesure ensuite la masse écoulee (extrudât) à travers une filière (capillaire) normalisée (longueur 8,0 mm ; diamètre intérieur 2,096 mm) en carbure de tungstène, au moyen

d'un piston chargé (masse standard de 2 160 g), pendant un temps donné (valeur du débit massique exprimée en g/10 min).

L'indice de fluidité est calculé selon la relation (9) :

$$IF = \frac{600 \times m}{t} \quad (9)$$

D'où :

IF : Indice de fluidité (g/10min).

m : Masse moyenne des extrudats (g).

t : Intervalle de temps entre deux coupes (s).

III.4.2.7 Taux d'absorption d'eau (TH)

Trois essais au minimum sont réalisés pour des échantillons de 2,5 mm d'épaisseur. Selon la norme ASTM D570. Les spécimens sont immergés dans l'eau distillée à pH= 6 et à une température ambiante jusqu'à obtention de l'équilibre [10]. Avant l'immersion, les spécimens ont été étuvés pendant 12h à 70°C, ensuite refroidis dans un dessiccateur, puis pesés immédiatement après (m_0). Un suivi périodique de la variation du poids est réalisé (m_t). Avant d'effectuer chaque pesée, la quantité d'eau en excès est éliminée en essuyant l'échantillon. Le taux d'absorption d'eau est déterminé par la relation (10) :

$$TH (\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (10)$$

Où :

m_t et m_0 : Les masses du spécimen, avant et après immersion, respectivement.

III.4.2.8 Test de dureté

Le test de dureté consiste à appliquer un effort dont le but d'enfoncer un pénétrateur dans les plaques à analyser. La valeur de la dureté est relevée directement après 15 secondes sur le duromètre shore D selon la méthode d'essai MTD-DSM. Pour avoir des résultats plus précis. Des valeurs dans des zones distinctes de la plaque sont relevées.

III.4.2.9 Test de densité

Le test de densité a été effectué à l'aide d'un appareil de mesure de la masse volumique des matériaux, selon la norme ISO 1183. Le principe de ce test consiste à peser la masse de l'échantillon à l'air libre, notée (A), suivi d'une tare de la balance. Puis on prend le même échantillon et on le pèse sous l'eau distillée. La valeur affichée sur la balance désigne la poussée d'Archimède de l'échantillon notée (P). La masse volumique de l'eau distillée est tirée dans des tables tout en connaissant sa température.

La masse volumique de l'échantillon est calculée selon la relation (11) :

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{A}{P} * \rho_{\text{eau distillée}} \quad (11)$$

Avec :

$\rho_{\text{échantillon}}$: La masse volumique de l'échantillon

$\rho_{\text{eau distillée}}$: La masse volumique de l'eau distillée

A : La masse de l'échantillon dans l'air

P : Poussée d'Archimède.

Résultats et discussions

Chapitre IV

Caractérisation des composites

EVA/FGO avec et sans EBAGMA

Chapitre IV

Caractérisation des composites

EVA/FGO vierges et compatibilisés

IV.1 Analyse par spectroscopie IR-TF de la structure chimique des composites EVA/FGO

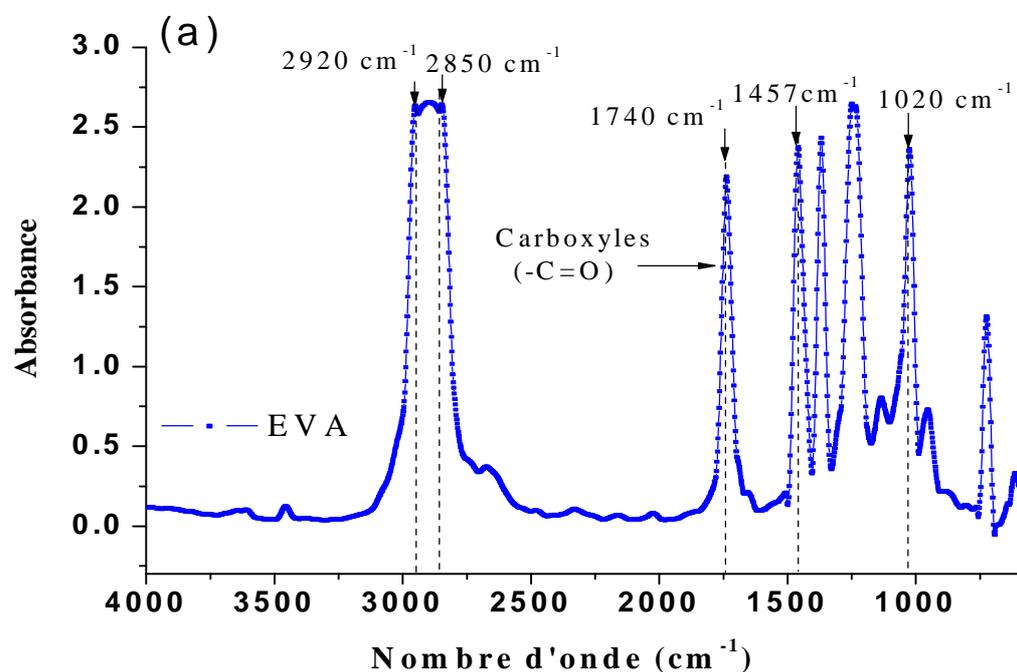
Les spectres IR-TF de l'EVA, l'EBAGMA et la farine de grignons d'olive sont présentés en figure 8-a, b, et c, respectivement. Les spectres IR-TF enregistrés en mode absorbance sont donnés dans l'intervalle $4000-600\text{ cm}^{-1}$

En figure 8-a relative à l'EVA, on observe la présence des bandes d'absorption à 2850 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} qui sont caractéristiques des vibrations d'élongations asymétriques et symétriques des groupements (-C-H) du polymère [46,69,72]. La bande d'absorption à 1457 cm^{-1} correspond aux vibrations de cisaillement des groupements (-CH₂). Les vibrations de cisaillement et de balancement des groupements (-CH₃) absorbent respectivement à 1373 et 1120 cm^{-1} [24]. On constate la présence de la bande d'absorption typique au environ de $\nu_{\text{max}} = 1740\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux vibrations des groupements carboxyles (-C=O) des esters présents dans l'EVA [24,46,72,87].

En figure 8-b relative à l'EBAGMA, on observe l'existence de bandes d'absorption à 2920 cm^{-1} et à 2888 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupements (-C-H). On observe aussi des bandes d'absorption à 1460 cm^{-1} et à 730 cm^{-1} attribuées respectivement aux cisaillements et balancements des groupements (-CH₂)_n de la partie éthylène de l'EBAGMA [88,89]. Par contre, les bandes d'absorption à 1736 et 1640 cm^{-1} sont attribuées selon la littérature [87] aux groupements carbonyles (-C=O) du glycidyl méthacrylate (GMA) et des liaisons (-C=C-) de l'acrylate de butyle (BA), respectivement [88,89]. Sur la même figure, on constate une bande d'absorption à 911 cm^{-1} qui caractérise les

vibrations de cycle oxirane du groupement GMA et une autre bande d'absorption intense à 1167 cm^{-1} assignée à la présence des éthers (-C-O-C-)[88].

En figure 8-c relative à la farine de grignons d'olive, on observe l'existence d'une bande d'absorption aux alentours de 3380 cm^{-1} associée aux vibrations d'élongation des hydroxyles [72,90,91] et d'une autre bande avec $\nu_{\max} = 2900\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison (-C-H) [72,91]. Ensuite, la région comprise entre 1647 cm^{-1} et 1652 cm^{-1} est probablement due à l'eau absorbée par la cellulose cristalline [89]. On constate également une bande d'absorption avec $\lambda_{\max} = 1738\text{ cm}^{-1}$ et une intense bande à 1462 cm^{-1} , elles sont respectivement attribuées, aux vibrations d'élongation des carbonyles (-C=O) et aux vibrations de déformation des liaisons (-C-H) des cycles aromatiques appartenant aux groupements acétyles et xylène de l'hémicellulose ainsi qu'aux groupements aldéhydes, esters et benzène de la lignine [91-92].



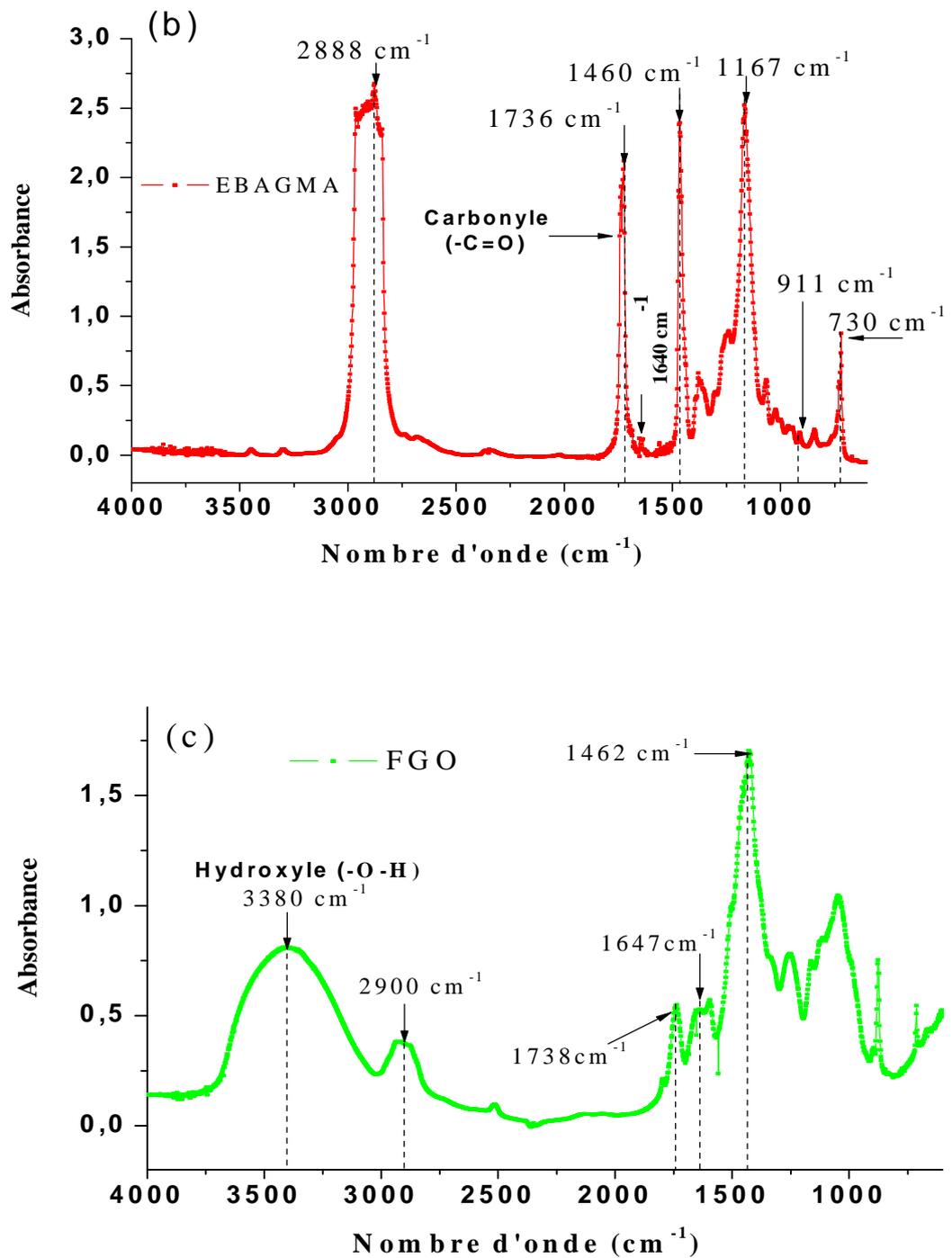


Figure 8 Spectres IR-TF enregistrés dans la région 4000-600 cm^{-1} des échantillons suivants : (a) EVA, (b) EBAGMA et (c) FGO

IV.1.1 Effet du taux de charge

La figure 9 présente les spectres IR-TF de l'EVA (spectre 1) et des échantillons composites EVA/FGO à différents taux de charge (15, 30 et 45% en masse) qui

correspondent aux (spectres 2, 3 et 4) respectivement, enregistrés entre 3800 et 1600 cm^{-1} . On constate initialement l'apparition d'une large bande, centrée à 3380 cm^{-1} attribuée aux groupements hydroxyles (-OH) dont l'intensité augmente avec l'augmentation du taux de charge. On observe une bande d'absorption localisée à 1740 cm^{-1} correspondant aux groupements esters (-C=O) présents à la fois dans la structure de l'EVA (acétate de vinyle) [46] et dans la farine de grignons d'olive (hémicellulose et la lignine). La présence de groupements polaires à la fois dans la matrice EVA et dans la farine de grignons d'olive pourrait engendrer des affinités. En effet, Luyt *et al.* [46] ont rapporté dans leur étude que des interactions chimiques entre les hydroxyles (-OH) de la farine de bois et les carbonyles d'EVA sont éventuellement favoriser si toutefois les conditions sont réunies. En effet, les même auteurs [72,74], ont constaté la diminution de la bande à 1740 cm^{-1} qu'ils ont attribués à des réactions entre les hydroxyles (-OH) de la FP ou des fibres de Sisal avec les esters (-C=O) de l'EVA. Les interactions possibles sont représentées en schéma 13.

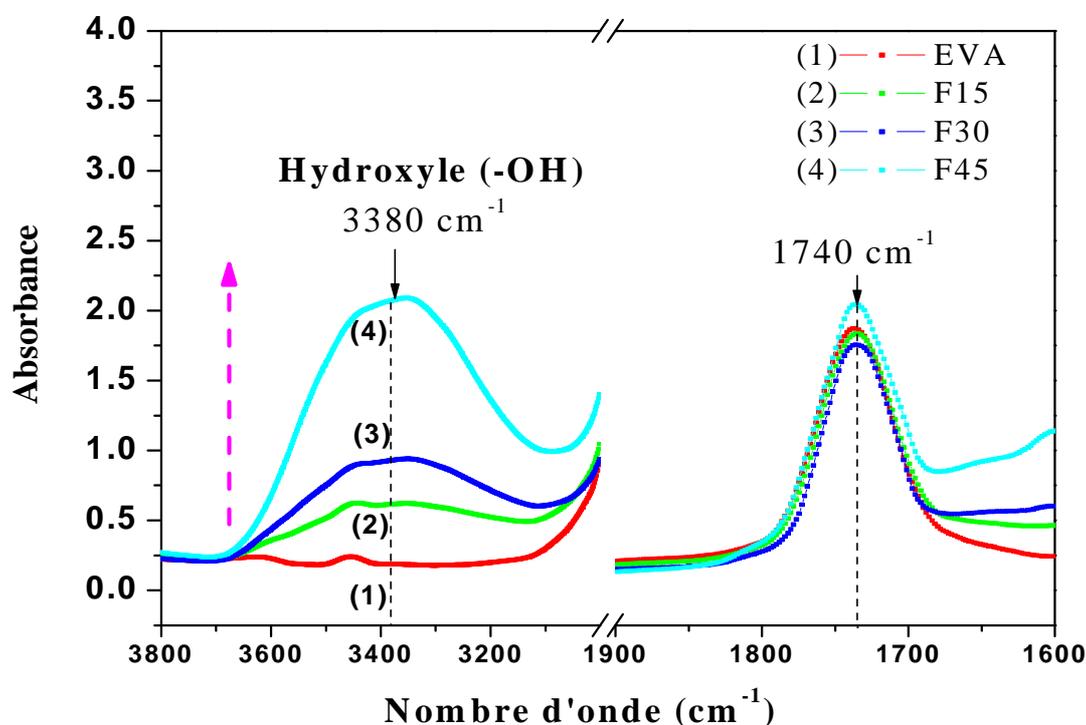


Figure 9 Spectres IR-TF de l'EVA et de composites EVA/FGO en fonction du taux de charge enregistrés dans la région 3800-3000 cm^{-1} et 1900-1600 cm^{-1}

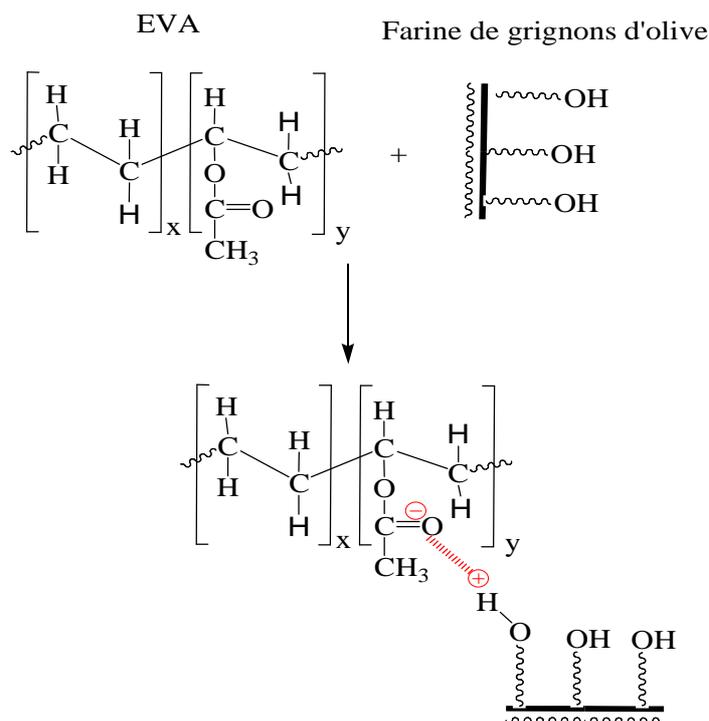


Schéma 13 Représentation schématique des interactions entre l'EVA et la farine de grignons d'olive dans le composite vierge

IV.1.2 Effet de l'agent compatibilisant EBAGMA

La figure 10 montre les spectres IR-TF de l'EVA (spectre 1) et ceux des composites compatibilisés en fonction du taux de charge (15, 30 et 45% en masse), respectivement, (spectres 2, 3 et 4), enregistrés dans la région 3800-700 cm^{-1} . On constate l'apparition d'une large bande à 3380 cm^{-1} indiquant la présence des hydroxyles dont l'intensité augmente avec l'augmentation du taux de charge. Les bandes caractéristiques de l'EVA et de l'EBAGMA sont encore visibles, comme la bande à 1740 cm^{-1} qui indique que le produit final contient toujours des groupements fonctionnels (-C=O).

La figure 11-a montre les spectres IR-TF d'EVA (spectre 1), des composites compatibilisés (spectre 2) et d'EBAGMA (spectre 3), enregistrés dans la région 1300-700 cm^{-1} . On constate que la bande à 911 cm^{-1} qui représente le cycle oxirane du groupement GMA du compatibilisant disparaît dans le composite compatibilisé donc,

le cycle oxirane n'a pas réagi avec le groupement carbonyle de l'EVA. En effet, ceci est déjà rapporté par Dikobe *et al* [46], ces auteurs ont montré, qu'il n'y a pas eu de réaction entre les groupements époxy de Glycidyl Méthacrylate d'Éthylène (EGMA) et les carbonyles (C=O) de l'EVA.

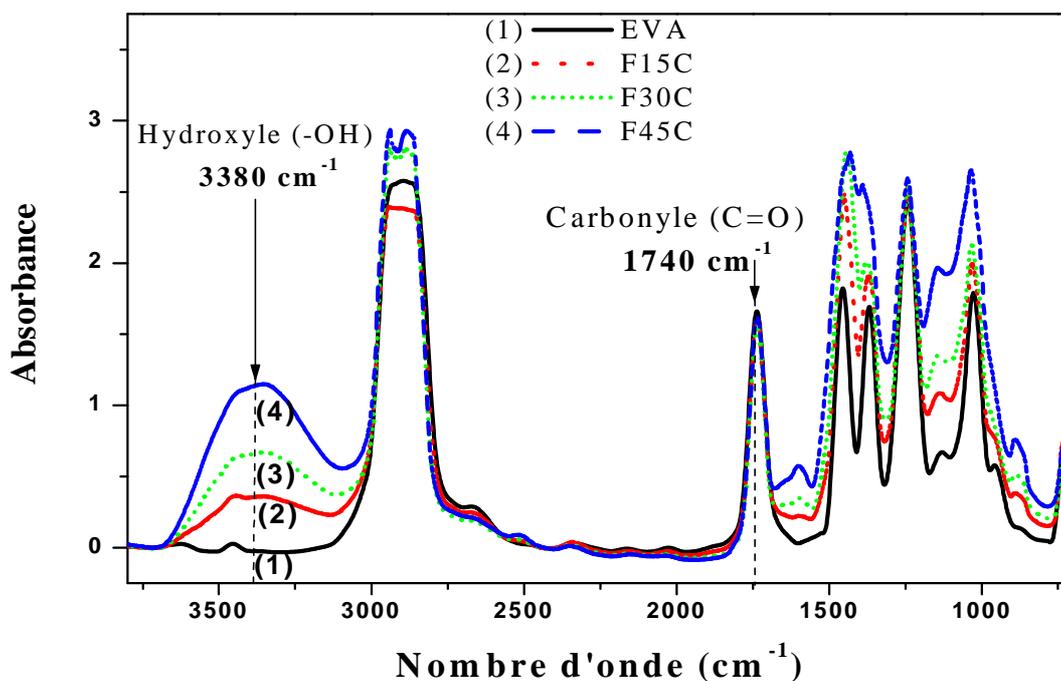


Figure 10 Spectres IR-TF de l'EVA et de composites EVA/FGO/EBAGMA en fonction du taux de charge enregistrés dans la région 3800-700 cm^{-1}

La figure 11-b présente les spectres IR-TF des échantillons composites EVA/FGO vierges (spectre 2) et compatibilisés (spectre 3) comparés avec celui de l'EVA (spectre 1), enregistrés entre 3800 et 700 cm^{-1} . On observe initialement sur les spectres IR-TF des composites EVA/FGO vierges une diminution de l'intensité de la bande d'absorption des hydroxyles. Kaci *et al* [10,89] ont attribué ces changements dans la structure des composites compatibilisés à une réaction d'estérification entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les groupements fonctionnels du terpolymère de l'EBAGMA durant le procédé d'extrusion par ouverture du cycle oxirane du groupement GMA. On constate sur la même figure la diminution de

l'intensité de la bande d'absorption à 1640 cm^{-1} attribuée à la rupture des doubles liaisons vinyliques [88]. La bande à 1740 cm^{-1} n'a pas complètement disparu parce que le composite contient des groupements ($-\text{C}=\text{O}$). On constate que dans le composite compatibilisé, les groupements hydroxyles sont réduits comparés aux bandes hydroxyles des composites non compatibilisés. Cela n'est pas seulement dû à la réaction entre l'EBAGMA et la farine de grignons d'olive comme indiqué en schéma 14 mais, probablement aussi à l'hydrolyse de l'époxy. Selon la littérature [46], les époxydes composés de polymères peuvent réagir comme des acides ou des capteurs d'eau. Ainsi les hydroxyles seront réduits dans le composite. Enfin, le mouillage de la farine de grignons d'olive à la surface du composite par greffage avec l'EBAGMA est combiné avec une bonne miscibilité des deux copolymères EVA-EBAGMA. Cela devrait entraîner une amélioration des interactions entre la matrice et la farine de grignons d'olive, conduisant à l'amélioration des propriétés physiques.

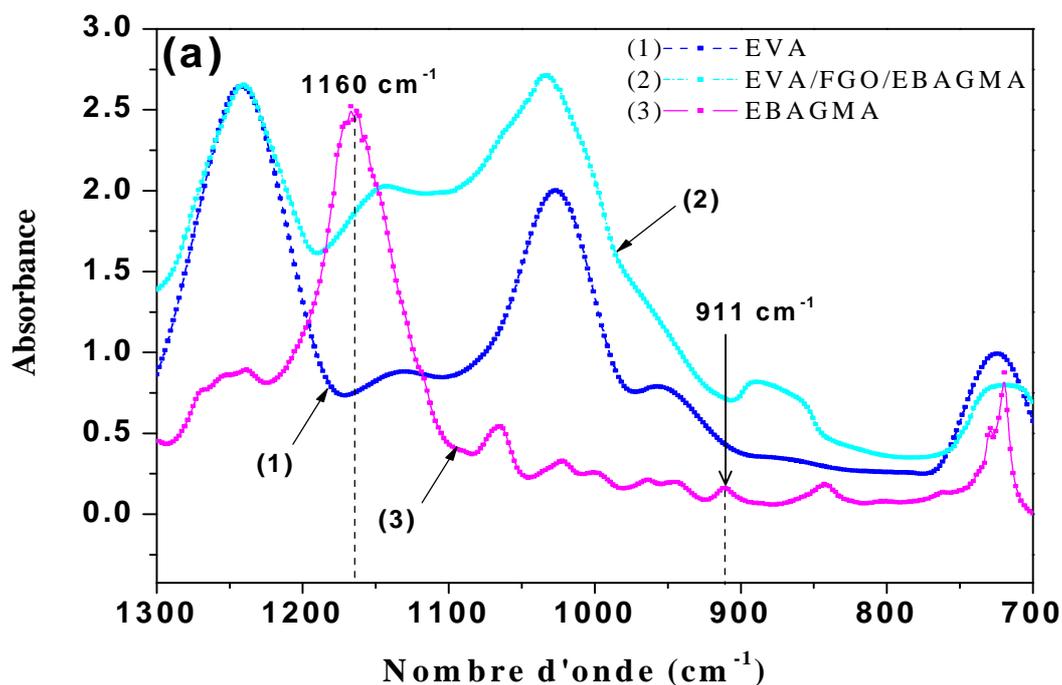


Figure 11-a Spectres IR-TF de l'EVA, EBAGMA et de composites EVA/FGO/EBAGMA : 55/45/15 (% en masse) enregistrés dans la région $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$

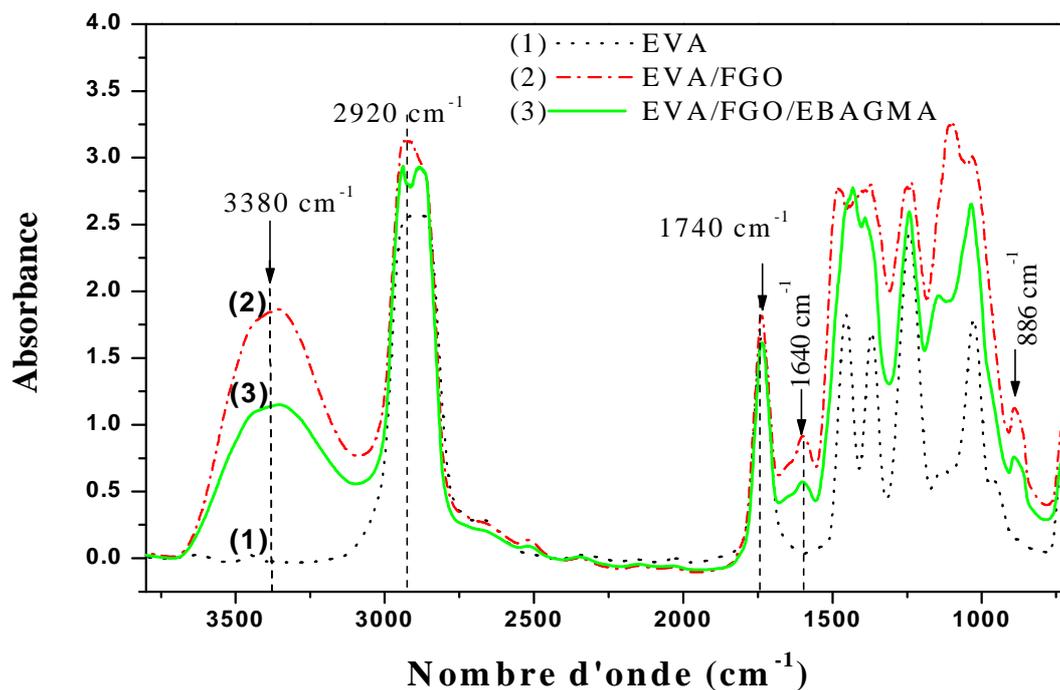


Figure 11-b Spectres IR-TF de l'EVA, de composites EVA/FGO:55/45 et EVA/FGO/EBAGMA:55/45/15 (% en masse) enregistrés dans la région 3800-700 cm^{-1}

La figure 12 présente les courbes de variation de l'aire de la bande d'absorption centrée à 3380 cm^{-1} en fonction du taux de la farine de grignons d'olive (15, 30 et 45 % en masse) des composites vierges et compatibilisés. On constate que l'évolution de l'aire de la bande d'absorption des hydroxyles se caractérise par une croissance. La forme de ses courbes semble suivre une fonction des droites de forme générale :

$$A_{3380 \text{ cm}^{-1}} = a (\text{FGO}) - b \quad (12)$$

Où : $A_{3380 \text{ cm}^{-1}}$ est l'aire de la bande d'absorption à 3380 cm^{-1} et (FGO) est le taux de la farine de grignons d'olive (% en masse).

Les valeurs des constantes et des coefficients de corrélation (R^2), calculées sont rapportées dans le tableau VI.

Tableau VI Valeurs des constantes calculées à partir de l'équation décrivant l'évolution de l'aire de la bande d'absorption centrée à 3380 cm^{-1} en fonction du taux de charge.

| Formulation | R^2 | A | b |
|----------------|-------|---------------|---------|
| EVA/FGO | 0,984 | 13,023 | -132,8 |
| EVA/FGO/EBAGMA | 0,984 | 7 | -45,133 |

En analysant les valeurs du tableau VI, on constate que l'évolution de l'aire de la bande d'absorption des hydroxyles dans les composites vierges est supérieure à celle des composites compatibilisés. Ce résultat suggère que l'EBAGMA à neutraliser les groupements hydroxyles, ceci démontre l'efficacité de l'EBAGMA dans la réduction du taux d'absorption d'eau dans les composites compatibilisés.

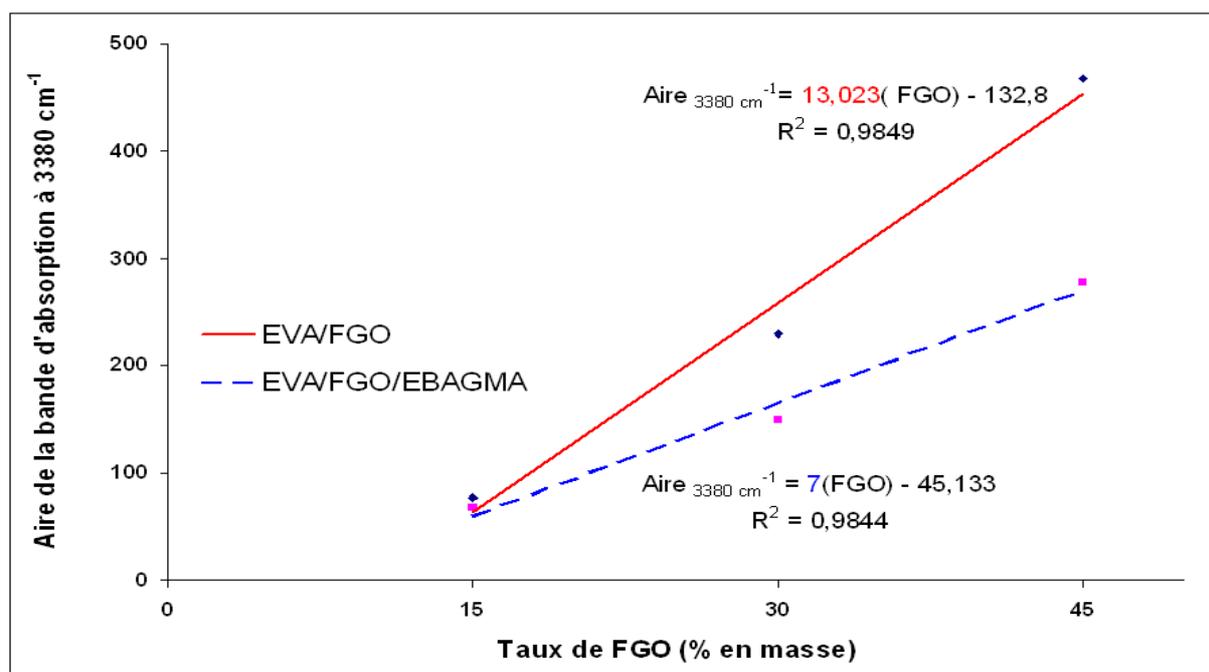


Figure 12 Variation de l'aire de la bande d'absorption centrée à 3380 cm^{-1} en fonction du taux de charge (15, 30 et 45% en masse) des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés

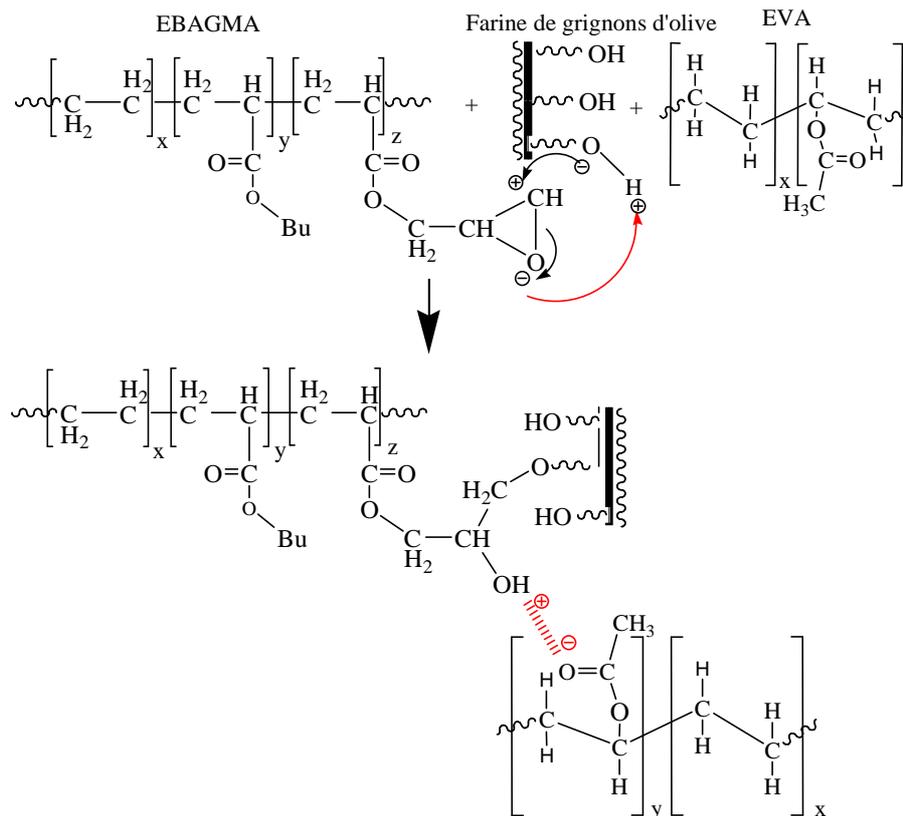


Schéma 14 Représentation schématique des interactions entre l'EBAGMA et la farine de grignons d'olive dans le composite compatibilisé

IV.2 Mesure de l'indice de fluidité des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction du taux de charge

La variation de l'indice de fluidité du copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle et des composites EVA/FGO en fonction de taux de charge en absence et en présence de l'EBAGMA, est présentée sous forme d'histogramme en figure 13. Les résultats montrent clairement que l'indice de fluidité de l'EVA diminue dès l'incorporation de la farine de grignons d'olive. Cette diminution s'accroît au fur et à mesure que le taux de la FGO augmente. Ce comportement est prévisible compte tenu des interactions possibles entre l'EVA et la farine de grignons d'olive. Par contre, on remarque que l'indice de fluidité augmente en présence de l'EBAGMA. Non pas parce qu'il y'a moins d'interactions par rapport au système non compatibilisé mais parce qu'il peut jouer le rôle d'un plastifiant facilitant la fluidité du composite. L'ensemble des résultats obtenus est indiqué dans le tableau VII.

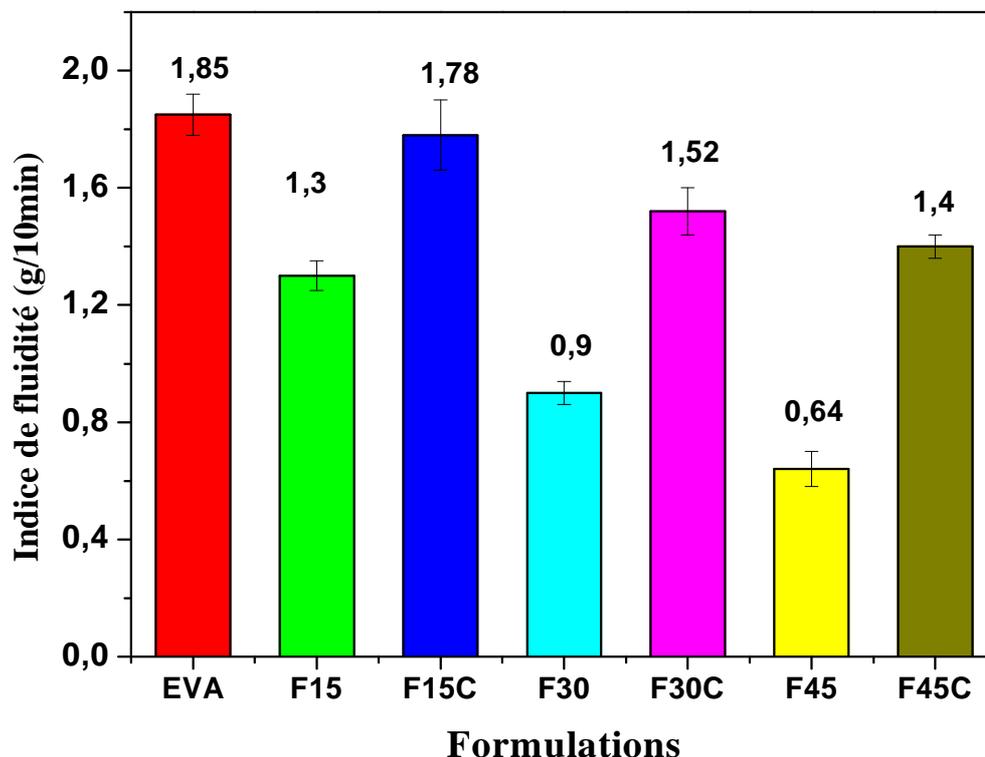


Figure 13 Évolution de l'indice de fluidité de l'EVA et de composites EVA/FGO en absence et en présence de l'EBAGMA

Tableau VII Valeurs de l'indice de fluidité des composites EVA /FGO en absence et en présence de l'EBAGMA avec différents taux de charges.

| Échantillons | MFI (g/10min) |
|--------------|---------------|
| EVA | 1,85 ± 0,07 |
| F15 | 1,3 ± 0,05 |
| F30 | 0,9 ± 0,04 |
| F45 | 0,64 ± 0,06 |
| F15C | 1,78 ± 0,12 |
| F30C | 1,52 ± 0,08 |
| F45C | 1,4 ± 0,04 |

IV.3 Etude du taux et de la cinétique d'absorption d'eau des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés, en fonction du taux de charge

Le changement de la morphologie et de la chimie du bois est en relation directe avec le taux maximal d'humidité qu'il est capable d'absorber, sous des conditions contrôlées. Une étude cinétique d'absorption d'eau et la mesure du taux d'absorption ont été menées sur des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés et sont comparés à ceux de la matrice EVA. Les résultats obtenus du taux d'absorption d'eau des échantillons des différentes formulations sont présentés en tableau VIII alors que les cinétiques d'absorption d'eau sont illustrées en figure 14.

Tableau VIII Taux d'absorption d'eau des échantillons composites EVA/FGO vierges et compatibilisés à l'équilibre.

| Échantillons | Taux d'absorption d'eau (%) |
|--------------|-----------------------------|
| EVA | 0,14 ± 0,11 |
| F 15 | 1,4 ± 0,29 |
| F 30 | 3,02 ± 1,17 |
| F 45 | 4,13 ± 0,2 |
| F15C | 0,69 ± 0,09 |
| F30C | 2,07 ± 0,11 |
| F45C | 2,62 ± 0,24 |

Le tableau VIII illustre le taux d'absorption d'eau des échantillons des différentes formulations composites mesuré avec et sans agent compatibilisant. On constate que le taux d'absorption d'eau augmente avec l'augmentation du taux de charge dans le cas des formulations composites vierges. Ce résultat est logique car plus la quantité de la farine de grignons d'olive augmente la concentration des hydroxyles (-OH) augmente aussi. Ce qui favorise d'avantage le caractère hydrophile du composite et son affinité avec l'humidité de l'air. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés en littérature [91,92].

Toutefois, lorsque l'EBAGMA est incorporé dans les composites EVA/FGO, on constate une nette réduction du taux d'absorption d'eau par rapport aux formulations composites vierges [93], indiquant une certaine neutralisation des groupements hydroxyles de la charge cellulosique, lui conférant un caractère moins

hydrophile. Ceci est expliqué par l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la farine de grignons d'olive et la matrice d'EVA par la réaction du cycle oxirane de l'EBAGMA avec les hydroxyles de la cellulose de la FGO. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par spectroscopie IR-TF et ceux rapportés par Kaci *et al* [10,14] sur des composites iPP/farine de bois.

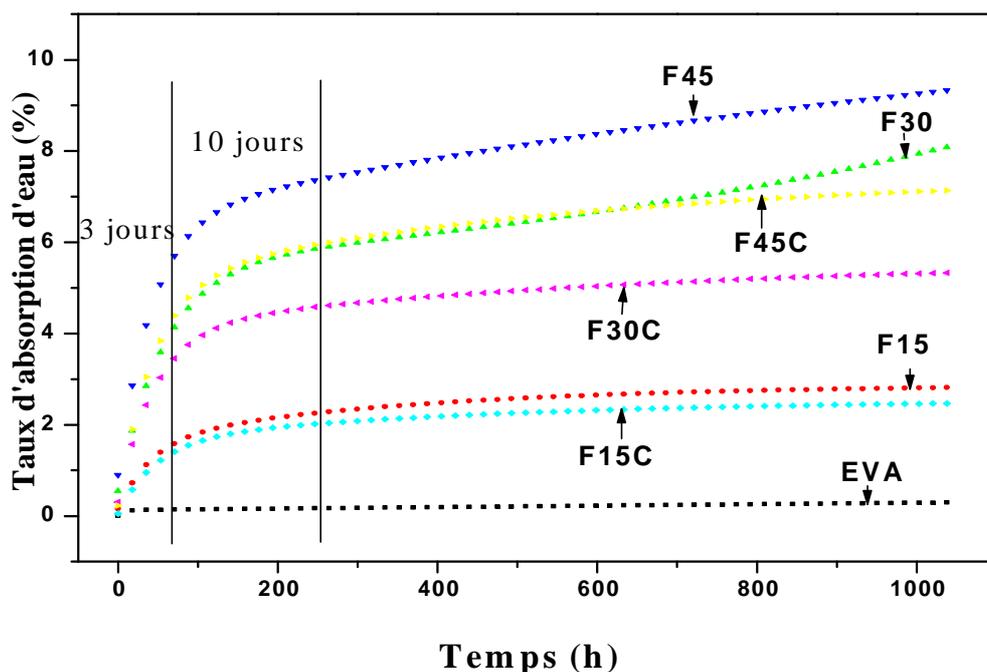


Figure 14 Évolution du taux d'absorption d'eau par l'EVA et les composites EVA/FGO vierges et compatibles

La cinétique d'absorption d'eau de l'EVA et des composites EVA/FGO vierges et compatibles à différents taux de charge (15, 30 et 45% en masse), est illustrée en figure 14. En général, on constate que le taux d'absorption d'eau augmente linéairement avec l'augmentation du taux de charge pendant les 3 premiers jours d'immersion pour l'ensemble des échantillons composites vierges et compatibles. Contrairement à celui de l'EVA qui est quasiment nul. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Dikobe *et al* [46].

De plus, pour les composites contenant l'agent compatibilisant, l'équilibre est atteint au bout du 10^{ème} jours contrairement aux composites non compatibles ou le

taux d'absorption continu toujours d'augmenter avant de se stabiliser. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la farine de grignons d'olive très hydrophile grâce aux groupements hydroxyles qu'elle contient lesquels vont interagir avec les molécules d'eau environnantes en formant des liaisons hydrogènes. En ajoutant l'EBAGMA, des liaisons chimiques s'établissent entre les groupements fonctionnels des époxydes et des hydroxyles de la cellulose (-OH) ce qui empêche leur liaison avec l'eau. Ainsi, le taux d'absorption d'eau par le matériau composite est limité.

IV.4 Etude de la morphologie des composites EVA/FGO par MEB

La morphologie est une caractéristique importante dans les matériaux composites car elle affecte directement certaines propriétés fonctionnelles telles que les propriétés mécaniques et l'adhérence [67]. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la morphologie des composites EVA/FGO préparés en absence et en présence de l'EBAGMA utilisé comme agent compatibilisant. Les changements de la morphologie induits d'une part, par la variation du taux de charge dans la matrice d'EVA et d'autre part, par l'addition de l'EBAGMA dans les composites EVA/FGO ont été examinés à l'aide du microscope électronique à balayage.

Les fractographies d'échantillons montrent le type d'interface. On décrit le phénomène par une rupture cohésive ou d'adhésion suivant que le cheminement laisse apparaître un renfort apparemment recouvert ou non de matrice. Cette appréciation est souvent sommaire. Mais des informations d'ordre quantitatif peuvent être recueillies à des fins de modélisation.

IV.4.1 Effet du taux de charge

L'effet de l'ajout de la farine de grignons d'olive à la matrice polymère EVA sur la morphologie des composites EVA/FGO est illustré en figure 15-a, b et c relative aux taux d'incorporation de la farine de grignons d'olive de 15, 30 et 45 (% en masse), respectivement avec une magnification de **1400X**. L'examen de la morphologie de surface montre une nette séparation de phase entre la FGO et la matrice de l'EVA, une surface hétérogène avec apparition de microvides et de craquelures. En effet, la taille des particules de la FGO varie de quelques microns pour atteindre des dizaines de microns indiquant la formation d'agrégats. De plus, le nombre d'agrégat s'accroît avec l'augmentation du taux de la FGO incorporé dans la matrice EVA. Ceci est dû à l'incompatibilité entre la FGO et l'EVA. Bien que, l'EVA contient des groupements polaires provenant de l'acétate qui peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de la cellulose de la farine de grignons d'olive. La compatibilité n'est pas vraiment favorable parce que les chaînes moléculaires de l'EVA sont hydrophobes donc elles ont tendance à repousser celles de la farine de grignons d'olive.

La morphologie des surfaces fracturées par traction mécanique des composites vierges EVA/FGO est illustrée en figure 16-a, b et c relative aux taux d'incorporation de la farine de grignons d'olive de 15, 30 et 45 (% en masse), respectivement avec une magnification de **1400X**. On observe une surface irrégulière et hétérogène. La présence de cavités et de craquelures est probablement due à l'arrachement de la matière et à la séparation de phases entre la charge cellulosique et l'EVA. On note que la farine de grignons d'olive est répartie sous forme d'agrégats dont le nombre et la taille augmentent avec l'augmentation du taux de charge cellulosique dans la matrice polymère. On remarque que les agrégats ont des surfaces nettes et sont dépourvus de la matrice celle-ci présente une déformation plastique (figure 16-a). On constate aussi quelques vides à l'interface. En effet, la surface de la fracture apparaît très grossière, suggérant la formation de faibles liaisons entre l'EVA et la FGO. Ce résultat est prévisible compte tenu de la force et de la vitesse de traction exercés sur les composites. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés en littérature [76,94-97].

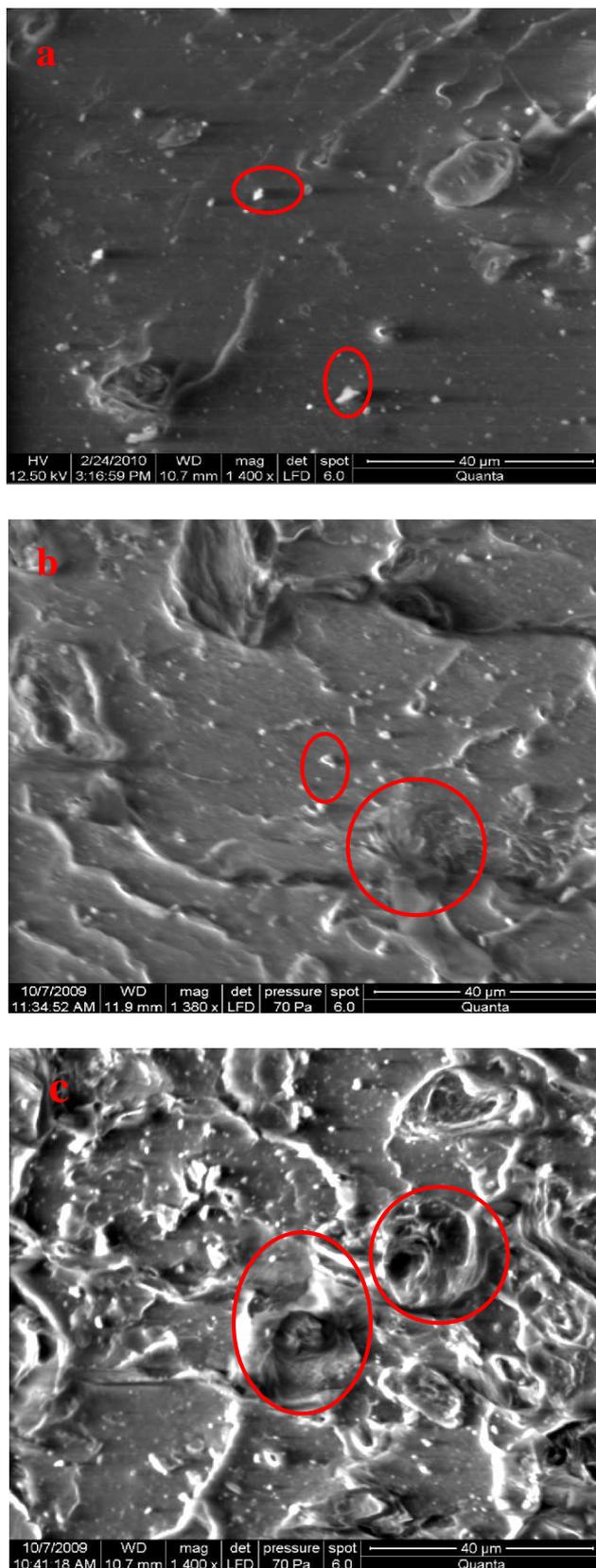


Figure 15 Micrographies en MEB de la surface fracturée de composites EVA/farine de grignons d'olive (**a.** 15 ; **b.** 30 ; **c.** 45. % en masse) **1400X**.

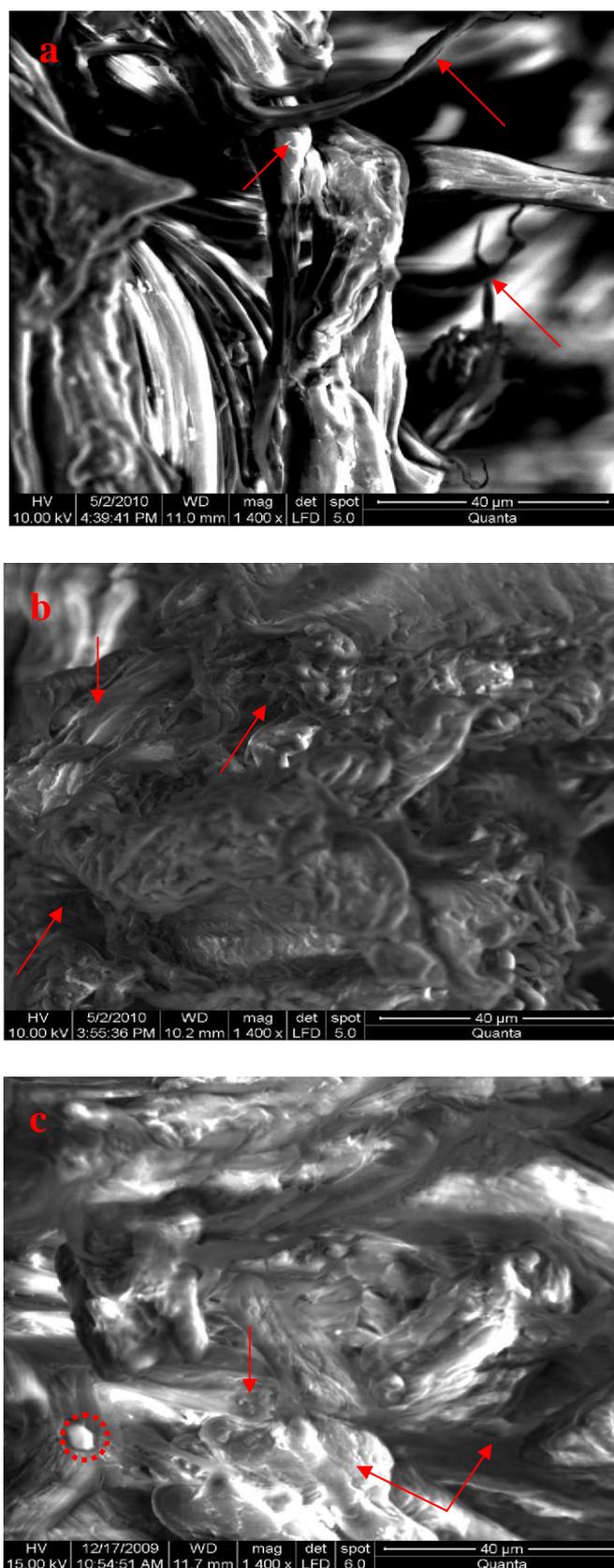


Figure 16 Micrographies en MEB de la surface fracturée après traction mécanique de composites EVA/farine de grignons d'olive (a. 15 ; b. 30 ; c. 45 % en masse) 1400X.

IV.4.2 Effet de l'agent compatibilisant EBAGMA

L'effet de l'EBAGMA sur la morphologie des composites EVA/FGO est clairement illustré en figure 17-a, b et c relative aux taux d'incorporation de la farine de grignons d'olive de 15, 30 et 45 (% en masse), respectivement avec une magnification de **1400X**. On constate que le compatibilisant modifie considérablement la morphologie des composites avec une surface régulière et plus homogène avec moins de cavités et de microvides, en comparaison avec celles de composites non compatibilisés. On constate aussi une bonne mouillabilité des particules de grignons d'olive dans l'EVA. Ceci est dû à l'effet de l'EBAGMA qui a la capacité de réagir à la fois avec l'EVA et la charge cellulosique, diminuant ainsi la tension interfaciale entre les deux composants et leur hydrophilicité. Ceci confirme l'efficacité de l'EBAGMA dans l'amélioration de la compatibilité des composites EVA/FGO. En effet, l'efficacité de l'EBAGMA s'est traduite par une réduction du taux d'absorption d'eau.

La morphologie des surfaces fracturées par traction mécaniques des composites compatibilisés EVA/FGO/EBAGMA est illustrée en figure 18-a, b et c relative aux taux d'incorporation de la farine de grignons d'olive de 15, 30 et 45 (% en masse), respectivement, avec une magnification de **1400X**. On constate une réduction remarquable des agrégats de la charge cellulosique dans l'EVA, même à 45% en masse de la charge cellulosique. On observe que la zone de contact se caractérise par une morphologie cohésive [98] d'ailleurs, on ne constate plus la séparation de la FGO avec l'EVA. La farine de grignons d'olive rompue est vue être enfoncée dans la matrice et sa surface est apparemment couverte avec du polymère. Ceci est évident, du aux bonnes liaisons à l'interface entre la matrice et la charge. Ceci signifie que l'EBAGMA améliore la compatibilité des composites EVA/FGO, soumis à des contraintes.

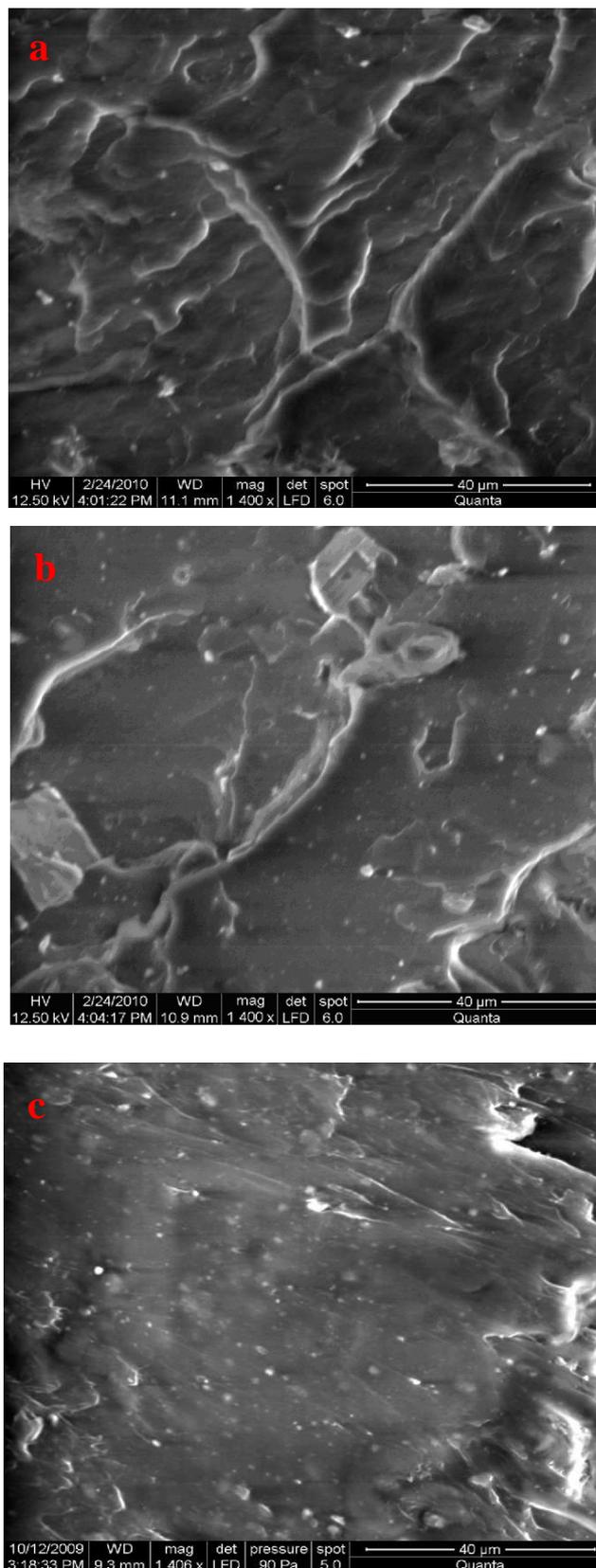


Figure 17 Micrographies en MEB de la surface fracturée de composites EVA/farine de grignons d'olive/EBAGMA (a.15 ; b. 30 ; c. 45 % en masse) 1400X.

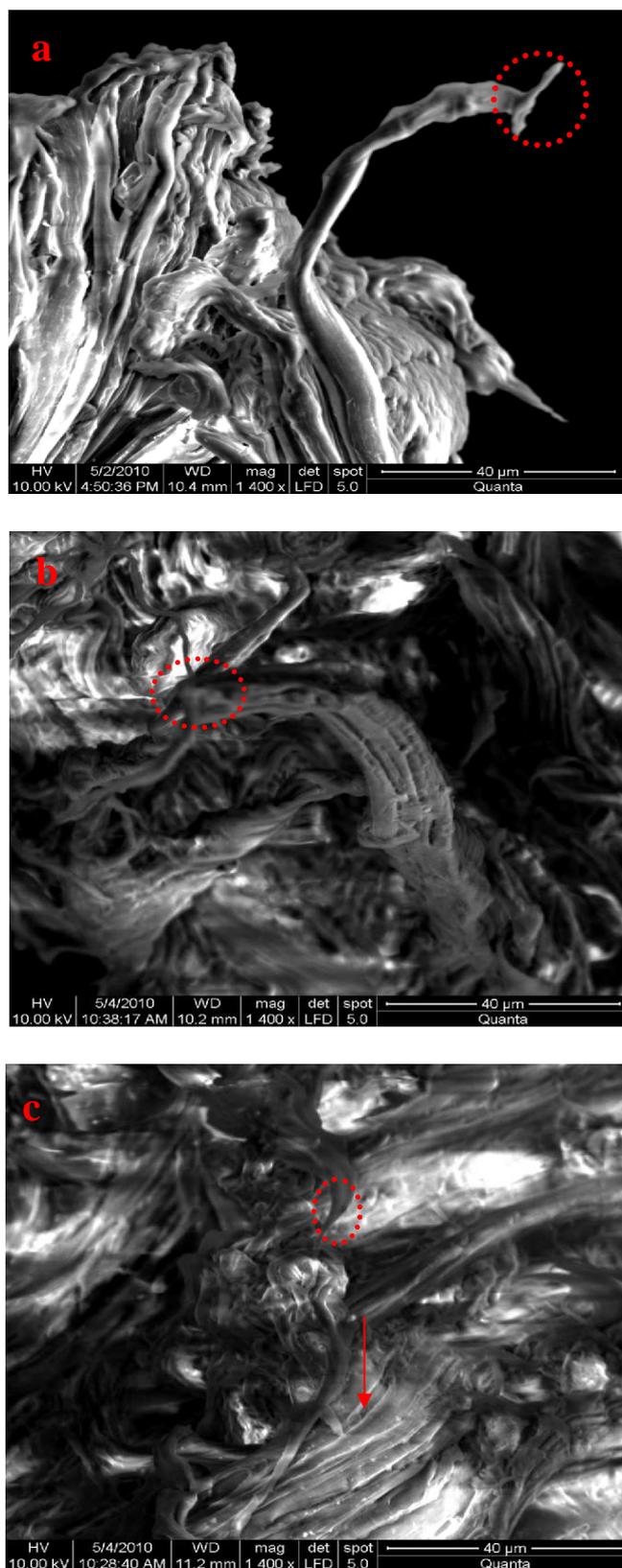


Figure 18 Micrographies en MEB de la surface fracturée après traction mécanique de composites EVA/FGO/EBAGMA (a. 15 ; b. 30 ; c. 45 % en masse) **1400X**.

IV.5 Etude des propriétés mécaniques des composites EVA/FGO

La capacité de la résistance d'un matériau polymère à la déformation sous contrainte dépend de la mobilité moléculaire et cette aptitude à la déformation détermine les propriétés mécaniques du matériau. Les essais de traction permettent de déterminer qualitativement si un matériau est fragile ou ductile, rigide ou souple. Ils permettent aussi de quantifier certaines propriétés mécaniques telles que le module d'Young, la contrainte et l'allongement à la rupture en traction.

IV.5.1 Effet du taux de charge sur l'allongement à la rupture

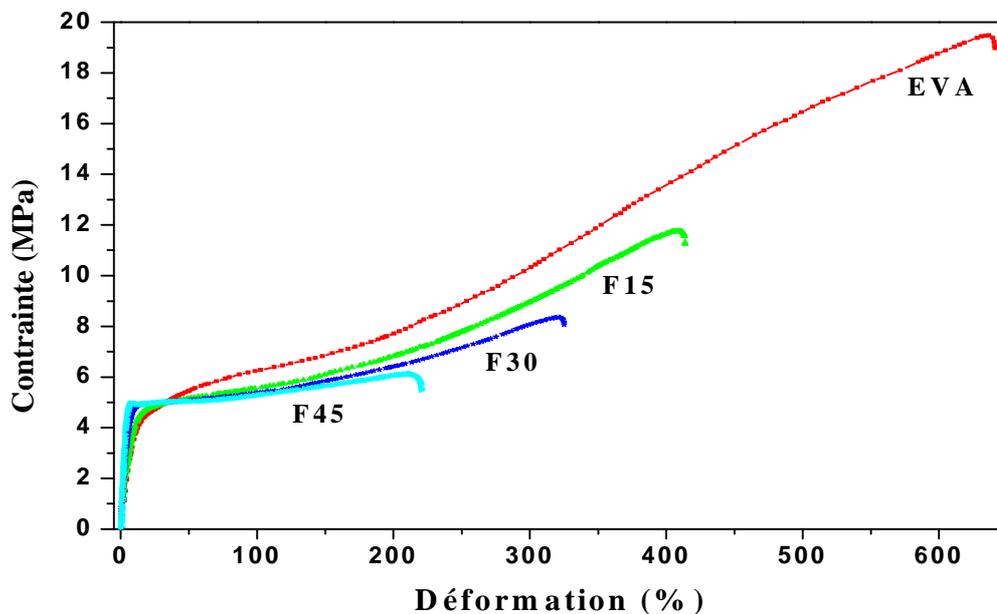


Figure 19 Courbe contrainte-déformation des composites EVA/FGO

La figure 19 décrit les courbes de contrainte-déformation de composites vierges EVA/FGO pour des taux de charge de 15, 30 et 45 (% en masse) en comparaison avec l'EVA. On observe que la courbe contrainte-déformation de l'EVA montre un comportement classique de polymères semi-cristallins avec une partie élastique, une limite d'élasticité et un domaine de plasticité.

Les échantillons de l'EVA se caractérisent par un pourcentage d'allongement à la rupture élevé de l'ordre de 637% et un module d'Young de 21 MPa. Ces résultats sont

conformes à ceux rapportés en littérature [46]. On constate que l'allongement à la rupture diminue au fur et à mesure que le taux de la farine de grignons d'olive augmente.

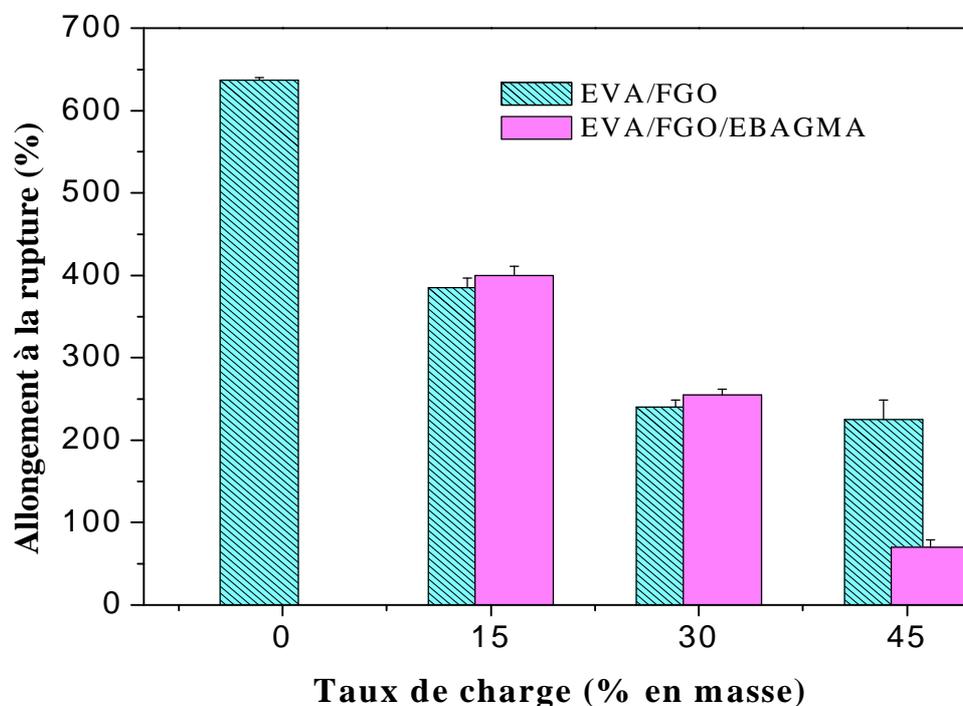


Figure 20 Effet du taux de charge sur l'allongement à la rupture des composites EVA /FGO vierges et compatibilisés

La figure 20 sous forme d'histogramme, représente la variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de charge, en présence et en absence de l'EBAGMA. On constate une diminution de l'allongement à la rupture en fonction du taux de la FGO.

L'incorporation de 15% de taux de charge dans l'EVA provoque une chute brutale de l'allongement à la rupture d'environ 40% par rapport à l'EVA vierge. Cette baisse de l'allongement à la rupture s'accroît avec l'augmentation du taux de la farine de grignons d'olive. L'allongement à la rupture atteint 225% lors de l'ajout de 45% de la FGO dans la matrice d'EVA donc la diminution est estimée à 64,5%. Ceci se traduit par un état de fragilisation avancé des composites EVA/FGO vierges. (Voir Tableau IV.9). Ce comportement mécanique est le résultat logique de l'incompatibilité

de l'EVA avec la farine de grignons d'olive. En effet, la taille élevée des particules de la farine de grignons d'olive dans l'EVA et une faible adhésion interfaciale, constituent des sites préférentiels et des points de défauts pour la propagation des craquelures à l'origine de la baisse des propriétés mécaniques à la rupture. Ce résultat est en parfait accord avec beaucoup d'auteurs, tel que celui de Dikobe *et al* [46,73,74]. La chute importante de l'allongement à la rupture est due à la FGO présente dans l'EVA et à une faible adhésion interfaciale entre la charge cellulosique et la matrice polymère.

IV.5.2 Effet de l'agent compatibilisant EBAGMA sur l'allongement à la rupture

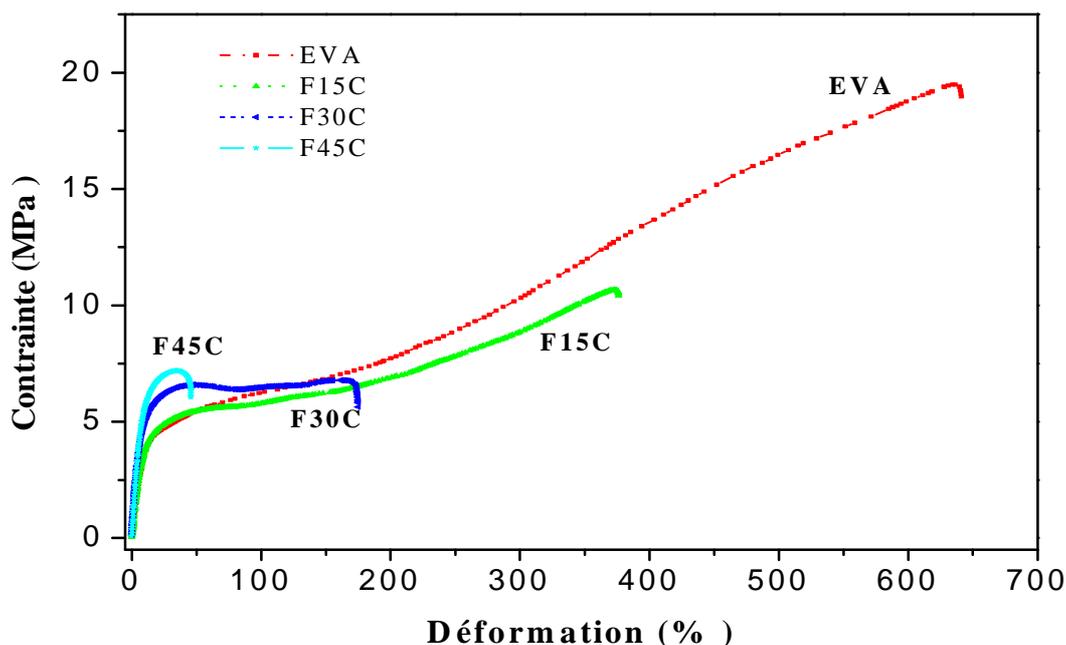


Figure 21 Courbe contrainte-déformation des composites EVA/FGO/EBAGMA

La figure 21 décrit les courbes de contrainte-déformation de composite compatibilisés EVA/FGO/EBAGMA pour des taux de charge de 15, 30 et 45 (% en masse) en comparaison avec l'EVA. On note que l'allure des courbes est similaire à celle des composites EVA/FGO vierges indiquant le comportement mécanique. A

l'exception des composites à 15% en masse de l'EBAGMA qui ne présentent pas un domaine de plasticité.

En effet, d'après La figure 20 sous forme d'histogramme précédente, on constate que l'addition de l'EBAGMA dans les composites EVA/FGO augmente l'allongement à la rupture des échantillons comparés aux composites vierges. Les composites compatibilisés EVA/FGO/EBAGMA deviennent plus souples et plus ductiles en comparaison avec les composites vierges EVA/FGO [10]. Ce résultat est en parfait accord avec la morphologie observée dans la section précédente consacrée à l'étude de la morphologie des composites vierges et compatibilisés EVA/FGO. En effet, Salemane *et al.* [66] ont attribué l'amélioration de l'adhésion interfaciale des fibres-matrices à la réaction d'estérification entre le groupement hydroxyle des fibres cellulosiques et le compatibilisant (PP-g-MA).

Cependant, ce comportement est inversé avec l'ajout de 15% de l'EBAGMA pour des composites contenant 45% de la farine de grignons d'olive, ou on remarque une chute brutale de l'allongement à la rupture jusqu'à 70 %. Ceci signifie que les composites sont très fragiles et que l'EBAGMA à probablement jouer un rôle d'un agent de réticulation.

IV.5. 3 Effet du taux de charge sur le module d'Young

La figure 22 montre l'évolution du module d'Young de composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction du taux de charge. On note une augmentation linéaire du module d'Young des composites EVA/FGO (courbe 1) au fur et à mesure que le taux de la farine de grignons d'olive augmente. Initialement, le module d'Young de l'EVA est de 21 MPa [46] puis il atteint 173 MPa pour les composites EVA/FGO vierges avec 45% en masse de la FGO, indiquant une augmentation de 88%. Cette augmentation est attribuée d'une part, à la substitution de la matrice EVA par la charge cellulosique plus rigide ce qui se traduit par une plus grande résistance à la déformation, et d'autre part, à la réduction de la mobilité et de la déformabilité des chaînes moléculaires de la matrice EVA. En effet ce résultat est en accord avec ceux rapportés en littérature [46,72-74,99,100].

IV.5.4 Effet de l'agent compatibilisant EBAGMA sur le module d'Young

La figure 22, montre l'effet de l'EBAGMA sur les composites EVA/FGO en fonction du taux de charge. On constate que ce comportement est inversé avec l'ajout de l'agent compatibilisant car le module d'Young des composites EVA/FGO compatibilisés (courbe 2) diminue par rapport à celui des composites EVA/FGO vierges. On constate dans les composites EVA/FGO vierges à (45%) de FGO que la valeur initiale du module d'Young est de 173 MPa après l'ajout de 15% de l'EBAGMA le module d'Young diminue jusqu'à atteindre une valeur de 93 MPa cette diminution est estimée d'environ 46 %. Ceci signifie que le composite devient fragile. Ceci pourrait s'expliquer par une diminution de la rigidité du composite due à la présence de l'Acrylate de Butyle (n-BA) du compatibilisant à qui l'on attribue un rôle d'agent antichoc. En effet, celle-ci confère aux composites EVA/FGO une certaine flexibilité [10].

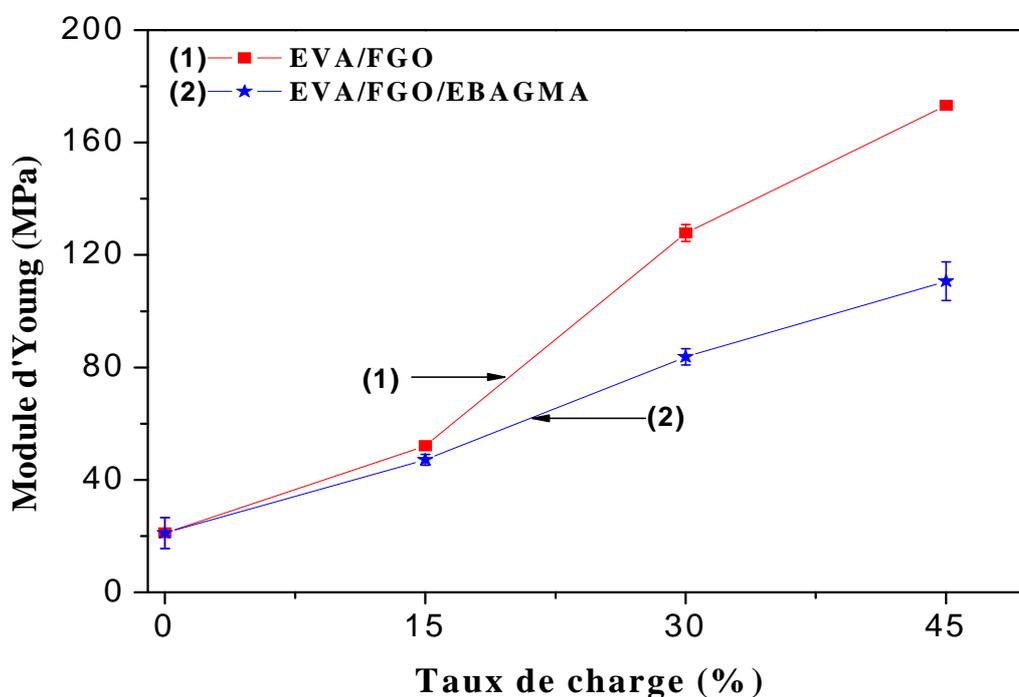


Figure 22 Effet du taux de charge sur le module d'Young des composites EVA /FGO vierges et compatibilisés

IV.5.5 Effet du taux de charge sur la contrainte à la rupture

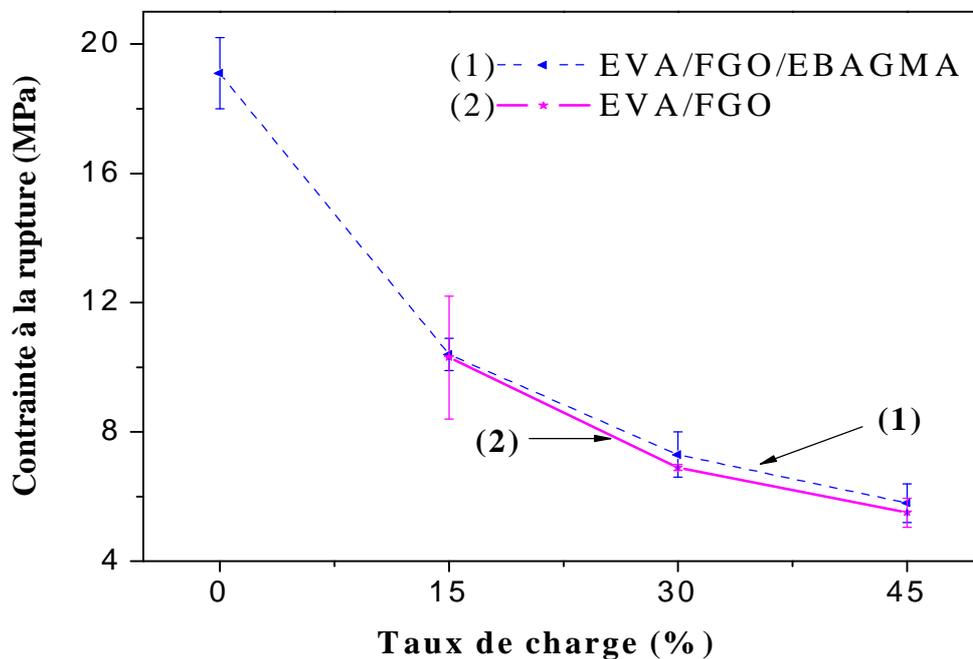


Figure 23 Effet du taux de charge sur la contrainte à la rupture des composites EVA /FGO vierges et compatibles

La figure 23 décrit l'évolution de la contrainte à la rupture de composites EVA/FGO en absence et en présence de l'EBAGMA. On constate que, la contrainte à la rupture enregistrée pour l'EVA vierge est de 19 MPa. Cette valeur diminue au fur et à mesure que le taux de charge augmente [10,66,72-74]. Cette diminution est estimée à 47% qui passe de 19 MPa à 10,3 MPa avec l'incorporation de 15% de la FGO dans les composites EVA/FGO (courbe 2). Ceci est expliqué par une mauvaise dispersion de la FGO dans la matrice d'EVA qui a engendré un affaiblissement de l'adhésion interfaciale des constituants du composite. Cette adhésion est indispensable pour le transfert des contraintes de la matrice à la charge.

IV.5.6 Effet de l'agent compatibilisant EBAGMA sur la contrainte à la rupture

Sur la figure 23, nous observons également que l'ajout de l'EBAGMA aux composites EVA/FGO (courbe 1) entraîne une légère amélioration de la contrainte à la rupture [10]. Car l'ajout de 15% de l'EBAGMA améliore d'environ 5% la contrainte à la rupture qui passe de 5,5MPa à 5,80MPa. Ce résultat est généralement attribué à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la matrice EVA et la farine de grignons d'olive. Ces effets sont conformes à ceux rapportés en littérature [10,46,66,72-74]. L'ensemble des résultats obtenus est indiqué dans le tableau IX.

Tableau IX Valeurs du module d'Young, contrainte à la rupture et allongement à la rupture des composites EVA /FGO en absence et en présence de l'EBAGMA.

| Formulations | Ey (MPa) | σ_r (MPa) | ϵ_r (%) |
|---------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|
| EVA | 21 ± 5,5 | 19,1 ± 1,1 | 637 ± 3 |
| F15 | 88,9 ± 0,1 | 10,3 ± 1,9 | 385 ± 12 |
| F30 | 126 ± 3 | 6,9 ± 0,1 | 240 ± 9 |
| F45 | 173 ± 0,2 | 5,5 ± 0,45 | 225 ± 24 |
| F15C | 47,15 ± 2 | 10,4 ± 0,5 | 400 ± 11 |
| F30C | 80,50 ± 2,9 | 7,3 ± 0,7 | 255 ± 7 |
| F45C | 93 ± 16,3 | 5,80 ± 0,6 | 70 ± 9 |

IV.6 Etude des propriétés thermiques des composites EVA/FGO

IV.6.1 Analyse par calorimétrie différentielle (DSC) des composites EVA/FGO

IV.6.1.1 Effet du taux de charge

Le copolymère d'EVA est théoriquement un copolymère aléatoire et donc sa température de fusion doit être unique entre ceux des homopolymères correspondant. Le point de fusion de PEBD est entre 110-120°C ; et la température de ramollissement pour le poly (vinyle acétate) est entre 35-50°C [30] alors la température de fusion de l'EVA doit être comprise entre 120°C et 50°C.

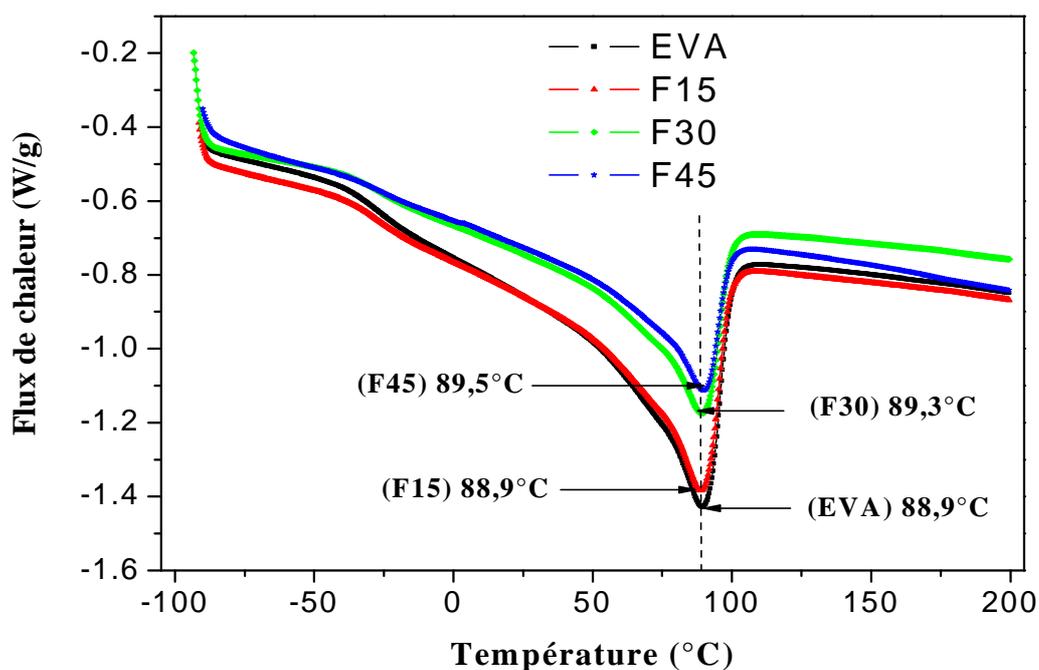


Figure 24 Thermogrammes de DSC de composites EVA/FGO à différents taux de charge enregistrés dans l'intervalle de température -100 à 200°C

La figure 24 montre des thermogrammes de DSC des composites EVA/FGO vierges pour différents taux de charge (15, 30 et 45% en masse), enregistrés dans l'intervalle de températures compris entre -100 et 200°C.

Le thermogramme de l'EVA montre un seul pic de fusion large et localisé aux environs de 89°C [30,31,35,37], on voit clairement que les thermogrammes de composites EVA/FGO vierges ont un même pic de fusion. On constate que la température de fusion de composites est quasiment stable indépendamment du taux de charge [72]. Ceci signifie que la température de fusion (T_f) de l'EVA n'est pas affectée par l'incorporation de la charge cellulosique. Alors que l'intensité de flux de chaleur diminue avec l'incorporation de la farine de grignons d'olive dans la matrice d'EVA [72,73].

IV.6.1.2 Effet de l'agent compatibilisant EBAGMA

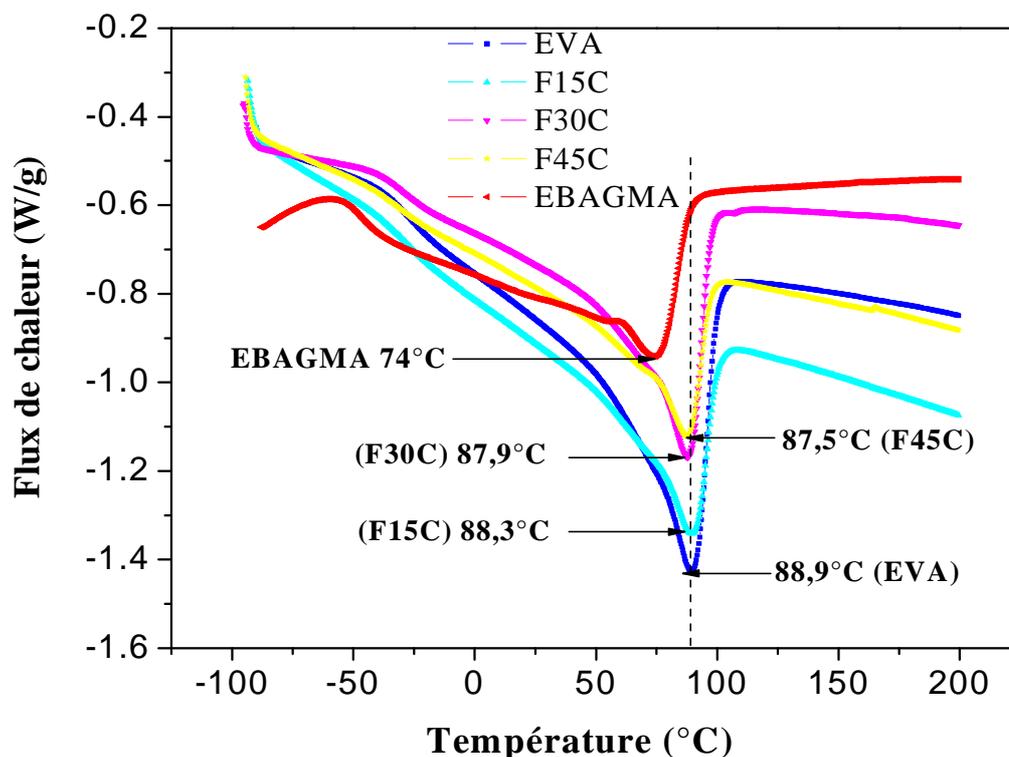


Figure 25 Thermogrammes de DSC de composites EVA/FGO/EBAGMA à différents taux de charge enregistrés dans l'intervalle de température -100 à 200°C.

La figure 25 montre les thermogrammes de DSC des composites EVA/FGO/EBAGMA pour différents taux de charge (15, 30, 45% en masse), enregistrés dans l'intervalle de températures compris entre -100 et 200°C.

Les thermogrammes de DSC présentent la même forme que celle des composites non compatibilisés. De plus, la température de fusion de composites semble varier très peu par rapport à celle de l'EVA. L'incorporation de la FGO dans l'EVA n'a pas d'effet sur la T_f de composite vierge EVA/FGO. Ce qui signifie que le compatibilisant de l'EBAGMA n'a pas d'effet sur la température de fusion de la matrice d'EVA.

IV.6.1.3 Analyse par (DSC) des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction du taux de charge

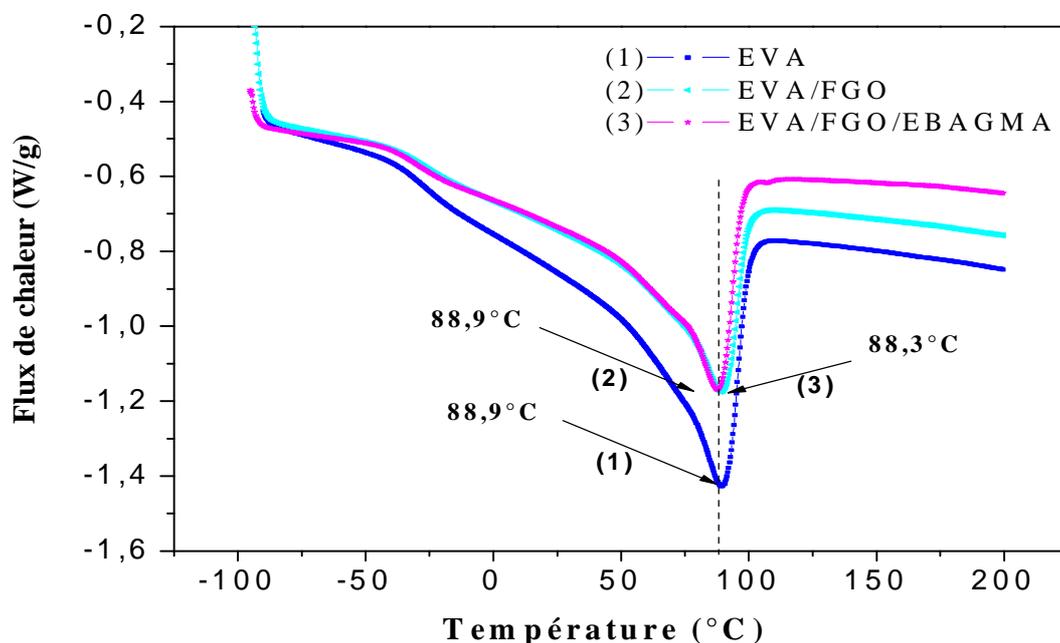


Figure 26 Thermogrammes de DSC de composites EVA/FGO vierges et compatibilisés enregistrés dans l'intervalle de température -100 à 200°C

La figure 26 montre les thermogrammes de DSC des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés, enregistrés dans l'intervalle de températures compris entre -100 et 200°C. On constate clairement que l'incorporation de l'agent compatibilisant n'a pas d'effet sur la température de fusion T_f des composites EVA/FGO.

L'ensemble des résultats obtenus est indiqué dans le tableau X.

Tableau X Évolution de la température de fusion de l'EVA et des composites vierges et compatibilisés EVA/FGO et EVA/FGO/EBAGMA avec les différents taux de charges (15, 30 et 45 % en masse).

| Échantillons | Tf (°C) |
|--------------|---------|
| EVA | 88,90 |
| F15 | 88,90 |
| F30 | 89,3 |
| F45 | 89,58 |
| F15C | 88,3 |
| F30C | 88,9 |
| F45C | 87,54 |

IV.6.2 Etude des propriétés thermiques par ATG/DTG des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction du taux de charge

L'élaboration et la mise en œuvre des composites polymères-bois nécessitent la fusion des polymères sous l'effet de cisaillement de la vis et de l'apport de chaleur, conduisant quelquefois à une dégradation des charges végétales induisant une détérioration des propriétés mécaniques. L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet de déterminer la stabilité thermique d'un matériau par la mesure de la perte de masse et des températures de décomposition. Elle permet également de situer les différentes étapes de dégradation.

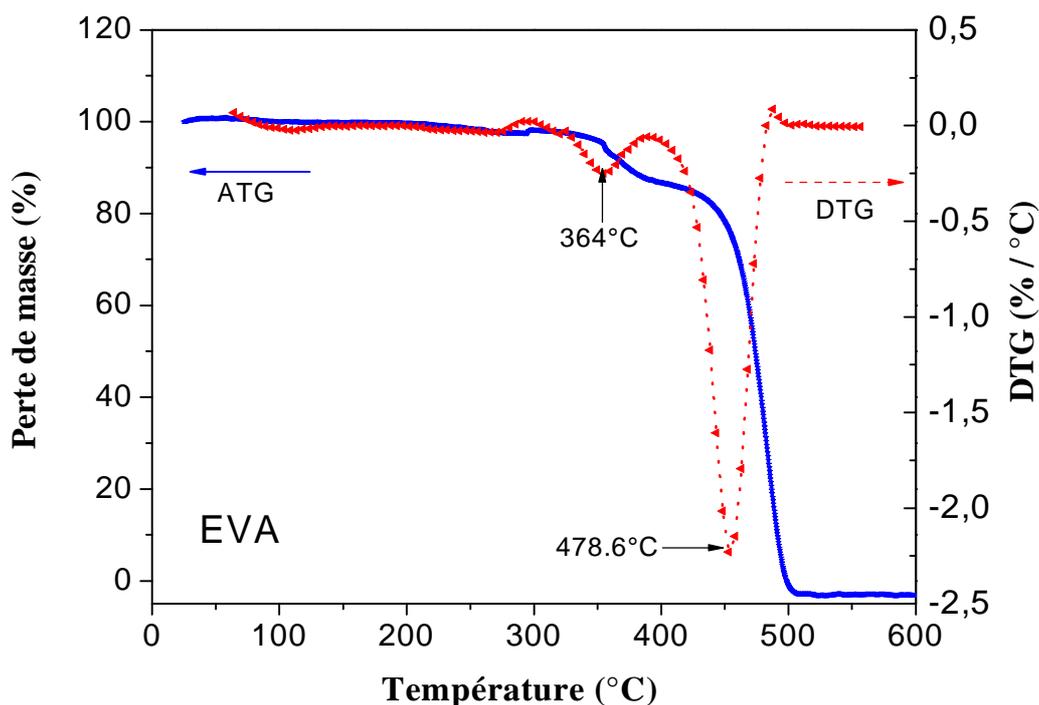


Figure 27 Thermogrammes ATG/DTG de l'EVA enregistrés dans l'intervalle de température 0-600°C

La figure 27 montre les thermogrammes ATG/DTG de l'EVA enregistrés dans l'intervalle de température 0-600°C. On constate que la décomposition thermique de l'EVA, s'effectue en deux étapes de dégradation [44,69,70,101-103] : La première étape de dégradation commence à 317°C et s'achève à 393°C, représentant une perte de masse de 9,3%. La 2^{ème} étape de dégradation se produit à 419°C et s'achève à 498°C avec une perte de masse de presque 100% et une température de décomposition maximale de 378°C. Le premier stade de dégradation est dû à l'élimination de l'acide acétique à partir de la partie de l'acétate de vinyle de la chaîne par la réaction de déacétylation. Le dernier stade est dû à la scission de chaîne du polyène qui est favorisée par la présence des branchements et structures oxydantes à hautes températures (498°C). Le mécanisme possible du processus de dégradation de l'EVA est décrit en schéma 15.

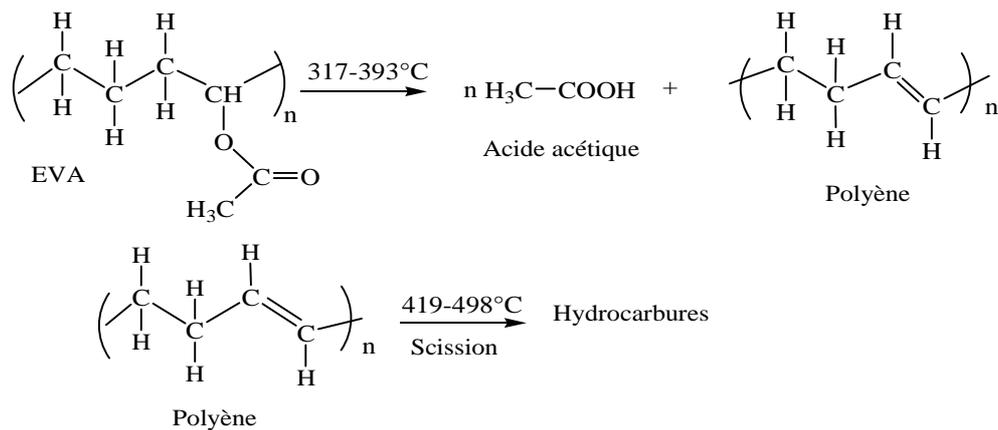


Schéma 15 Mécanisme de dégradation de l'EVA

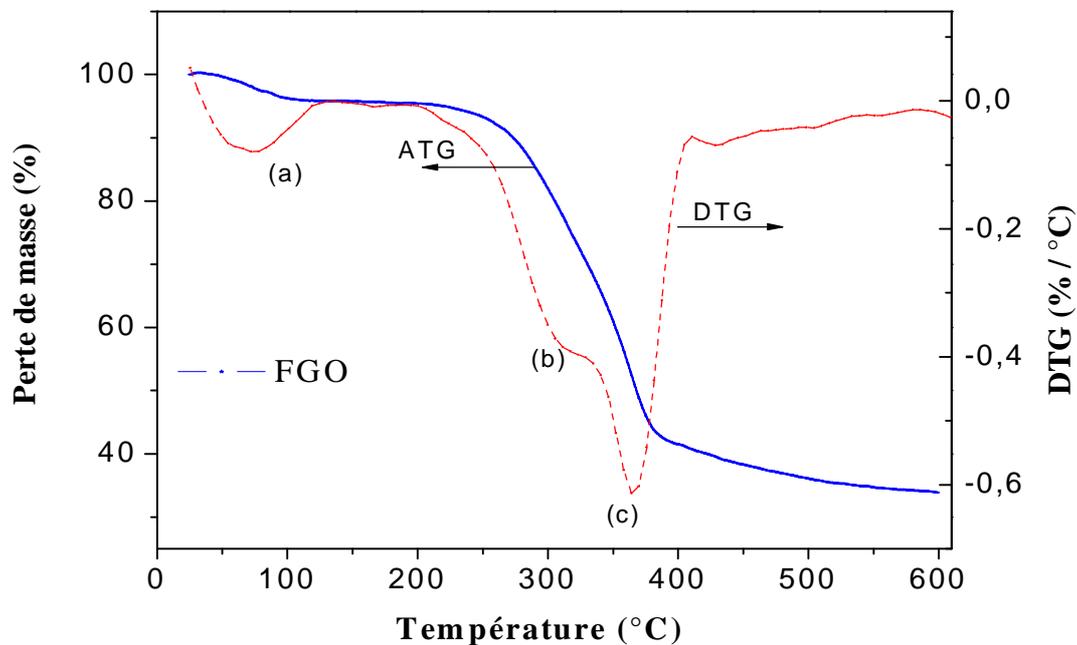


Figure 28 Thermogrammes ATG/DTG de la FGO enregistrés dans l'intervalle de température 0-600°C

La figure 28 montre les thermogrammes ATG/DTG de la FGO enregistrés dans l'intervalle de température 0-600°C. On constate que la farine de grignons d'olive présente trois phases de décomposition (courbe DTG). La première phase **(a)** s'effectue à 100°C est attribuée à l'évaporation graduelle de l'eau absorbée et donne une valeur de l'ordre de 3,8%. La deuxième phase **(b)** correspond à la dégradation de l'hémicellulose et aux liaisons glycédiqes de la cellulose qui s'effectue généralement

entre 190 et 330°C. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Percella *et al*, Mader *et al* [54,104]. La troisième phase (c) pourrait être attribuée à la dégradation de la cellulose, et à la décomposition et la condensation des cycles aromatiques de la lignine et se situe dans l'intervalle de température de 330 à 390°C. Ces résultats sont en concordance parfaite avec ceux obtenus par Mader *et al*, Li *et al* [104,105]. A partir de 500°C, le résidu est composé essentiellement de cendres, pratiquement stable.

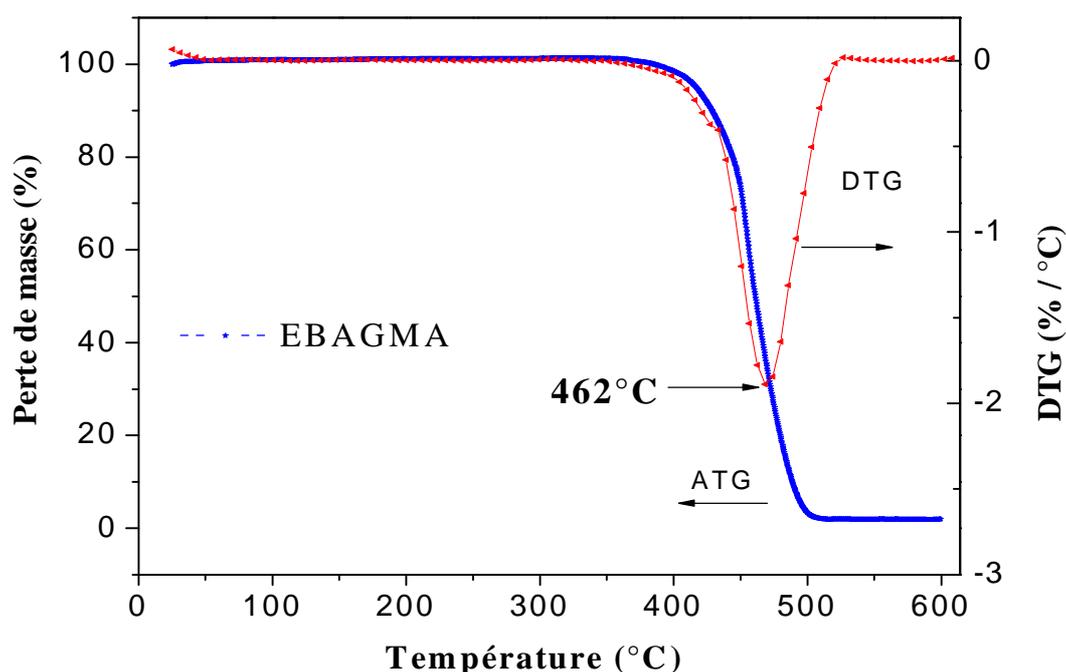


Figure 29 Thermogrammes ATG/DTG de l'EBAGMA enregistrés dans l'intervalle de température 0-600°C

La figure 29 montre les thermogrammes ATG/DTG de l'EBAGMA enregistrés dans l'intervalle de température 0-600°C. On constate que l'EBAGMA représente un seul pallier de dégradation. Le thermogrammes DTG montre clairement un seul pic de température de dégradation maximale enregistrée à $T_{\max} = 462^{\circ}\text{C}$.

Le tableau **XI** résume les principales températures de décomposition de l'EVA, de la farine de grignons d'olive et de l'agent compatibilisant.

Tableau XI Evolution des propriétés thermiques de l'EVA, FGO et de l'EBAGMA.

| Échantillon | T _{5%} (°C) | T _{10%} (°C) | T _{50%} (°C) | T _{max} (°C) | T _f (°C) | Résidu (%) |
|---------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|------------|
| EVA | 354,3 | 373,5 | 473,6 | 479,1 | 506,5 | -3,35 |
| FGO | 99,6 | 274 | 367,3 | 360 | 592 | 33,49 |
| EBAGMA | 415,7 | 428 | 460,1 | 462,3 | 511 | 2 |

Tableau XII Evolution des propriétés thermiques de l'EVA et des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction du taux de charge (15, 30 et 45% en masse)

| Echantillon | T _{5%} (°C) | T _{10%} (°C) | T _{50%} (°C) | T _{max} (°C) | T _f (°C) | Résidu (%) |
|--------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|------------|
| F 15 | 310,4 | 352 | 474,1 | 479,1 | 507,5 | 3,8 |
| F 30 | 291 | 330 | 473,6 | 480,28 | 509,5 | 9,8 |
| F 45 | 271,4 | 308,2 | 470,3 | 481,4 | 510 | 15,4 |
| F 15C | 304,8 | 344 | 467,3 | 479,3 | 508 | 0,3 |
| F 30C | 290,7 | 328,2 | 473,9 | 480,9 | 509 | 8,5 |
| F 45C | 288,8 | 319,2 | 473 | 481,5 | 511 | 14,3 |

Les tableaux XI, XII montrent que les températures de début de dégradation sont décroissantes dans l'ordre : EVA > composites EVA/FGO > FGO.

Le tableau XII montre que les composites présentent deux phases de dégradation. La première phase (T_{5%} , T_{10%}) est attribuée à la dégradation de la farine de grignons d'olive combinée avec la déacetylation et la seconde est due à la dégradation de la chaîne EVA.

On remarque également sur le tableau XII, que la température de dégradation à 10% de perte de masse de composites EVA/FGO diminue avec l'augmentation du taux de charge étant donné que la farine de grignons d'olive se dégrade en premier. En effet, à des faibles taux de la farine de grignons d'olive le flux

de chaleur est principalement conduit par la matrice EVA, ce qui induit, à la scission du groupement acétate de vinyle (déacétylation) bien avant la dégradation de la cellulose. Alors qu'à des taux élevés de la FGO, la chaleur atteint les particules de la FGO en premier, ce qui induit à la dégradation de ces particules avant la matrice EVA. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Dikobe *et al.* [73]. Par contre, à 50% de perte et au delà, cet effet s'estompe et semble ne plus dépendre du taux de charge. La deuxième étape de dégradation des composites commence à des températures élevées. Selon la littérature, ceci est attribué aux interactions interfaciales [74] entre la farine de grignons d'olive et la matrice EVA, et probablement du au retard dans l'évaporation des produits de dégradations formés durant la première étape de dégradation. Ceci a été également avancé par Peeterbroeck *et al.* [106], qui ont montré que la température de début de dégradation augmente avec l'ajout de l'argile à l'EVA. Ceci est principalement du, à la diminution du taux d'évolution des produits volatiles. Et d'après Duquesne *et al.* [107], la température de la 2^{ème} étape de dégradation des nanocomposites EVA/argile se produit à des températures élevées en présence d'argile. Selon ces auteurs, ceci est attribué à l'effet de diffusion qui limite l'émission des produits gazeux de la dégradation, induisant à une augmentation de la stabilité thermique.

On constate sur tableau XII que les températures de début de dégradation des composites EVA/FGO compatibilisés sont identiques aux températures de début de dégradation des composites EVA/FGO vierges, pour des concentrations de l'EBAGMA de 5 et 10 ppc. Par contre on constate une légère stabilisation thermique pour la concentration de l'EBAGMA à 15 ppc. On remarque aussi que l'EBAGMA n'a pas d'effet sur la température à 50% de perte de masse. Ce qui signifie que le compatibilisant n'a pas d'effet sur la stabilité thermique des composites EVA/FGO.

Conclusion du chapitre IV

Dans cette partie de l'étude, les résultats révèlent que la morphologie des composites EVA/FGO se caractérise par une mauvaise dispersion de la farine de grignons d'olive dans la matrice EVA avec formation de microvides et d'agrégats dont

le nombre et la taille augmentent avec l'accroissement du taux de charge. On note également, une perte de flexibilité avec le taux de charge. Par exemple, les matériaux composites chargés avec 45% en masse sans fragiles.

L'incorporation de l'EBAGMA dans les composites EVA/FGO améliore sensiblement la morphologie du système en réduisant la taille des particules de la farine de grignons d'olive dans la matrice EVA indépendamment du taux de charge dans l'intervalle 15 – 45% en masse. L'adhésion interfaciale entre les deux constituants est favorisée. Ceci se traduit par une augmentation de l'allongement à la rupture des échantillons composites et une diminution du module d'Young. Ce comportement est manifeste notamment pour les concentrations de l'EBAGMA de 5 et 10 ppc. La présence de l'EBAGMA dans les composites EVA/FGO réduit nettement le taux d'absorption d'eau confirmant la capacité du compatibilisant à neutraliser les groupements hydroxyles de la charge cellulosique et réduire dans une certaine mesure le caractère hydrophile de la farine de grignons d'olive.

Chapitre V

*Effet de cycles d'extrusions répétés
sur les composites EVA/FGO*

Chapitre V

Effet de cycles d'extrusion répétés sur la morphologie et les propriétés de composites EVA/FGO vierges et compatibilisés

Dans cette partie dédiée au recyclage de composites EVA/FGO, l'étude a été limitée uniquement aux compositions EVA/FGO : 70/30 et EVA/FGO/EBAGMA : 70/30/10 en comparaison avec la matrice EVA pour des considérations de disponibilité d'équipements et de temps. Toutefois, les résultats obtenus sont intéressants et offrent un potentiel d'applications pour ce type de composites recyclés.

V.1 Analyse de la structure chimique de composites EVA/FGO par spectroscopie IR-TF en fonction du nombre de cycles d'extrusion répétés

Les changements structuraux induits par le nombre de cycles d'extrusion répétés sur les composites EVA/FGO en absence et en présence de l'EBAGMA ont été suivis par spectroscopie IR-TF. En figure 30-a qui présente les spectres IR-TF des échantillons de l'EVA pur, enregistrés entre 3400 et 1600 cm^{-1} après les cycles 1, 3 et 5, on observe une superposition des spectres IR-TF indiquant clairement qu'aucune modification n'a eu lieu dans la structure moléculaire. Ceci signifie que l'EVA est stable après 5 cycles d'extrusion. En effet, ce comportement est attendu car les polymères de la famille des polyoléfines sont connus pour être stable thermiquement. Cependant, en figure 30-b dont les spectres IR-TF sont enregistrés dans l'intervalle 1200-800 cm^{-1} , on remarque une légère augmentation dans l'intensité de la bande d'absorption centrée à $\lambda_{\text{max}} = 1023 \text{ cm}^{-1}$ à partir du 3^{ème} cycle. Cette bande d'absorption est généralement attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques des groupements (-C-O-C-) des ponts éthers [88,108]. Dans certaines conditions, ces groupements éthers peuvent être le prélude à des réactions de réticulation.

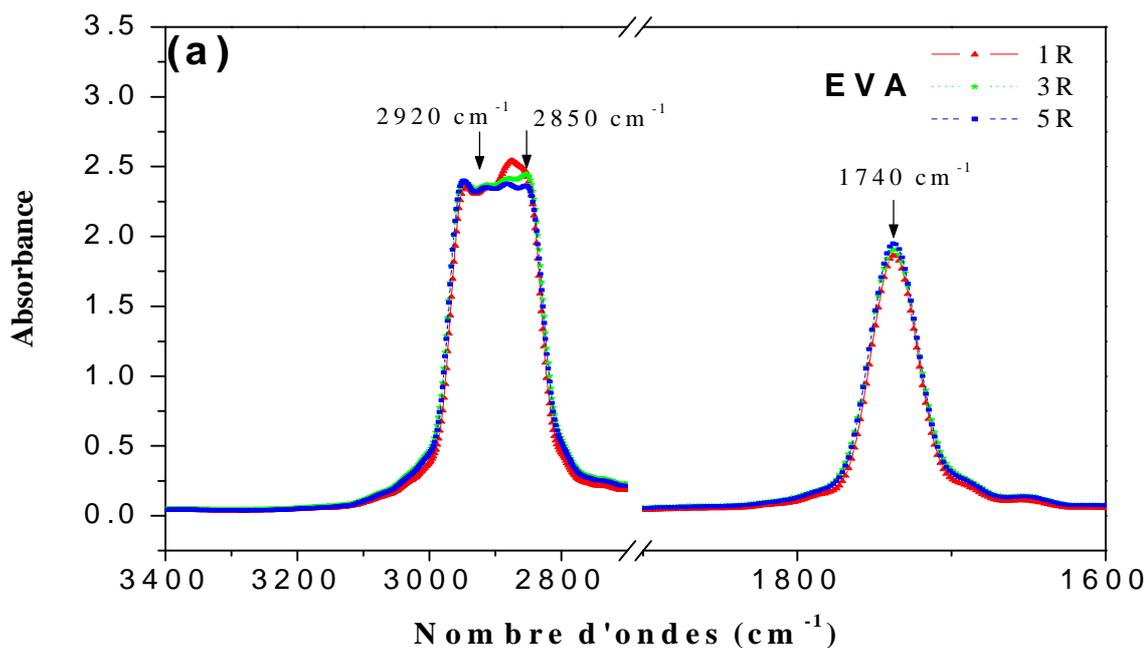


Figure 30-a Spectres IR-TF enregistrés dans la région 3400-2700 et 1900-1600 cm^{-1} de l'EVA après 3 et 5 cycles d'extrusion comparés avec l'échantillon de référence

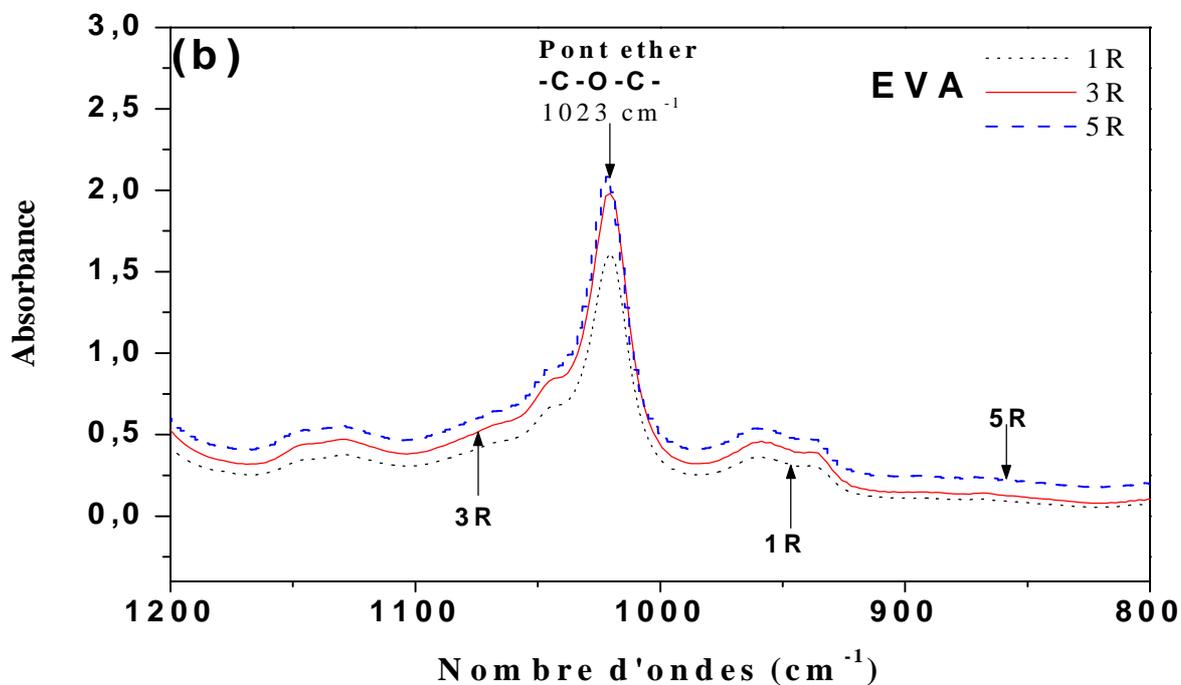


Figure 30-b Spectres IR-TF de l'EVA après 1, 3 et 5 cycles d'extrusion enregistrés dans la région 1200-800 cm^{-1}

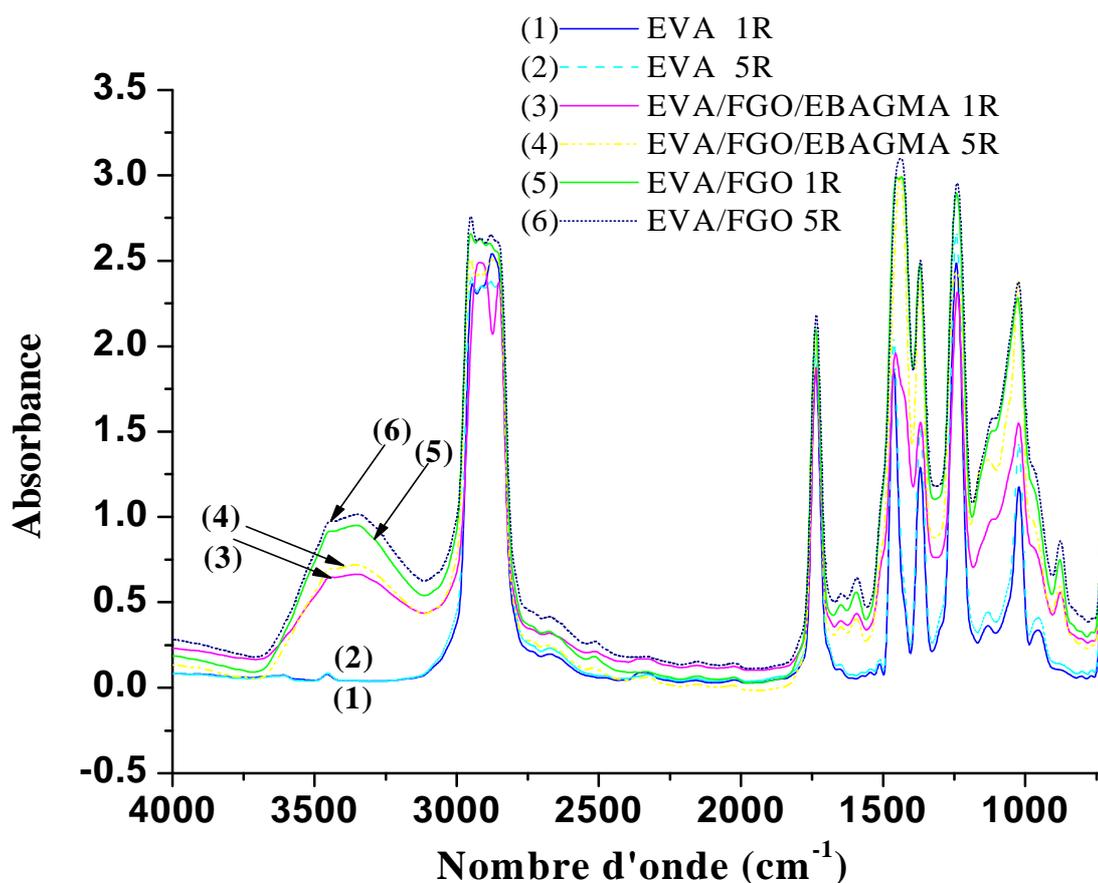


Figure 31 Spectres IR-TF de l'EVA, et des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés avant et après 5 cycles d'extrusion, enregistrés dans la région 4000-800 cm^{-1} .

La figure 31 montre les spectres IR-TF des composites vierges (spectres 3,4) et compatibilisés (spectres 5,6) avant et après 5 cycles d'extrusion comparés avec ceux de l'EVA (spectres 1,2), enregistrés dans la région 4000-800 cm^{-1} . Tout comme l'EVA, on constate très peu de changement sur les spectres des échantillons composites EVA/FGO vierges et compatibilisés après 5 cycles d'extrusion suggérant une stabilité de la structure chimique des matériaux composites. En effet, selon la littérature [110], les lignines contenues dans les matériaux cellulosiques qui sont des macrophénols sont considérées comme des antioxydants thermiques. Ils agissent comme piègeurs de radicaux et leur efficacité est d'autant plus importante que leur

miscibilité est meilleure dans les matrices thermoplastiques. On note également que la présence de l'EBAGMA confère davantage de la stabilité aux matériaux composites. Ceci pourrait s'expliquer par la présence des groupements époxydes de l'EBAGMA susceptibles de réagir avec les groupements hydroxyles de la charge cellulosique créant ainsi des interactions aux interfaces entre l'EVA et la FGO.

V.2 Évolution de l'indice de fluidité en fonction du nombre de cycles d'extrusion.

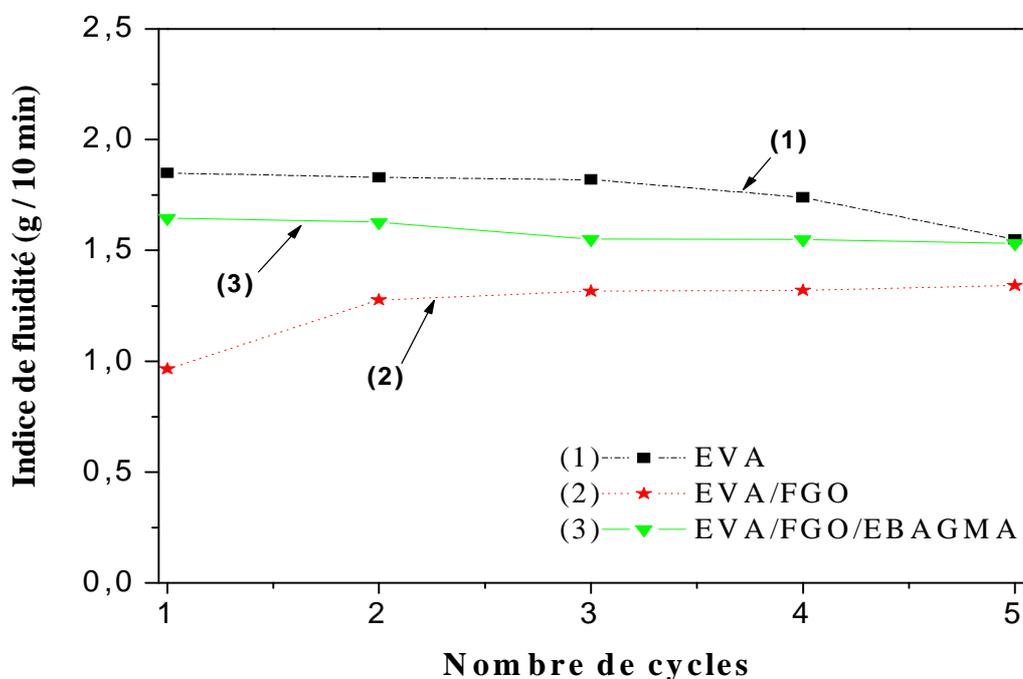


Figure 32 Variation de l'indice de fluidité de l'EVA et de composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction de cycles d'extrusion répétés

La figure 32 présente l'évolution de l'indice de fluidité des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction du nombre de cycle d'extrusion répétés comparés avec celle de l'EVA. On observe que l'indice de fluidité (**IF**) de l'EVA est quasiment constant jusqu'au 4^{ème} cycle d'extrusion avant de fléchir légèrement au 5^{ème} cycle. Ce déclin représente environ 16% par rapport à la valeur

initiale de l'indice de fluidité de l'EVA. Ce résultat pourrait s'expliquer par une probable réticulation des chaînes moléculaires de l'EVA à travers les ponts éthers [80].

Cependant, l'ajout de 30 % en masse de la farine de grignons d'olive conduit à une diminution de l'indice de fluidité du composite passant de la valeur de 1,85 g/10min pour l'EVA seul à 0,97 g/10min pour EVA/FGO : 70/30, soit une baisse de 47 %. Cette baisse pourrait être attribuée à des interactions chimiques et physiques entre la matrice et la charge. On note également que l'indice de fluidité des composites vierges augmente légèrement durant le 2^{ème} cycle pour enfin se stabiliser pour le reste des cycles d'extrusion.

L'effet du nombre de cycle est quasiment négligeable pour les composites EVA/FGO/EBAGMA car la présence de 10% de l'EBAGMA amortit la baisse de l'indice de l'indice de fluidité des composites EVA/FGO en raison de son rôle de plastifiant facilitant la fluidité du composite. L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le tableau XIII.

Tableau XIII Valeurs de l'indice de fluidité des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction du nombre de cycles d'extrusion comparée avec l'EVA.

* MFI de l'EVA vierge est de 1,86 (g/10min).

| Indice de fluidité (g/10min) | Nombre de cycles | | | | |
|---------------------------------|------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| EVA | 1,85 | 1,83 | 1,82 | 1,74 | 1,55 |
| EVA/FGO | 0,97 | 1,28 | 1,32 | 1,32 | 1,34 |
| EVA/FGO/EBAGMA | 1,65 | 1,63 | 1,55 | 1,55 | 1,53 |

V.3 Morphologie de composites EVA/FGO par MEB après recyclage

La morphologie des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés a été examinée par MEB en fonction de cycles d'extrusion allant de 1 à 5. Les résultats sont présentés et commentés ci-dessous.

La figure 33-a montre la morphologie de surface fracturée d'un échantillon de composites EVA/FGO après 1 cycle d'extrusion. L'examen de la morphologie montre une nette séparation de phases entre les particules de la farine de grignons d'olive et la matrice EVA. En effet, on constate la présence d'agrégats, de micro-vides et de craquelures sur la surface. Ce résultat prévisible s'explique par l'incompatibilité entre la charge cellulosique et la matrice polymère.

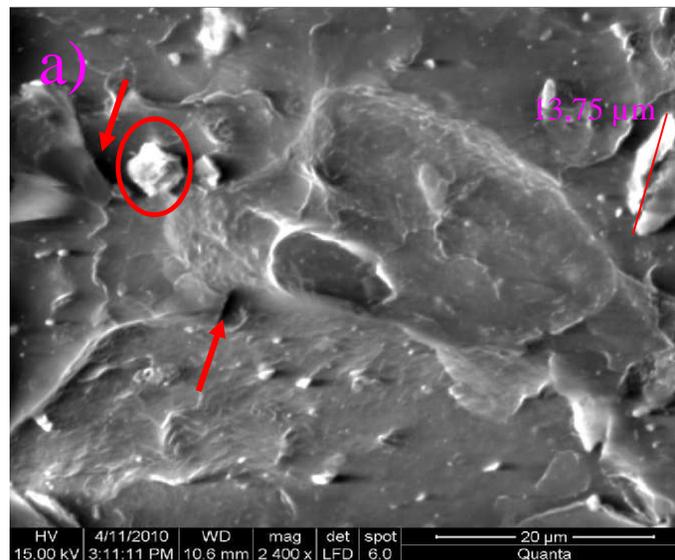


Figure 33-a Micrographie en MEB de la surface fracturée de composites EVA/farine de grignons d'olive : 70/30 (% en masse) après 1 cycle d'extrusion **2400X**.

En figure 33. b, c, d et e, on constate qu'avec l'augmentation du nombre de cycles d'extrusion, le nombre de microvides et la taille des particules de la farine de grignons d'olive diminuent. Ceci induit une meilleure dispersion de la charge dans la matrice EVA.

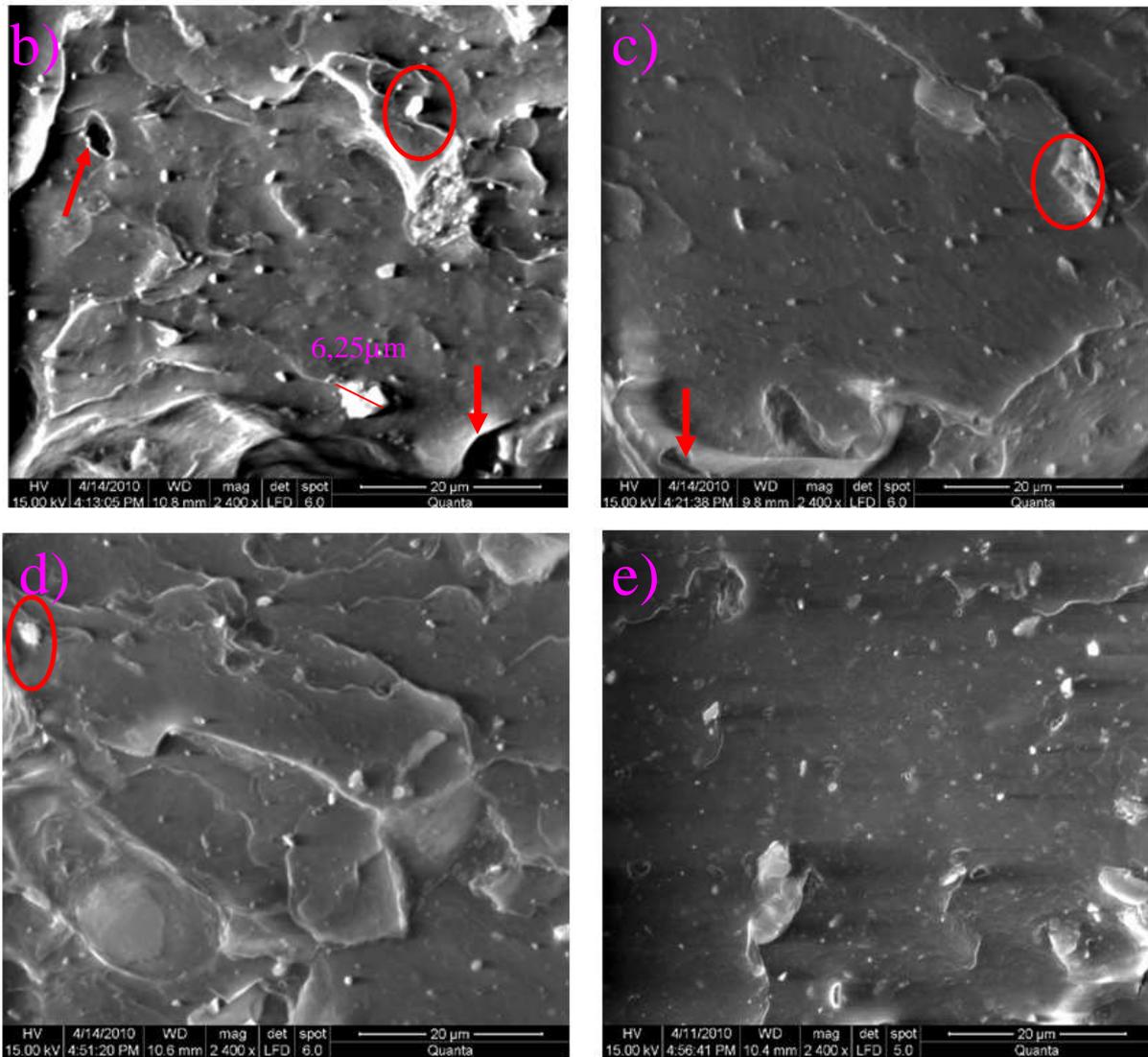


Figure 33 Micrographies en MEB de la surface fracturée de composites EVA/farine de grignons d'olive:70/30 (% en masse) après: **b)** 2 cycles d'extrusion, **c)** 3 cycles d'extrusion, **d)** 4 cycles d'extrusions et **e)** 5 cycles d'extrusions **2400X**.

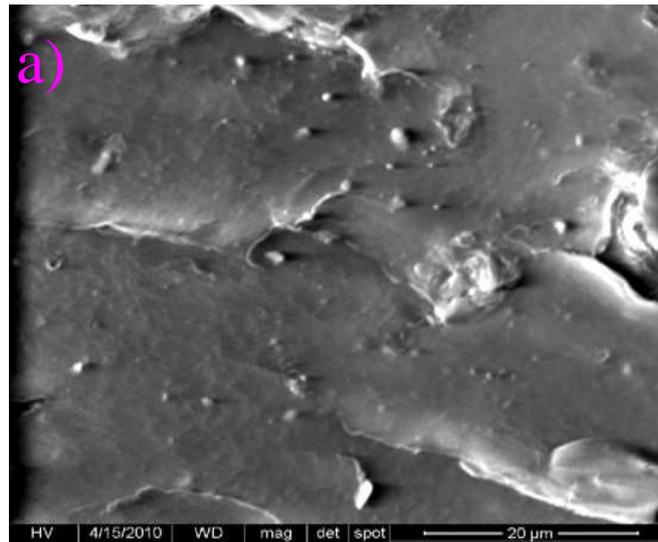


Figure 34-a Micrographie en MEB de la surface fracturée de composites EVA/farine de grignons d'olive/EBAGMA 70/30/10 (% en masse) après le 1^{er} cycle d'extrusion 2400X.

L'effet de l'EBAGMA sur la morphologie des composites compatibilisés EVA/FGO/EBAGMA est clairement illustré en figure 34-a. L'analyse de la morphologie des composites compatibilisés après le 1^{er} cycle montre la présence d'une surface lisse caractérisée par une diminution de la taille des agrégats en comparaison avec les composites non compatibilisés. Cette amélioration de la morphologie résulte de la présence d'interactions interfaciales entre la charge cellulosique (FGO) et la matrice EVA. Ce phénomène est d'autant plus favorisé que le nombre de cycles d'extrusion augmente, illustré en figure 34 b, c, d et e. En effet, l'analyse par MEB indique une dispersion fine et homogène de la charge cellulosique dans la matrice EVA. La présence de lignes de fracture à la surface est due à la procédure expérimentale de découpe des composites dans l'azote. La taille des particules de la farine de grignons d'olive est de plus en plus petite avec l'augmentation de nombre de cycles d'extrusion, ayant une meilleure distribution dans la matrice et une meilleure mouillabilité. Ceci est également démontré dans les travaux de Kaci *et al.* [89] sur l'effet de cycles d'extrusion répétés sur les composites PP/Farine de bois.

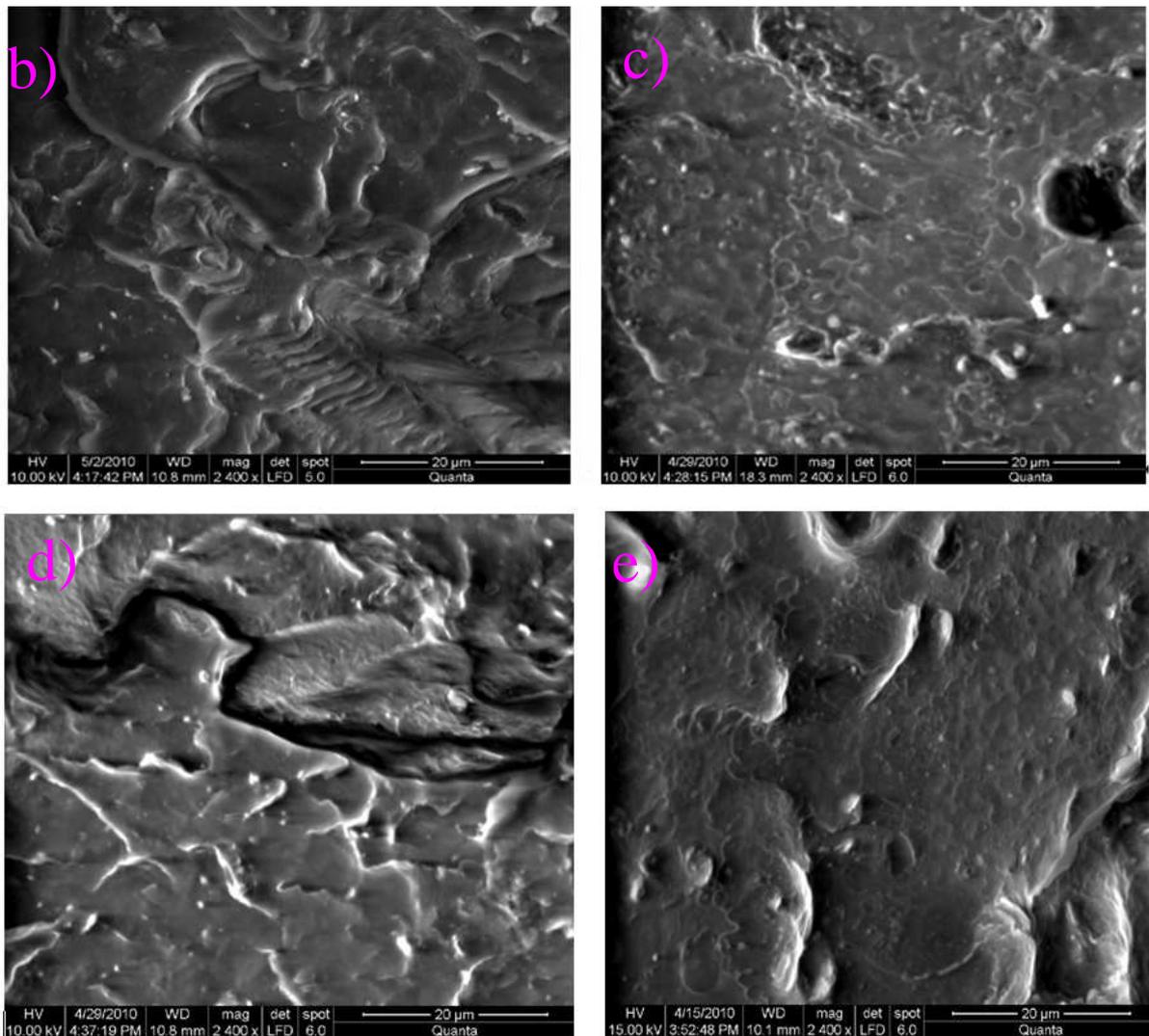


Figure 34 Micrographies en MEB des surfaces fracturées des échantillons composites EVA/farine de grignons d'olive/EBAGMA 70/30/10 (% en masse) après : **b)** 2 cycles d'extrusion, **c)** 3 cycles d'extrusion, **d)** 4 cycles d'extrusions et **e)** 5 cycles d'extrusions **2400X**.

V.4 Etude de l'effet du nombre de cycles d'extrusion répétés sur les propriétés mécaniques

Le suivi des propriétés mécaniques des matériaux polymères, plus particulièrement le module et la déformation, permet d'évaluer l'état de dégradation subi par un matériau lors d'un processus de vieillissement. Dans cette partie, on présente l'effet de cycles d'extrusion répétés sur les propriétés mécaniques de l'EVA et de composites EVA/FGO vierges et compatibilisés.

V.4.1 Module d'Young

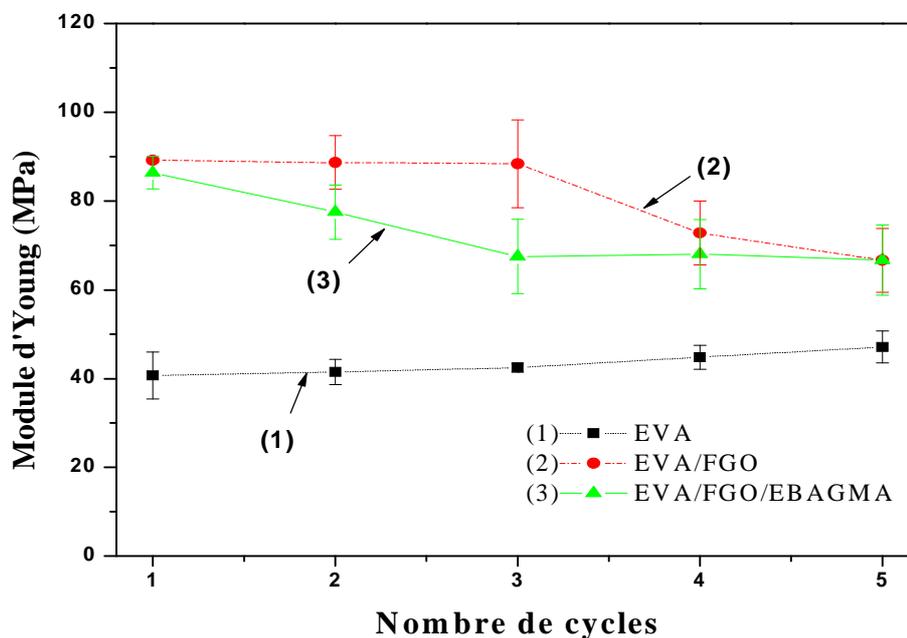


Figure 35 Effet de cycles d'extrusion répétés sur le module d'Young de l'EVA et de composites EVA /FGO vierges et compatibilisés

La figure 35 montre la variation du module d'Young en fonction de cycles d'extrusion répétés de composites EVA/FGO et EVA/FGO/EBAGMA comparés avec ceux de l'EVA.

Initialement, le module d'Young de l'EVA est d'environ 40 MPa et cette valeur augmente approximativement de 55% dans les composites EVA/FGO vierges. Cette augmentation est attribuée à la substitution de la matrice EVA par la charge cellulosique plus rigide qui restreint la mobilité et la déformabilité des chaînes moléculaires de la matrice EVA. Par contre, on constate une légère diminution du module d'Young des échantillons composites EVA/FGO compatibilisés. Ceci pourrait s'expliquer par une diminution de la rigidité du composite due à la présence de l'Acrylate de Butyle (n-BA) du compatibilisant à qui l'on attribue un rôle d'agent antichoc. En effet, celui-ci confère aux composites EVA/FGO une certaine ductilité et flexibilité.

Pour les matériaux composites EVA/FGO vierges et compatibilisés, on constate en figure 35 que le module d'Young n'a pas subi de changement notable avec l'augmentation du nombre de cycles d'extrusion même si l'on relève quelques petites variations à partir du 4^{ème} et du 5^{ème} cycle pour les composites vierges, et à partir du 2^{ème} et du 3^{ème} cycle pour les composites compatibilisés.

Par contre, l'effet de nombre de cycles d'extrusion sur le module d'Young de l'EVA est quasiment négligeable, dans les 3 premiers cycles avant de noter une légère augmentation d'environ 5% dans les 4^{ème} et 5^{ème} cycles. Ceci peut être expliqué par la diminution de la masse moléculaire induite par les cycles d'extrusion répétés.

V.4.2 Contrainte à la rupture

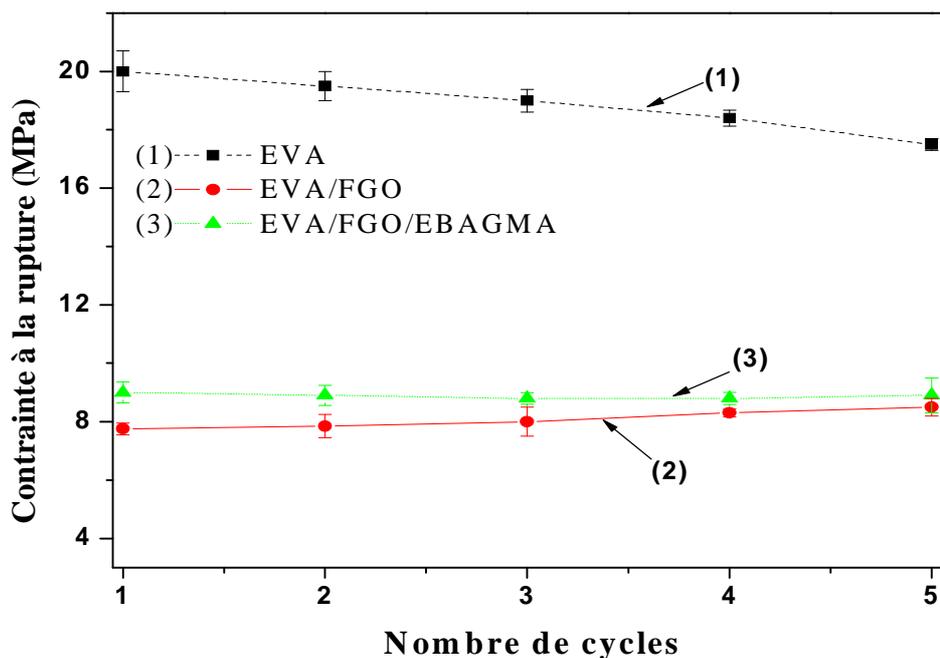


Figure 36 Effet de cycles d'extrusion répétés sur la contrainte à la rupture de l'EVA et de composites EVA /FGO vierges et compatibilisés

La figure 36 montre la variation de la contrainte à la rupture de composites EVA/FGO vierges et compatibilisés comparée à celle de l'EVA en fonction de cycles d'extrusion répétés. On constate que la contrainte à la rupture de l'EVA est de 20

MPa. L'incorporation de 30% en masse de la farine de grignons d'olive dans le polymère conduit à une chute brutale de la valeur initiale de la contrainte à la rupture à 8 MPa. Ceci est expliqué par une mauvaise dispersion de la farine de grignons d'olive dans la matrice EVA avec une faible adhésion interfaciale entre les constituants du composites.

Lorsqu'on ajoute 10% du compatibilisant dans les composites EVA/FGO, la contrainte à la rupture augmente légèrement de 8 à 9 MPa. Généralement, cette amélioration est reliée à une bonne adhésion interfaciale entre les constituants de composites.

Par contre, l'effet de cycles d'extrusion répétés sur l'EVA induit une légère diminution de la contrainte à la rupture à 17 MPa après le 5^{ème} cycle. Pour les composites EVA/FGO vierges et compatibilisés avec l'EBAGMA, on constate que la contrainte à la rupture est quasiment constante avec les cycles d'extrusion répétés. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés en littérature [89] indiquant que le processus de recyclage peut induire à une diminution de la masse moléculaire de la matrice polymère et n'affecte pas les propriétés mécaniques des composites. La stabilité des valeurs de la contrainte à la rupture obtenue en présence de la farine de grignons d'olive pourrait signifier que la masse moléculaire de la matrice EVA de composites est stable avec le nombre de cycles d'extrusion.

V.4.3 Allongement à la rupture

La figure 37 montre la variation de l'allongement à la rupture en fonction de cycles d'extrusion répétés pour les composites EVA/FGO et EVA/FGO/EBAGMA comparée avec celle de l'EVA. On remarque initialement une baisse de l'allongement à la rupture des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés par rapport à la matrice EVA. Cette dernière exhibe un comportement ductile à température ambiante avec un allongement à la rupture de 717 %. Avec l'incorporation de 30% en masse de la farine de grignons d'olive, les composites adoptent un comportement fragile. Cette diminution est attendue puisque la charge cellulosique est rigide et peut également réagir avec la matrice EVA en créant des liaisons chimiques plus ou moins fortes. Ceci

pourrait restreindre la mobilité des chaînes macromoléculaires dont la conséquence est la faible déformabilité du matériau.

L'effet de cycles d'extrusion répétés sur l'allongement à la rupture de l'EVA est quasiment constant jusqu'au 3^{ème} cycle. Entre le 3^{ème} et le 4^{ème} cycle, on remarque une diminution de quelques 11%. Khan *et al.* [42], ont démontré que la dégradation fait diminuer l'allongement et la contrainte à la rupture.

L'effet de cycles d'extrusion répétés sur l'allongement à la rupture de composites EVA/FGO vierges est quasiment constant. On remarque une légère augmentation de l'allongement à la rupture à partir du 3^{ème} cycle après elle se stabilise dans le 4^{ème} et le 5^{ème} cycle d'extrusion.

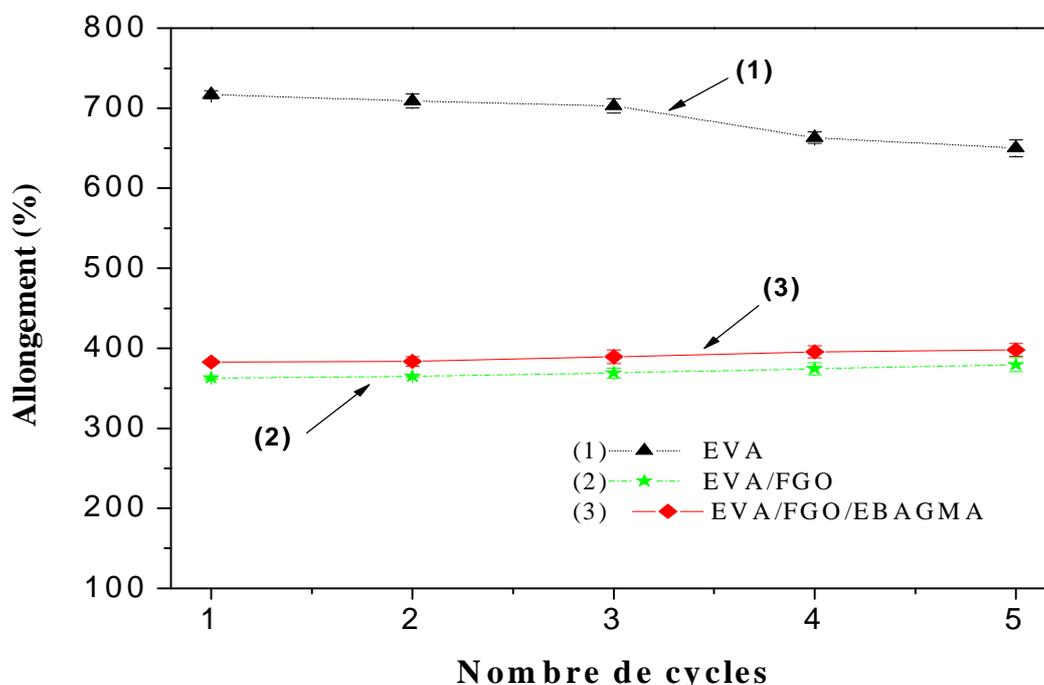


Figure 37 Effet de cycles d'extrusion répétés sur l'allongement à la rupture de l'EVA et de composites EVA /FGO vierges et compatibles

Ceci est une indication que la ductilité est améliorée durant les 3 premiers cycles donnant une meilleure adhésion entre la matrice et la charge. Ceci signifie que l'amélioration de l'adhésion entraîne la diminution de la déformation et entrave la formation de vides qui engendrent des défauts.

On constate aussi que l'allongement à la rupture de composites EVA/FGO compatibilisés apparaît moins affecté par le recyclage. Toutefois, la localisation du compatibilisant à l'interface entre les deux phases (charge et matrice) améliore le transfert de la contrainte et réduit la taille des particules grâce à son effet émulsifiant. L'ensemble des résultats obtenus est indiqué dans les tableaux XIV, XV, et XVI.

Tableau XIV Valeurs de la contrainte à la rupture, du module d'Young et de l'allongement à la rupture de l'EVA en fonction de cycles d'extrusion répétés.

| Formulations EVA | σ_r (MPa) | E_y (MPa) | ε_r (%) |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 1R | $20 \pm 0,7$ | $40,7 \pm 5,3$ | 717 ± 5 |
| 2R | $19,5 \pm 0,5$ | $41,5 \pm 2,8$ | 709 ± 9 |
| 3R | $19 \pm 0,4$ | $42,48 \pm 1$ | 703 ± 9 |
| 4R | $18,4 \pm 0,3$ | $44,8 \pm 2,7$ | 663 ± 7 |
| 5R | $17,5 \pm 0,2$ | $47,12 \pm 3,6$ | 650 ± 11 |

Tableau XV Valeurs de la contrainte à la rupture, du module d'Young et de l'allongement à la rupture de composites EVA/FGO : 70/30 en fonction de cycles d'extrusion répétés.

| Formulations F30 | σ_r (MPa) | E_y (MPa) | ε_r (%) |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 1R | $7,8 \pm 0,2$ | $89,2 \pm 0,48$ | 363 ± 2 |
| 2R | $7,9 \pm 0,4$ | $88,7 \pm 6,05$ | 365 ± 2 |
| 3R | $8,0 \pm 0,5$ | $88,4 \pm 9,9$ | 369 ± 6 |
| 4R | $8,3 \pm 0,14$ | $73 \pm 7,2$ | 375 ± 20 |
| 5R | $8,5 \pm 0,3$ | $67 \pm 7,2$ | 380 ± 22 |

Tableau XVI Valeurs de la contrainte à la rupture, du module d'Young et de l'allongement à la rupture de composites compatibles ; EVA/FGO/EBAGMA : 70/30/10 en fonction de cycles d'extrusion répétés.

| Formulations | σ_r (MPa) | E_y (MPa) | ϵ_r (%) |
|---------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| F30C | | | |
| 1R | $9 \pm 0,36$ | $86,4 \pm 3,7$ | 383 ± 1 |
| 2R | $8,9 \pm 0,35$ | $77,5 \pm 6,1$ | 384 ± 6 |
| 3R | $8,8 \pm 0,2$ | $67,5 \pm 8,4$ | 390 ± 8 |
| 4R | $8,8 \pm 0,21$ | $68 \pm 7,8$ | 396 ± 8 |
| 5R | $8,9 \pm 0,6$ | $66,7 \pm 7,9$ | 398 ± 8 |

V.5 Etude de l'effet du nombre de cycles d'extrusion répétés sur l'absorption d'eau des composites EVA/FGO vierges et compatibles

Les résultats obtenus sur l'évolution du taux d'absorption d'eau de composites EVA/FGO vierges et compatibles en fonction de cycles d'extrusion répétés sont présentés en tableau XVII.

Le tableau XVII illustre le taux d'absorption d'eau des composites EVA/FGO vierges et compatibles en fonction de cycles d'extrusion répétés. On note que la valeur initiale du taux d'absorption de l'EVA est d'environ 0.14% en masse. Celle-ci reste constante tout au long du processus de recyclage. En effet, l'EVA est un thermoplastique hydrophobe.

Cependant, l'ajout de 30 % en masse de la farine de grignons d'olive conduit à une augmentation du taux d'absorption d'eau du composite passant de la valeur de 0,14 pour l'EVA seul à 2,13% pour les composites EVA/FGO : 70/30, soit une augmentation de 93%. Ce résultat est logique car, plus la quantité de la farine de grignons d'olive augmente, la concentration des hydroxyles (-OH) augmente aussi. Ce qui favorise d'avantage le caractère hydrophile du composite et son affinité avec

l'humidité de l'air. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés en littérature [53,87].

Par contre, on remarque que l'effet du nombre de cycles d'extrusion sur le taux d'absorption d'eau de composites EVA/FGO est limité puisque seuls 8% d'augmentation par rapport à la valeur initiale sont enregistrés après le 5^{ème} cycle. Ce comportement a été déjà rapporté par Najafi et al. [92] qui ont expliqué ce phénomène dans les composites recyclés (RPP/RPE/farine de bois) par la capacité de la région interfaciale des composites d'absorber plus d'eau. Ceci rend l'utilisation d'agents de couplage ou de compatibilisant nécessaire pour améliorer les liaisons charge/matrice et réduire l'affinité avec l'eau. Toutefois, lorsque 10 % d'EBAGMA sont incorporés dans le système EVA/FGO, on constate une nette réduction du taux d'absorption d'eau du composite compatibilisé passant de la valeur de 2,13 % pour EVA/FGO : 70/30 à 1,98 % pour la même formulation compatibilisée, soit une réduction de 8%. Ceci indique une certaine neutralisation des groupements hydroxyles de la charge cellulosique par les groupes oxiranes et acrylate de butyle de l'EBAGMA, conférant au matériau composite un caractère moins hydrophile. De plus, le tableau XVII permet de relever une nette diminution du taux d'absorption d'eau des composites EVA/FGO compatibilisés durant le 5^{ème} cycle d'extrusion, d'environ 17%. Ceci pourrait s'expliquer probablement par plus d'interactions chimiques entre les différents éléments du système ternaire EVA/FGO/EBAGMA.

Tableau XVII Valeurs du taux d'absorption d'eau à l'équilibre, de composites EVA/FGO vierges et compatibilisés en fonction de cycles d'extrusion répétés.

| Taux d'absorption d'eau (%) | Nombre de cycles | | | | |
|--------------------------------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| EVA | 0,14 ± 0,05 | 0,11 ± 0,015 | 0,1 ± 0,03 | 0,12 ± 0,038 | 0,12 ± 0,033 |
| EVA/FGO | 2,13 ± 0,11 | 2,3 ± 0,55 | 2,8 ± 0,38 | 2,6 ± 0,33 | 2,32 ± 0,22 |
| EVA/FGO/EBAGMA | 1,98 ± 0,3 | 1,8 ± 0,12 | 1,91 ± 0,077 | 1,96 ± 0,97 | 1,64 ± 0,064 |

Conclusion du chapitre V

Dans ce chapitre, les résultats montrent que jusqu'au 5^{ème} cycle d'extrusion très peu de changements sont observés sur la structure moléculaire et les propriétés physico-mécaniques des matériaux composites EVA/FGO en absence et en présence de l'EBAGMA. Ce comportement pourrait être expliqué par l'activité antioxydante de la lignine contenue dans la FGO qui inhibe les réactions de thermooxydation. De plus, l'analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage révèle une meilleure dispersion de la farine de grignons d'olive dans la matrice EVA et plus d'adhésion entre les différents constituants du composites.

Conclusion générale

Conclusion

Le travail réalisé dans le cadre de mon mémoire de Magister porte essentiellement sur d'une part, l'élaboration de matériaux composites à base d'EVA/FGO avec et sans l'EBAGMA, utilisé comme compatibilisant et leurs caractérisations et, d'autre part, l'effet du nombre de cycles d'extrusion sur la stabilité des composites EVA/FGO : 70/30 vierges et compatibilisés. Les résultats de l'étude ont été également comparés avec ceux de l'EVA pur.

Au terme de cette étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

♦ L'analyse par spectroscopie IR-TF des échantillons composites EVA/FGO révèle la disparition de la bande d'absorption à 911 cm^{-1} caractéristique de l'EBAGMA, suggérant le déroulement d'une réaction d'estérification entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les groupements fonctionnels du compatibilisant par ouverture du cycle oxirane du groupement GMA de l'EBAGMA. Ces interactions sont également confirmées par une nette diminution de l'aire de la bande d'absorption des groupements hydroxyles centrée à 3380 cm^{-1} des composites compatibilisés.

La caractérisation par MEB révèle que l'incorporation de l'EBAGMA dans les composites EVA/FGO améliore sensiblement la morphologie du système en réduisant la taille des particules de la farine de grignons d'olive dans la matrice EVA indépendamment du taux de charge dans l'intervalle 15 – 45% en masse tout en favorisant l'adhésion interfaciale entre les deux constituants.

Les résultats mécaniques des composites EVA/FGO vierges indiquent une diminution de l'allongement et de la contrainte à la rupture avec l'accroissement du taux de charge, tandis que le module d'Young augmente. Les composites perdent leur flexibilité et deviennent plus fragiles.

L'incorporation de l'EBAGMA se traduit par une augmentation de l'allongement et de la contrainte à la rupture des échantillons composites et une diminution du module d'Young. Ce comportement est manifeste notamment, pour les concentrations de l'EBAGMA de 5 et 10 ppc. La présence de l'EBAGMA dans les composites EVA/FGO réduit nettement le taux d'absorption d'eau confirmant la capacité du compatibilisant à neutraliser les groupements hydroxyles de la charge cellulosique et réduire le caractère hydrophile de la farine de grignons d'olive.

L'analyse des thermogrammes de DSC montre que la variation du taux de charge cellulosique n'a pas d'effet sur la température de fusion de la matrice d'EVA dans les composites EVA/FGO vierges et compatibilisé. Par contre, l'analyse des thermogrammes ATG/DTG des échantillons composites révèle que la Td diminue avec l'augmentation du taux de charge dans les composites vierges et compatibilisés. A 50% de perte, la variation du taux de charge n'a pas d'effet ni sur la dégradation thermique ni sur la vitesse de dégradation de l'ensemble des échantillons composites étudié.

◆ Les résultats obtenus sur le recyclage des composites EVA/FGO : 70/30 vierges et compatibilisés montrent très peu de changement sur la structure chimique après 5 cycles d'extrusion. Ceci pourrait être attribué à la lignine qui joue un rôle de stabilisant thermique en agissant en piègeurs de radicaux. Ce résultat est confirmé par la stabilité de l'indice de fluidité des composites vierges et compatibilisés, avec une légère diminution de celui de l'EVA.

De plus, l'analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage indique une meilleure dispersion de la farine de grignons d'olive dans la matrice EVA et plus d'adhésion entre les différents constituants du composites pendant le recyclage.

Après cinq cycles d'extrusion, les propriétés mécaniques (le module d'Young, l'allongement et la contrainte à la rupture) des composites EVA/FGO vierges et compatibilisés n'ont pas subi de changements notables en comparaison avec celle de la matrice EVA (légère augmentation du module d'Young, avec une légère diminution de la contrainte et de l'allongement à la rupture).

Après cinq cycles d'extrusion, le taux d'absorption d'eau augmente légèrement de 8% dans les composites vierges et diminue de 8% dans les composites compatibilisés. Par contre, la valeur du taux d'absorption de l'EVA semble inchangée durant les cinq cycles d'extrusion.

Ces résultats montrent clairement que les composites EVA/FGO vierges et compatibilisés peuvent être recyclés plusieurs fois (au moins 5 fois) sans incidence notable sur les propriétés fonctionnelles. De ce fait, les résultats sont très intéressants du point de vue industriel et technologique. En effet la présence de la farine de grignons d'olive apporte une stabilité aux matériaux composites EVA/FGO lors de l'opération de recyclage. Cette stabilité est d'avantage renforcée en présence de l'EBAGMA.

✓ En perspective, il serait intéressant de poursuivre l'étude du recyclage des composites EVA/FGO avec et sans compatibilisant pour déterminer au bout de combien de cycles, les matériaux composites perdent leurs propriétés fonctionnelles.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]: X. Le, L. G. Tabil, S. Panigrahi, «Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review», *Journal of Polymers and Environment*. **15**: 25-33 (2007).
- [2]: F. Michaud, «Rhéologie des panneaux composites Bois/ thermoplastiques sous chargement thermomécaniques, aptitude au post formage», Thèse de doctorat présentée en cotutelle à la Faculté des Études Supérieures de l'Université Laval, Québec, (2003).
- [3]: T. Paunikallio, M. Suvanto, T. T. Pakkanen, «Composition, Tensile Properties, and Dispersion of Polypropylene Composites reinforced with Viscose Fibers», *Journal of Applied Polymer Science*. **91** : 2676-2684 (2004).
- [4]: E. McHenry, Z.H. Stachurski, «Composites Materials Based on Wood and Nylon Fibre», *Composites part A*. 34: 171 (2003).
- [5]: R. M. Rowell, S. E. Lange, R. E. Jacobson, «Weathering Performance of plant-Fiber/ Thermoplastic Composites», *Molecular Crystals & Liquid Crystals*. **353** : 85-94 (2000).
- [6] : Le Centre de recherche industrielle du Québec, «Profil des Produits forestiers deuxième transformation - Produits composites Bois-polymère», Rapport présenté au Ministère des Ressources naturelles, Avril (2003).
- [7]: S. H. Lee, T. Ohkita, « Mechanical and Thermal Flow Properties of Wood Flour Biodegradable Polymer Composites », *Journal of Applied Polymer Science*. **90** :1900-1905 (2003).
- [8]: M. J. Blazek, «Study Of The Reaction Kinetics Of The Thermal Degradation Of Polymer», Thèse de Doctorat, L'institut National Polytechnique de Toulouse (France), N° d'ordre: 2283 (2005).
- [9]: P. Intharapat, D. Derouet, Q. N. Tran, F. Gohier, C. Nakason, « Graft copolymers of natural rubber and poly(dimethyl(acryloyloxymethyl) phosphonate) (NR-g PDMAMP) or poly(dimethyl (methacryloyloxyethyl) phosphonate) (NR-g-PDMMEP) from photopolymerization in latex medium », *European Polymer Journal*. **45** : 820-836 (2009).
- [10] : M. Kaci, H. Djidjelli, A. Boukerrou, L. Zaidi, « Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low

density polyethylene/olive husk flour composites», eXPRESS Polymer Letters. **1**: 467–473 (2007).

[11]: A. J. Nunez, P. C. Sturm, J. M. Kenny, M. I. Aranguren, N. E. Marcovich, M. M. Reboredo, «Thermal and Dynamic Mechanical Characterization of polypropylene-Wood flour Composites», Journal of Applied Polymer Science. **88** : 1420-1428 (2003).

[12]: N. E. Marcovich, M; M; Reboredo, M. I. Aranguren, «Lignocellulosic materials and unsaturated polyester matrix composites: Interfacial modifications», Composites Interfaces. No. 1-2, **12** : 3-24 (2005).

[13]: V. Tserki, P. Matzino, C. Panayiotou, «Effect of Compatibilisation on the performance of Biodegradable Composites using Cotton Fiber Waste as Filler», Journal of Applied Polymer Science. **88** :1825-1835 (2003).

[14]: M. Kaci, L. Zaidi, A. Benhamida, S. Cimmino, D. Duraccio, « Ethylene-Butyl Acrylate- Glycidyl Methacrylate Terpolymer as Compatibilizer for Isotactic Poly (Propylene) / Wood Flour Composites», eXPRESS Polymer Letters. **1**: 846–852 (2007).

[15]: L. Augier, G. Sperone, C. Vaca-Garcia, M. E. Borredon, « Influence of the wood fiber filler on the internal recycling of poly (vinyl chloride) based composites», Polymer Degradation and Stability. **92** : 1169-1176 (2007).

[16]: C. A. Razzino, Jr. Hage, C. A. Correa, « Role of Maleated Coupling Agents on the Interface Adhesion of Polypropylene—Wood Composites», Journal of Thermoplastic Composite Materials. **20** : 323-339 (2007).

[17]: J. Markarian, « Material and processing development drive Wood plastics additives and compounding » Elsevier, (2003).

[18]: J. Markarian, « Wood Plastic Composites: Current trends in materials and processing», Elsevier, (2005).

[19]: G. H. Florentin, « 4^{ème} Symposium International sur les composites bois plastiques, matériaux innovants dans le domaine de la construction et de l'ameublement », FCBA, Bordeaux, (2009).

[20]: A. Ashori, « Wood- plastic composites as promising green-composites for automotive industries», Bioresources Technology. **99** :4661-4667 (2008).

[21]: S. Thibaud, « Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : Obtention de nouveaux matériaux», Thèse de doctorat, Université de Toulouse (1995).

- [22]: N. E. Marcovich, M. I. Aranguren, M. M. Reboledo, «Modification wood flour as thermoset fillers Part I. Effect of the chemical modification and percentage of filler on the mechanical properties», *Polymer*. **42** : 815- 825 (2001).
- [23]: C. Clemons «Wood-Plastic Composites in the United States: The interfacing of two industries», *Forest Products Journal*. **52**: 10-18 (2002).
- [24]: M. Pramanik, S. K. Srivastava, B. K. Samantaray, « Preparation and properties of ethylene vinyl acetate-clay hybrids», *Journal of Materials Science Letters*. **20** : 1377 – 1380 (2001).
- [25]: S. Uçar, A. Ozkan, J. Yanik, S. Karagöz, «The influence of the waste ethylene vinyl acetate copolymer on the thermal degradation of the waste polypropylene», *F U E L P R O C E S S I N G T E C H N O L O G Y*. **89** : 1 2 0 1 – 1 2 0 6 (2 0 0 8).
- [26]: P. Fang, Z. Chen, S. Zhang, S. Wang, L. Wang, J. Feng, «Microstructure and thermal properties of ethylene-(vinyl acetate) copolymer/rectorite nanocomposites», *Polym International*. **55** : 312–318 (2006).
- [27]: Y. T. Sung, C.K. Kum, H. S. Lee, J. S. Kim, H. G. Yoon, W. N. Kim, « Effects of crystallinity and crosslinking on the thermal and rheological properties of ethylene vinyl acetate copolymer», *Polymer, Elsevier*. **46** : 11844–11848 (2005).
- [28]: M. Dogan, E. Bayramli, «Effect of Polymer Additives and Process Temperature on the Physical Properties of Bitumen-Based Composites», *Journal of Applied Polymer Science*. **113** : 2331–2338 (2009).
- [29]: J. W. Qian, Q.F. An, G.H. Zhou, « Study on conformational transition of EVA random copolymer in selective solvent mixtures», *European Polymer Journal*. **39** : 375–379 (2003).
- [30]: A. Arsac, C. Carrot, J. Guillet, « Determination of primary relaxation temperatures and melting points of ethylene vinyl acetate copolymers », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **61** : 681-685 (2000).
- [31]: S. P. Tambe, S.K. Singh, M. Patri, D. Kumar, « Studies on anticorrosive properties of thermally sprayable EVA and EVAI coating», *Progress in Organic Coatings*. **67** : 239–245 (2010).
- [32]: C. Li, Q. Kong, J. Zhao, D. Zhao, Q. Fan, Y. Xia, «Crystallization of partially miscible linear low-density polyethylene/poly(ethylene-co-vinylacetate) blends», *Materials Letters, Elsevier*. **58** : 3613– 3617 (2004)
- [33]: H. Varghese, S. S. Bhagawan, S. Thomas, « Thermogravimetric analysis and thermal ageing of cross-linking nitrile rubber/poly-(ethylene-co-vinyl acetate) blends», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **63** : 749-763 (2001).

- [34]: A. Katada, Y. F. Buys, Y. Tominaga, S. Asai, M. Sumita, « Relationship between electrical resistivity and particle dispersion state for carbon black filled poly (ethylene-co -vinyl acetate) / poly (L-lactic acid) blend», *Colloid and Polymer Science*. **284** : 134–141 (2005).
- [35]: K. A. Moly, H.J. Radusch, R. Androsh, S. S. Bhagawan, S. Thomas, «Nonisothermal crystallisation, melting behavior and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polyethylene (LLDPE)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends: effects of compatibilisation and dynamic crosslinking», *European Polymer Journal*. **41** : 1410–1419 (2005)
- [36]: B. Rimez, H. Rahier, G. V. Assche, T. Artoos, M. Biesemans, B. V. Mele, «The thermal degradation of poly (vinyl acetate) and poly (ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism», *Polymer Degradation and stability*. **93** : 800-810 (2008)
- [37]: C. Motta, «The effet of copoltmerization on transition temperatures of polymeric materials», *Journal of Thermal Analysis*. **49** : 461-464 (1997).
- [38]: Y. X. He, J. Z. Ma, L. Zhang, Y. Q. Zhang, « Study on a novel graft copolymer EVA-g-PU» *Plastics, rubber and composites*. **37**: 319-324 (2008).
- [39]: A. Marcilla, F.J. Sempere, J.A. Reyes-Labarta, «Differential scanning calorimetry of mixtures of EVA and PE. Kinetic modelling», *Polymer, Elsevier*. **45** : 4977–4985 (2004).
- [40]: K. Y. Lee, K. Y. Kim, «⁶⁰CO γ -ray irradiation effect and degradation behaviors of a carbon nanotube and poly(ethylene-co-vinyl acetate) nanocomposites», *Polymer Degradation end Stability*. **93** : 1290-1299 (2008).
- [41]: S. Dalai, C. Wenxiu, «Radiation Effects on HDPE/EVA Blends», *Journal of Applied Polymer Science*. **86** : 553-558 (2002).
- [42]: F. Khan, D. Kwek, E. Kronfli, S. Ahmad, «Photochemical crosslinking of ethylene –vinyl-acetate and ethylene-propylene-diene terpolymer blends», *Polymer Degradation and Stability*. **93** : 1238-1241 (2008).
- [43]: A. E. Amrani, A. Mahrane, F.Y. Moussa, Y. Boukennous, « Procédé d'encapsulation des modules photovoltaïques type mono-verre», *Rev. Energ. Ren.* **9** : 37–42 (2006)
- [44]: Y. Shi, T. Kashiwagi, R. N. Walters, J. W. Gilman, R. E. Lyon, D. Y. Sogah, « Ethylene vinyl acetate/layered silicate nanocomposites prepared by a surfactant free method: Enhanced flame retardant and mechanical properties», *Polymer*. **50** : 3478–3487 (2009).

- [45]: G. Szalkowski, « Revêtements plastiques par poudre », Technique de l'ingénieur. M1 508, 1-3 (1974).
- [46]: D. G. Dikobe, A. S. Luyt, « Effect of Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) Compatibilizer Content on the Morphology and Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate–Wood Fiber Composites », Journal of Applied Polymer Science. **104** : 3206–3213 (2007).
- [47]: T .Akar, I. Tosun, Z. Kaynak, E. Ozkara, O. Yeni, E. N. Sahin, S. T. Akar, « An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace», Journal of Hazardous Materials. **166** :1217–1225 (2009)
- [48]: H. Djidjelli, A. Boukerrou, A. Rabouhi, R. Founas, M. Kaci, O. Zefouni, N. Djillali, L. Belmouhoub, « Effect of Olive Residue Benzoylation on the Thermal and Mechanical Properties of Poly (vinyl chloride)/Olive Residue Composites», Journal of Applied Polymer Science. **107** : 1459-1465 (2008).
- [49]: H. Djidjelli, D. Benachour, O. Zefouni, J. Martinez-Véga, J. Farenc, M. Kaci, « Thermal, dielectric and mechanical study of poly (vinyl chloride)/ olive pomace composites», eXPRESS Polymer Letters. No.12, **1** : 846-852 (2007).
- [50]: A. Nefzaoui, « Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous produits », Laboratoire d'alimentation et de technologie, école supérieure d'horticulture. Chott. Marriem-sousse- Tunisie (1998).
- [51]: C. Jammes, « Covalorisation d'effluents gras et de résidus lignocellulosiques : déshydratation, méchaniques et compostage », Thèse doctorat, Université Limoge, (2007).
- [52]: R. A. Garcia, « Amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibres de bois MDF par traitement physico-chimiques », Thèse doctorat, Université Laval (2005).
- [53]: S. Mischra, Y. P. Patil, «Compatibilizing Effect of different Anhydrides on Cane Bagasse Pith and Melanine-Formaldehyde-Resin Composites», Journal of Applied Polymer Science. **88** : 1768-1774 (2003).
- [54]: M. Pracella, D. Chionna, I. Anguillesi, Z.Klinski, E.piorkowska, « Functionalization, compatibilisation and properties of polypropylene composites with Hemp fibers», Composites Science and Technology. **66** : 2218-2230 (2006).

- [55]: Z. Dominkovics, L. Danyadi, B. Pukanszky, «Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/ wood composites», *Composites: Part A*. **38** 1893-1901 (2007).
- [56]: S. M. B. Nachtigall, G. S. Cerveira, S. M. L. Rosa, «New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites», *Polymer Testing*. **26** : 619-628 (2007).
- [57]: R. Bpuza, S. G. Pardo, L. Barral, M. J. Abad, «Desing of new PP/WF composites: Processing and physical characterisation», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **56** : 273-285 (2000).
- [58]: S. Selke, I. Wishman, «Wood fiber/polyolefin», *Composites: Part A*. **35** : 321-326 (2004).
- [59]: M. M. Thwe, K. Liao, « Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites», *Composites Science and Technology*. **63** : 375-387 (2003).
- [60]: S. Mishra, J. B. Naik, Y. P. Patil, «Studies on Swelling Properties of Wood/Polymer Composites Based on Agro-Waste and Novolac», *Advanced in Polymer Technology*. No. 3, **23** : 1-5 (2004).
- [61]: J. P. Fauvre, « Interface dans les composites fibreux », *Technique de l'ingénieur*. A 7765-1.
- [62]: P. Wambua, J. Ivens, I. Verpoest, «Natural fibers: can they replace glass in fibre reinforced plastics? », *Composites Science and Technologie*. **63** : 1259-1264 (2003).
- [63]: A. Karmarkar, S.S. Chauhan, J.M. Modak, M. Chanda, «Mechanical properties of wood–fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group», *Composites, Part A*. **38**: 227–233, (2007).
- [64]: D. Maldas, B. V. Kokta, Raj, R. G. Daneault, «Improvement of the mechanical properties of sawdust wood fibre—polystyrene composites by chemical treatment», *Polymer*. **29** : 1255 (1988).
- [65]: M. Sedlakova, I. Lacik, I. Chodak, « Poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymer as an effective compatibilizer of LDPE/wood flour composite», *Macromolecular Symposia*. **170** : 157-164 (2001).
- [66]: M. G. Salemane, A. S. Luyt, «Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene–Wood Powder Composites», *Journal of Applied Polymer Science*. **100** : 4173-4180 (2006).
- [67]: M. Kaci, S. Cimmino, C. Silvestre, D. Duraccio, A. Benhamida, L. Zaidi, « Ethylene-Butyl Acrylate- Glycidyl Methacrylate Terpolymer as an Interfacial Agent

for Isotactic Poly (Propylene) / Wood Flour Composites», *Macromolecular Materials and Engineering*. **291** : 869-876 (2006).

[68]: Y. P. Chiou, D. Y. Chang, F. C. Chang, « In-Situ Compatibility of Polystyrene and Liquid-Crystalline Polymer Blends», *Polymer*. **37** : 5653 (1996).

[69]: A. Marcilla, A. Gomez, S. Menargues, «TGA/FTIR study of the catalytic pyrolysis of ethylene-vinyl acetate copolymers in the presence of MCM-4», *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier. **89** :145-152 (2005).

[70]: A. Szep, A. Szabo, N. Toth, P. Anna, G. Marosi, «Role of montmorillonite in flame retardancy of ethylene-vinyl acetate copolymer», *Polymer Degradation and Stability*. **91** : 593-599 (2006).

[71]: A. MACIEL, V. NICA SALAS, O. MANERO, « PP/EVA Blends: Mechanical Properties and Morphology. Effect of Compatibilizers on the Impact Behavior», *Advances in Polymer Technology*. No. 4, **24** : 241–252 (2005).

[72]: M. E. Malunka, A. S. Luyt, H. Krump, «Preparation and Characterization of EVA–Sisal Fiber Composites», *Journal of Applied Polymer Science*. **100** : 1607–1617 (2006).

[73]: D. G. Dikobe, A. S. Luyt, «Effect of Filler Content and Size on the Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer–Wood Fiber Composites», *Journal of Applied Polymer Science*. **103** : 3645–3654 (2007).

[74]: D. G. Dikobe, A. S. Luyt, «Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites», *eXPRESS Polymer Letters*. No.3, **3** :190–199 (2009).

[75]: C. Charbuillet, « Proposition d’outils et démarches pour l’intégration de filières de recyclage de matières plastiques dans la supply chain automobile », Thèse de Doctorat de l’École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, (2009).

[76]: K. B. Adhikary, S.Pang, M. P. Staiger, « Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE) », *Composites: Part B*. **39** : 807-815 (2008).

[77]: C. G. Mothé, M. In, B. Tavares, « Study of recycling and biodegradability of ethylene- co-vinyl acetate reject by thermal analysis», *Polymer Degradation and Stability*. **57** : 183-186 (1997).

[78]: M. D. H. Beg, K. L. Pickering, « Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites: Part I Effects on physical and mechanical properties », *Composites Part A*. **39** : 1091-1100 (2008).

[79]: N. Bensalem, « Industrie de plastique : 600 millions de dollars d'importation en 2008 », Journal Le Maghreb le quotidien de l'économie, (2009).

[80]: E. R. Vergas, D. N. Rodriguez, A.I. B. Menchaca, B.M. Huerta-Martinez, M. P. Mezta, « Degradation effects on the rheological and mechanical properties of multi-extruded blends of impact-modified polypropylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate)», Polymer Degradation and stability. **86** : 301-307 (2004).

[81]: N. Belhaneche, M.A. Chabou, « Contribution à la valorisation des déchets plastiques », Communication présentée à la Journée Mondiale de l'environnement , Alger, (2002).

[82]: V. A. G. Gonzilez, G. N. Velizquez, J. L. A. SBnchezl, «Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion», Polymer Degradation and Stability. **60** : 334 (1998).

[83]: G. G. Echevaria, J. I. Eguiazaibal, J. Nazaibal, « Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene », Polymer Degradation and Stability. **53** : 1-8 (1996).

[84]: H. M. Costa, V. D. Ramos, M. G. Oliveira, « Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance », Polymer Testing. **26** : 676-684 (2007).

[85]: B. Sultan, E. Sorvik, « Thermal degradation of EVA and EBA-a comparison. III. Molecular weight changes », Journal of Applied Polymer Science. **43** : 1761-71 (1991).

[86]: Z. Chen, P. Fang, H. Wang, S. Zhang, S. Wang, « Property of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer in Melting Processing», Journal of Applied Polymer Science. **101** : 2022–2026 (2006).

[87]: T. Wang, D. Liu, C. Xiong, «Synthesis of EVA-g-MAH and its compatibilization effect to PA11/PVC blends», Journal of Materials Science. **42** : 3398–3407 (2007).

[88]: A. Benhamida, M. Kaci, S. Cimmino, C. Silvestre, D. Duraccio, « Melt Mixing of Ethylene /Butyl Acrylate/Glycidyl Methacrylate Terpolymers with LDPE and PET», Macromolecular Materials and Engineering. **294** : 122-129 (2009).

[89]: M. Kaci, A. Hamma, I. Pillin, Y. Grohens, « Effect of Reprocessing Cycles on the Morphology and Properties of Poly(propylene)/Wood Flour Composites Compatibilized with EBAGMA Terpolymer », Macromolecular Materials and Engineering. **294** : 532–540 (2009).

- [90]: A. K. Bledzki, M. Letman, A. Viksne, L. Rence, « A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre—PP composites», *Composites: Part A*. **36** : 789–797 (2005).
- [91]: V. Vilay, M. Mariatti, R. M. Taib, M. Todo, «Effect of fiber surface treatment and fiber loading on the properties of bagasse fiber–reinforced unsaturated polyester composites», *Composites Science and Technology*. **68** : 631–638 (2008).
- [92]: S. K. Najafi, M. Tajvidi, E. Hamidina, «Effect of temperature, plastic type and virginity on the water uptake of sawdust/ plastic composites», *European Journal of Wood and Wood Products*. **65** : 377–382 (2007).
- [93]: M. B. S. Nachtigall, G. S. Cerveira, S. M. L. Rosa, « New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites», *Polymer Testing*. **26** : 619–628 (2007).
- [94]: H. Liu, Q. Wu, G. Han, F. Yao, Y. Kojima, S. Suzuki, «Compatibilizing and toughening bamboo flour-filled HDPE composites: Mechanical properties and morphologies», *Composites: Part A*. **39** : 1891–1900 (2008).
- [95]: Y. Lei, Q. Wu, F. Yao, Y. Xu, «Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites», *Composites: Part A*. **38** : 1664–1674 (2007).
- [96]: L. Danyadi, T. Janecska, Z. Szabo, G. Nagy, J. Moczo, B. Pukanszky, «Wood flour filled PP composites: Compatibilization and adhesion», *Composites Science and Technology*. **67** : 2838–2846 (2007).
- [97]: P. J. H. Franco, A. V. Gonzalez, « Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites», *Composites: Part A*. **35** : 339–345 (2004).
- [98]: H. A. Khonakdar, S.H. Jafari, A. Yavari, A. Asadinezhad, U. Wagenknecht, « Rheology, Morphology and Estimation of Interfacial Tension of LDPE/EVA and HDPE/EVA Blends», *Polymer Bulletin*. **54** : 75–84 (2005).
- [99]: A. I. Fernandez, L. Haurie, J. Formosa, J.M. Chimenos, M. Antunes, J.I. Velasco, « Characterization of poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) filled with low grade magnesium hydroxide», *Polymer Degradation and Stability*. **94** : 57–60 (2009).
- [100]: M. Bengtsson, K. Oksman, «The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites», *Composites: Part A*. **37** : 752–765 (2006).
- [101]: X. E. Cai, H. Shen, « Apparent activation energies of the non-isothermal degradation of EVA copolymer», *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*. **55** : 67–76 (1999).

[102]: K. E. Hrdina, J. W. Halloran, M. Kaviany, A. Oliveira, «Defect formation during binder removal in ethylene vinyl acetate filled system», *Journal Of Materials Science*. **34** : 3281 – 3290 (1999).

[103]: C. K. Radhakrishnan, A. Sujith, G. Unnikrishnan, «Thermal Behaviour Of Styrene Butadiene Rubber/Poly(Ethylene-Co-Vinyl Acetate) Blends», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **90** :191–199 (2007).

[104]: E. Mader, T. T. L. Doan, H. Brodowsky, «Jute fibre/polypropylene composites II. Thermal, hydrothermal and dynamic mechanical behaviour», *Composites Science and Technology*. **67** : 2707–2714 (2007).

[105]: K.L. Fung, X.S. Xing, R.K.Y. Li, S.C. Tjong, Y.-W. Mai, «An investigation on the processing of sisal fibre reinforced polypropylene composites», *Composites Science and Technology*. **63** : 1255–1258 (2003).

[106]: S. Peeterbroeck, M. Alexandre, R. Jérôme, P. Dubois, « Poly (ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties», *Polymer Degradation and Stability*. **90** : 288–294 (2005).

[107]: S. Duquesne, C. Jama, M. L. Bras, R. Delobel, P. Recourt, J. M. Gloaguen, « Elaboration of EVA-nanoclay systems-characterization, thermal behaviour and fire performance», *Composites Science and Technology*. **63** : 1141–1148 (2003).

[108]: R. L. Wu, X. L. Wang, F. Li, H. Z. Li, Y. Z. Wang, « Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid», *Bioresource Technology*. **100** : 2569–2574 (2009).

[109]: H. Hinsken, S. Moss, J. R. Pauquet, H. Zweifel, « Degradation of polyolefins during melt processing», *Polymer Degradation and Stability*. **34** : 279-293 (1991).

[110]: A. Gregorova, Z. Cibulkova, «Stabilisation Effect of Lignin in PP and recycled PP», *Polymer Degradation and Stability*. **89** : 553-558 (2005).

Abstract

The work research carried out is divided in two parts. The first one primarily consists of elaborating composite materials based on ethylene vinyl acetate copolymer (EVA)/Olive Husk Flour (OHF) with and without ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate (EBAGMA) terpolymer, used as compatibilizer, followed by a characterization of the chemical structure, the morphology and the physico-mechanical properties of the composite samples at various filler contents (15, 30 and 45 wt. %). The second part deals with recycling of composite materials of EVA/OHF through evaluation of the changes in properties induced by the number of extrusion cycles. The composite formulations used were based on EVA/OHF: 70/30 in the absence and the presence of 10 pph of EBAGMA.

In the first part, the FT-IR results clearly indicate the occurrence of chemical interactions between the various components of the blend and particularly, an esterification reaction between the hydroxyl groups of the cellulose and the glycidyl methacrylate and butyl acrylate groups of EBAGMA. The morphological characterization by scanning electron microscopy (SEM) of EVA/OHF composite samples shows that the presence of EBAGMA leads to better dispersion of olive husk flour in EVA matrix, with a reduction in particle sizes, whatever is the filler content. Furthermore, an improvement in the mechanical properties of the compatibilized samples is observed compared to the virgin ones with a substantial decrease in the percent water uptake.

In the second part, up to 5 extrusion cycles, no substantial changes are observed on both molecular structure and properties of virgin and compatibilized EVA/OHF composites indicating a good stability of the processed materials. This behaviour may be due to the antioxidizing activity of the lignin contained in the OHF, which is able to inhibit the thermooxidation reactions. Further, SEM analysis reveals a finer and regular morphology with a better interfacial adhesion between the composite components.

At the end, the experimental results obtained lead to the conclusion that both virgin and compatibilized EVA/OHF composites may be recycled many times (at least 5 times) and this has a positive impact not only on environmental and economical point of view, but also on performance requirements for such materials.

Keywords: ethylene vinyl acetate (EVA), Olive Husk Flour (OHF), ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate (EBAGMA), composites, structure/properties relations and recycling.

Résumé

Le travail réalisé comprend deux parties. La première partie consiste d'abord, en une élaboration de matériaux composites à base de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)/farine de grignons d'olive (FGO) avec et sans l'acrylate de butyle-glycidyl méthacrylate d'éthylène (EBAGMA), utilisé comme agent de couplage, suivie d'une caractérisation de la structure chimique, de la morphologie et des propriétés physico-mécaniques des composites préparés en variant le taux de charge (15, 30 et 45 % en masse). La seconde partie est consacrée au recyclage des matériaux composites EVA/FGO en évaluant les changements opérés dans les propriétés fonctionnelles induits par le nombre de cycles d'extrusion. L'étude a été menée sur des composites EVA/FGO : 70/30 en absence et en présence de l'EBAGMA incorporé à 10 ppc.

La première partie de l'étude révèle que les résultats IR-TF indiquent clairement l'existence d'interactions chimiques entre les différents composés du mélange, notamment une possible réaction d'estérification entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les groupements fonctionnels du terpolymère de l'EBAGMA. La caractérisation par MEB des échantillons composites EVA/FGO montre que la présence de l'EBAGMA produit une meilleure dispersion des particules de la farine de grignons d'olive dans la matrice EVA tout en réduisant leur taille indépendamment du taux de charge. De plus, les composites EVA/FGO compatibilisés se caractérisent par une nette amélioration des propriétés mécaniques et une réduction substantielle du taux d'absorption d'eau.

Dans la deuxième partie de l'étude, les résultats montrent que jusqu'au 5^{ème} cycle d'extrusion, très peu de changements sont observés sur la structure moléculaire et les propriétés physico-mécaniques des matériaux composites EVA/FGO en absence et en présence de l'EBAGMA. Ce comportement pourrait être expliqué par l'activité antioxydante de la lignine contenue dans la FGO qui inhibe les réactions de thermooxydation. De plus, l'analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage révèle une morphologie plus fine avec une meilleure adhésion entre les différents constituants du composite.

Plus globalement, les résultats obtenus permettent de conclure en une possibilité d'un recyclage multiple (au moins 5 fois) de matériaux composites EVA/FGO vierges et compatibilisés.

Mots clés : Ethylène et acétate de vinyle (EVA), farine de grignons d'olive (FGO), acrylate de butyle-glycidyl méthacrylate d'éthylène (EBAGMA), composites, structure/propriétés et recyclage.