

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Thèse de Doctorat LMD

Présentée par :

Melle. BOULAHIA Hakima

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT LMD** en :

Filière : Sciences et Génie des Matériaux

Option : Sciences et Techniques du Bois et Eco-matériaux.

**Etude du comportement physico-mécanique de nouveaux bio
composites poudre de liège - PVC**

Devant le jury composé de :

SAIDI Mohamed	Professeur	UMBB	Président
ZERIZER Abdellatif	Professeur	UMBB	Directeur de thèse
LOUNICI Hakim	Professeur	UAMOB	Examineur
AKNOUCHE Hamid	Maitre de conférence A	UMBB	Examineur
AZEM Said	Professeur	UMMTO	Examineur

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein de l'équipe de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement de l'université M'Hamed BOUGARA de Boumerdès. Une partie de cette étude a été réalisée à l'entreprise (CABEL), au labo (LCAGC) de l'UMMTO, CREDEG

Cette activité de thèse a fait l'objet des publications et communications suivantes:

Publications internationales:

H. Boulahia, A. Zerizer, Z. Touati, A. Sesbou «Recycling the Cork Powder in a PVC-Based Composite Material: Combined Effect on Physico-Mechanical and Thermal Properties», DOI 10.3139/217.3199, Intern. Polymer Processing, XXXI (2016) 3; page 346–355

Conférences internationales

1. **BOULAHIA Hakima, TOUATI Zohra, ZERIZER Abdellatif, BELKACEMI Cherifa** «élaboration et caractérisation d'un nouveau matériau composite (PVC – poudre de liège)», CICMA2014, 03-04 Mars 2014, Khenchela - Algérie. www.fst.univ-khenchela.dz
2. **BOULAHIA Hakima, ZERIZER Abdellatif, SESBOU Abdessadek**, «Highlighted cork powder as filler for the preparation of new composites with a thermoplastic matrix (PVC)», ACMA2014, April 23-26, 2014, Marrakech, MOROCCO. <http://acma2014.uiz.ac.ma>

Conférences nationales

1. **H. BOULAHIA, Z. TOUATI & A. ZERIZER** «Caractérisation mécanique et morphologique d'un nouveau matériau composite (PVC/ poudre de liège)», JM'09 2014, 08-09 Avril 2014, EMP Bordj El bahri – Algérie. www.emp.edu.dz
2. **H. BOULAHIA, Z. TOUATI & A. ZERIZER** « Etude de comportement mécanique d'un nouveau matériau composite (PVC – poudre de liège)», SNMPE2014, 12-13 Mai 2104, Boumerdes – Algérie. www.urmp.e.dz

ملخص

المركبات تتطور نحو المنتجات التي إما أن تكون أقل تكلفة ممكنة، أو أكثر كفاءة أو كليهما في آن واحد. وعلاوة على ذلك، المنتجات تميل لدمج الطابع الإيكولوجي من اجل حماية البيئة والصحة العامة.

الفكرة الأساسية لهذه الدراسة هو تطوير مسحوق الفلين عن طريق التحول إلى تطوير وتوصيف المواد المركبة الجديدة مع مصفوفة PVC. وفي هذا السياق، تم الشروع في صنع تركيبات مختلفة "مسحوق الفلين / PVC" بمعدلات مختلفة الشحن "10٪، 20٪، 30٪، 40٪ و 50٪". لاحظنا أن عدم وجود التوافق بين الفلين والبلاستيك، يرجع إلى خاصية الألياف النباتية المحبة للماء وخاصية المصفوفة الكارهة للماء. عدم التطابق يسبب سوء انتشار الشحنة مما يؤدي الى تشكل مواد غير متجانسة، و بالتالي الخواص الميكانيكية الشاملة ليست مرضية للغاية. هذا يشكل تحديا كبيرا بالنظر إلى أن واجهة المكان المميز لنقل التوتر بين الشحنة والمصفوفة. للحد من هذه المشاكل ، تم تصنيع الMA-g-PVC في المختبر.

وبعد ذلك المركبات المصنعة تم معالجتها بتقنيات مختلفة: اختبارات الفزيائية (الكثافة و معدل امتصاص الرطوبة)، الميكانيكية (اختبار الشد، شاربي اختبار تأثير وصلابة شور D، اختبار الجهاز بنج)، والحرارية (ATG / DTG) قياس الموصلية الحرارية (TC متر).

وجود الفلين في PVC يقلل من التوتر وسليبات الاستطالة عند الكسر، وزيادة معامل مرونة وصلابة شور D تدريجيا مع معدل الشحن. أظهر اختبار بالموجات فوق الصوتية (بنج) أن إدماج مسحوق الفلين يجعل المواد هشة وأقل مرونة.

استخدام AM- g-PVC أدى الى تحسن الخواص الميكانيكية للمركبات ذات الصلة بفضل وجود تجانس "الشحنة / مصفوفة".

تحسين استقرار بولي كلوريد الفينيل وتبرز في وجود AM- g-PVC ، الذي يساهم في قدرة العزل الحراري عن طريق تقليل التوصيل الحراري. ان الاختبار الحراري للشيخوخة الذي اجري على جميع المركبات اظهر أن العينات التي تحتوي على MA- g-PVC هي أول من تحلل: وهذا تم تأكيده بعدة تقنيات، الاختبار الميكانيكي، تحليل الطيفي (IR).

لتسليط الضوء على انتشار الحرارة داخل المركبة المعقدة، أجريت المحاكاة العددية "البرمجيات بطلاقة" حيث ادخلنا النتائج المتحصل عليها باستخدام متر CT. النتائج تدل ان المواد جد عازلة للحرارة.

كلمات البحث: المركبة، عضوية البلاستيكية، الفلين، خصائص الشيخوخة.

Résumé

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

L'idée essentielle de cette étude étant de valoriser la charge végétale poudre de liège en optant vers l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau composite à matrice PVC. Dans ce contexte, différentes formulations à base de PVC/Poudre de liège ont été initiées avec

différents taux de charge 10%,20%, 30%, 40% et 50%. Il faut noter que le manque de compatibilité entre le liège et le PVC, tient à la nature hydrophile des fibres végétales et au caractère plus hydrophobe de la matrice. Cette “incompatibilité” provoque une mauvaise dispersion des charges et la formation d’un matériau hétérogène dont les propriétés mécaniques globales ne sont pas très satisfaisantes. Cela constitue une difficulté majeure sachant que l’interface est le lieu privilégié du transfert des contraintes entre la charge et la matrice. Afin de réduire ces problèmes liés à la nature propre de la charge, un agent compatibilisant PVC-g-AM a été synthétisé au laboratoire.

Notons que ces derniers ont été caractérisés par diverses techniques : tests physiques (densité et taux d’absorption d’humidité), mécaniques (test de traction, essai choc charpy et dureté shore D, Dispositif d’essai de Bing), thermiques (ATG/DTG), mesure de la conductivité thermique (CT mètre).

L’introduction du liège dans le PVC diminue la contrainte et l’allongement à la rupture; par contre, le module d’élasticité et la dureté shore D ont augmenté progressivement avec le taux de charge. L’essai ultrasonore (Bing) a montré que l’incorporation de la poudre de liège rend le matériau cassant et moins élastique.

L’utilisation du PVC-g-AM montre une amélioration des propriétés mécaniques des composites liée à une meilleure adhésion interfaciale charge/matrice en rapport avec l’augmentation du taux de l’agent de couplage.

L’amélioration de la stabilité du PVC est accentuée en présence de l’agent de couplage, il en est de même du pouvoir d’isolation thermique par la diminution de la conductivité thermique ; par ailleurs le test de vieillissement thermique a été procédé pour toutes les formulations. Les résultats ont montré que les échantillons contenant l’agent de couplage sont les premiers à vieillir : confirmation établie par plusieurs techniques, essais mécaniques, analyse spectrophotométrie (IR).

Pour mettre en évidence la propagation de la chaleur à l’intérieur des composites élaborés, une simulation numérique a été réalisée « logiciel fluent » où nous avons introduit les résultats trouvés au moyen du CT mètre. Il en ressort que notre matériau présente une très bonne isolation thermique pour de faibles épaisseurs.

Mots clés : composites, PVC, adhésion, liège, propriétés, vieillissement, caractérisations.

Abstract

Composites are constantly evolving towards products that are either the least expensive, the most efficient, or both at the same time. Moreover, in order to protect the environment and public health, products tend to incorporate an ecological character.

The main idea of this study is to value the cork-based plant filler by opting for the development and characterization of a new PVC matrix composite material. In this context, different PVC / Cork Powder formulations were initiated with different 10%, 20%, 30%, 40% and 50%. It should be noted that the lack of compatibility between cork and PVC is due to the hydrophilic nature of the plant fibers and the more hydrophobic nature of the matrix. This "incompatibility" causes poor dispersion of the fillers and the formation of a heterogeneous material whose overall mechanical properties are not very satisfactory. This constitutes a major difficulty knowing that the interface is the privileged place of the transfer of the constraints between the load and the matrix. In order to reduce these problems due to the nature of the charge, a PVC-g-AM compatibilizer has been synthesized in the laboratory.

It should be noted that the latter have been characterized by various techniques: physical tests (density and moisture absorption rate), mechanical (tensile test, shock test, shore D, Bing test device), thermal / DTG), measurement of thermal conductivity (CT meter).

The introduction of cork in PVC reduces stress and elongation at break; On the other hand, the modulus of elasticity and the hardness Shore D have increased progressively with the rate of charge. The ultrasonic test (Bing) showed that the incorporation of the cork powder makes the material brittle and less elastic.

The use of PVC-g-AM shows an improvement in the mechanical properties of the composites due to a better interfacial load / matrix adhesion in relation to the increase in the level of the coupling agent.

The improvement of the stability of the PVC is accentuated in the presence of the coupling agent, the same is true of the thermal insulation power by the reduction of the thermal conductivity; In addition, the thermal aging test was carried out for all formulations. The results showed that the samples containing the coupling agent are the first to age: confirmation by several techniques, mechanical tests, spectrophotometric analysis (IR).

To demonstrate the propagation of heat within the composites produced, a numerical simulation was performed "fluent software" where we introduced the results found using the CT meter. It emerges that our material has a very good thermal insulation for small thicknesses.

Keywords: composites, PVC, adhesion, cork, properties, aging, characteristics.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Recherche bibliographique	
I.1. Chêne-liège	3
I.1.1. Introduction.....	3
I.1.2. Classification.....	3
I.1.3. Caractéristiques botaniques et forestières	5
I.1.4. Houppier	5
I.1.5. Système racinaire	5
I.1.6. Feuille	5
I.1.7. Fruit.....	5
I.1.8. Longévité	6
I.1.9. Exigences écologiques	6
I.1.10. Répartition géographique du chêne liège.....	7
I.1.10.1. Dans le monde.....	7
I.1.10.2. En Algérie	8
I.1.11. Importance économique.....	9
I.2. Ecorce (le liège)	9
I.2.1. La levée du liège	9
I.2.2. Anatomie du liège	9
I.2.3. Propriétés chimiques	11
I.2.4. Propriétés physico-chimiques du liège	15
I.2.5. Les déchets de liège en milieu industriel	17
I.3. Les matériaux composites.....	19
I.3.1. Les matrices polymères.....	19
I.3.1.1. Les matrices thermdurcissables	19
I.3.1.2. Les matrices thermoplastiques	20
I.3.2. Le Polychlorure de vinyle	21
I.3.2.1. Procédés de fabrication du PVC	21
I.3.2.2. Principaux additifs utilisés dans la transformation du PVC	23
I.3.2.3. Propriétés du polychlorure de vinyle	24
I.3.3. Les renforts	25
I.3.3.1. Les charges organiques	25

I.3.3.2. Les charges métalliques	26
I.3.3.3. Les fibres.....	26
I.3.4. Techniques de fabrication des composites.....	27
I.3.4.1. Synthèse chimique	27
I.3.4.2. Extrusion	27
I.3.4.3. Calandrage	28
I.3.5. Facteurs influençant les composites à renfort naturel	29
I.3.5.1. Dispersion des fibres.....	29
I.3.5.2. Orientation des fibres	29
I.3.5.3. Stabilité thermique des fibres naturelles	30
I.3.5.4. Longueur critique.....	30
I.4. Vieillissement des polymères	31
I.4.1. Vieillissement thermique	31
I.4.2. Vieillissement thermo oxydant	31
I.4.2.1. Dégradation thermique du PVC.....	31
I.4.2.2. Vieillissement des charges lignocellulosiques.....	32
Conclusion.....	34

Chapitre II : Adhésion au sein de l'interface poudre végétale/matrice dans les composites

II.1. Notion d'adhésion	35
II.2. Théories de l'adhésion	35
II.2.1. Théorie mécanique.....	36
II.2.2. Théorie thermodynamique ou mouillage.....	36
II.2.3. Théorie électrostatique	36
II.2.4. Théorie de la diffusion.....	36
II.2.5. Théorie chimique	37
II.3. Paramètres liés à l'adhésion.....	37
II.3.1. Tension de surface	37
II.3.2. Travail d'adhésion.....	38
II.4. Méthodes d'optimisation de l'interface Poudres végétales/matrice	39
II.4.1. Méthodes physiques	39
II.4.2. Méthodes chimiques	39

II.4.2.1. Couplage chimique	40
II.4.2.2. Les agents de couplage inorganiques	43
II.5. Caractérisation de l'adhésion, de l'interface et des surfaces	44
II.5.1. Les techniques microscopiques	44
II.5.2. Autres techniques de caractérisation	44
Conclusion.....	45

Chapitre III : Techniques d'analyses et méthodes expérimentales

I.1. Introduction.....	46
III.2. Présentation des matières premières.....	46
III.2.1. Poudre de liège	46
III.2.2. Polychlorure de vinyle (PVC)	46
III.2.2.1. Caractéristiques des additifs utilisés	47
III.3. Caractérisation de la poudre de liège	49
III.3.1. Détermination de la densité.....	49
III.3.2. Détermination du taux en eau libre	49
III.3.3. Extraction des principaux constituants : Extractibles, subérine, tanin et lignine ainsi le taux de la matière minérale.....	49
III.3.4. Le taux de matière minérale (TMM).....	51
III.4. Synthèse de PVC-g-AM.....	51
III.5. Préparation des composites PVC/poudre de liège.....	52
III.5.1. Malaxeur.....	52
III.5.2. Calandrage.....	53
III.5.3. Compression.....	54
III.6. Méthode de caractérisation des composites	55
III.6.1. Titrage chimique	55
III.6.2. La spectroscopie IRTF	56
III.6.3. Détermination de la densité.....	56
III.6.4. Taux d'absorption d'eau.....	57
III.6.5. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	58
III.6.6. Mesure de la conductivité thermique par la méthode fil chaud	59
III.6.7. Caractérisations mécaniques	59
III.6.7.1. Essai de traction	59

III.6.7.2. Dispositif d'essai Bing	60
III.6.7.3. Test de dureté Shore D	61
III.6.7.4. L'essai de choc Charpy	61
III.6.8. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	62
III.6.9. Analyse au DRX.....	63
III.6.10. Colorimètre.....	63

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1. Caractérisation de la poudre de liège	65
IV.1.1. Analyse granulométrique	65
IV.1.2. Composition chimique de la poudre de liège.....	65
IV.1.3. Propriétés physique de la poudre de liège.....	66
IV.1.4. Analyse par IR	66
IV.1.5. Analyse thermogravimétrique (ATD/DTG).....	67
IV.2. Caractérisation de la matrice PVC	68
IV.2.1. Analyse granulométrique	68
IV.3. Caractérisation de l'agent de couplage synthétisé	68
IV.3.1. Titrage chimique	69
IV.3.2. Caractérisation par IR	69
IV.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	70
IV.3.4. Caractérisation par MEB.....	71
IV.4. Caractérisations des composites.....	72
IV.4.1. Densité	72
IV.4.2. Pouvoir d'absorption d'eau	73
IV.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	76
IV.4.4. Conductivité thermique et résistance thermique	80
IV.4.5. Caractérisations mécaniques	82
IV.4.5.1. Essai de traction et Dureté shore D	82
IV.4.5.2. Module d'élasticité obtenu par la méthode vibratoire (BING).....	86
IV.4.5.3. Résilience (choc Charpy)	87
IV.4.6. Analyse MEB sur les faciès de rupture après essai de traction et sur la surface des composites	89
IV.4.7. Analyse au DRX	94

IV.5. Vieillessement thermique des matériaux composites	96
IV.5.1. Caractérisation mécanique	96
IV.5.2. Analyse par IR	100
IV.5.3. Test de colorimétrie.....	103
IV.6. Etude de la variation de la température dans le matériau composite	111
IV.6.1. Simulation numérique par « FLUENT ».....	109
IV.6.1.1. Maillage sous Gambit	109
IV.6.1.2. Sous fluent.....	109
Conclusions générales et Perspectives	115
Références bibliographiques.	

Abréviations

PP : Polypropylène

PS : polystyrène

PE : polyéthylène

PVC : Polychlorure de vinyle

PEBD : polyéthylène basse densité

PEHD : polyéthylène haute densité

PET : polyéthylène téréphtalate

DRX: Diffraction des rayons X

IRTF: Infrarouge à Transformée de Fourier

MEB: Microscopie électronique à balayage

AM : Anhydride maléique

PP-g-AM : Anhydride maléique greffé sur le PP

PVC-g-AM : Anhydride maléique greffé sur le PVC

PMPPIC : Polyméthylène polyphényl Isocyanate

ATG: Analyse thermogravimétrique

MS : Matière sèche

TH : Taux d'humidité

MM : Matière minérale

CPL : Composite plastique liège

CPL0 : Formulation PVC vierge.

CPL10, CPL20, CPL30, CPL40 et CPL50 : Formulations des composites à 10%, 20%, 30%, 40% et 50% du taux de charge de la farine d'alfa.

PL : Poudre de liège.

Liste des figures

Figure I.1 : Description du chêne liège	4
Figure I.2 : Distribution bioclimatique des écosystèmes terrestres (Climagramme d'Emberger)	7
Figure I.3 : Aire de distribution du chêne-liège en méditerrané	8
Figure I.4 : L'aire naturelle de la subéraie en Algérie	8
Figure I.5 : Coupe transversale schématique d'une tige de Chêne-liège	10
Figure I.6 : Différent types de liège : (a) liège vierge, (b) liège femelle	11
Figure I.7 : Structure proposée pour la subérine du liège	12
Figure I.8 : Structure de la lignine du liège.....	13
Figure I.9 : Représentation schématique des cellules du liège avec l'agencement de ses constituants chimiques. a) section radiale, b) sections axiale ou tangentielle.....	14
Figure I.10 : Structure cellulaire de la poudre de liège observée par microscopie électronique à balayage	17
Figure I.11 : Réaction de synthèse du PVC (polymérisation du chlorure de vinyle)	21
Figure I.12 : Principe du calandrage	29
Figure I.13 : Déshydrochloruration du PVC sous l'effet d'une source d'énergie	32
Figure I.14 : Modèle de la structure de la lignine pour un résineux, groupes chromophores ([A] et [B]) et radical guaïacoxyle	33
Figure II.1 : Equilibre des forces entre une goutte de liquide et une surface solide.....	38
Figure II.2 : Couplage chimique cellulose-isocyanate-polystyrène.....	41
Figure II.3 : Couplage de la fibre de cellulose avec la triazine	42
Figure II.4 : La cellulose.....	43
Figure III.1 : Poudre de liège.....	46
Figure III.2 : Dosage des extractibles.....	50
Figure III.3 : Turbo mélangeur	53
Figure III.4 : Préparation des films par calandrage	54
Figure III.5 : Presse utilisée pour la préparation des plaques.....	54
Figure III.6 : Densimètre	57
Figure III.7 : Test d'absorption d'eau.....	58
Figure III.8 : Appareille DSC	58
Figure III.9 : CT-mètre	59
Figure III.10 : Essai de traction effectué sur la ZWICK 10KN.....	60

Figure III.11 : Duromètre shore D	61
Figure III.12 : Appareil Choc Charpy	62
Figure III.13 : Appareil DRX	63
Figure III.14 : Spectrophotomètre de modèle MINOLTA 2500d	64
Figure IV.1 : Analyse granulométrique à laser de la poudre de liège	65
Figure IV.2 : Spectre infrarouge de la poudre de liège.....	66
Figure IV.3 : Analyse thermique (ATG & DTG)	67
Figure IV.4 : Analyse granulométrique à laser de la poudre de PVC	68
Figure IV.5 : L'agent de couplage PVC-g-AM	68
Figure IV.6 : Spectre infrarouge de PVC et PVC-g-AM.....	69
Figure IV.7 : Thermogrammes (a) TG et (b) DTG de la matrice polychlorure de vinyle et de l'agent de couplage PVC-g-AM.....	70
Figure IV.8 : Morphologie de (a) PVC et de (b) PVC-g-AM.....	71
Figure IV.9 : Effet du taux de charge sur la densité des composites PVC/ Poudre de liège	72
Figure IV.10 : Effet de taux de PVC-g-AM sur la densité des composites CPL30, CPL40 et CPL50.....	73
Figure IV.11 : Evolution du taux d'absorption d'eau de CPL0 et des composites PVC/Poudre de liège, en fonction du temps	74
Figure IV.12 : Evolution du taux d'absorption d'eau de CPL30 à 2% et à 4% de PVC-g-AM, en fonction du temps.....	75
Figure IV.13 : Evolution du taux d'absorption d'eau de CPL40 à 2% et à 4% de PVC-g-AM, en fonction du temps.....	75
Figure IV.14 : Evolution du taux d'absorption d'eau de CPL50 à 2% et à 4% de PVC-g-AM, en fonction du temps.....	76
Figure IV.15 : Thermogrammes : (a)TG et (b) DTG des composites PVC/Poudre de liège	76
Figure IV.16 : Thermogrammes : (a)TG et (b) DTG de CPL30.....	78
Figure IV.17 : Thermogrammes : (a)TG et (b) DTG de CPL40.....	78
Figure IV.18 : Thermogrammes : (a)TG et (b) DTG de CPL50.....	79
Figure IV.19 : Evolution de la conductivité thermique des composites en fonction de taux de la poudre de liège.....	80
Figure IV.20 : Effet de taux de PVC-g-AM sur la conductivité thermique des composites CPL30, CPL40 et CPL50	81

Figure IV.21 : Evolution des propriétés mécaniques des composites en fonction du taux de charge : (a) contrainte à la rupture, (b) allongement à la rupture, (c) module de Young et (d) Dureté shore D.....	83
Figure IV.22 : Effet de PVC-g-AM sur les propriétés mécaniques des composites CPL30, CPL40 et CPL50 : (a) contrainte à la rupture, (b) allongement à la rupture, (c) module de Young et (d) Dureté shore D	85
Figure IV.23 : Module d'élasticité obtenu par la méthode BING des composites PVC / Poudre de liège	86
Figure IV.24 : Effet de taux de PVC-g-AM sur le module d'élasticité obtenu par la méthode BING des composites CPL30, CPL40 et CPL50	87
Figure IV.25 : Evolution de l'énergie d'impact charpy des composites PVC/ Poudre de liège, en fonction de taux de charge	88
Figure IV.26 : Effet de taux de PVC-g-AM sur l'énergie d'impact charpy des composites CPL30, CPL40 et CPL50	89
Figure IV.27 : Micrographe en surface des composites montrant l'effet de taux de charge	91
Figure IV.28 : Micrographies des faciès de rupture des composites, (a) CPL0, (b) CPL10, (c) CPL20, (d) CPL30, (e) CPL40, (f) CPL50 à 200µm d'agrandissement.....	92
Figure IV.29 : Effet de taux de PVC-g-AM sur l'état de surfaces des composites	94
Figure IV.30 : Spectres de diffraction des RX du PVC et des composites sans agent de couplage	94
Figure IV.31 : Spectres de diffraction des RX du PVC et des composites CPL30, CPL40 et CPL50 avec agent de couplage	95
Figure IV.32 : Effet de vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques des composites PVC/Poudre de liège en fonction de temps (a) contrainte à la rupture, (b) allongement à la rupture, (c) module de Young et (d) Dureté shore D.....	97
Figure IV.33 : Effet de vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques des composites traités avec l'agent de couplage, en fonction du temps.....	99
Figure IV.34 : Spectres infrarouge montrant l'effet de vieillissement thermique des composites PVC / Poudre de liège	100
Figure IV.35 : Spectre infrarouge montrant l'effet de vieillissement thermique sur les composites traités par l'agent de couplage, en fonction du temps	101
Figure IV.36 : Aperçu des couleurs relatives aux composites PVC/Poudre de liège (avant et après vieillissement thermique).....	103

Figure IV.37 : Aperçu des couleurs relatives aux composites constitués de PVC-g-AM, (avant et après vieillissement thermique).....	104
Figure IV.38 : Evolution des paramètres ΔL^* , Δa^* et Δb^* en fonction de la durée de vieillissement, pour les composites PVC/Poudre de liège	105
Figure IV.39 : Evolution de ΔE^* en fonction de la durée de vieillissement pour les composites PVC/Poudre de liège	106
Figure IV.40 : Evolution des paramètres ΔL^* , Δa^* et Δb^* en fonction de la durée de vieillissement, pour les composites constitués PVC-g-AM.....	107
Figure IV.41 : Evolution de ΔE^* en fonction de la durée de vieillissement, pour les composites PVC/Poudre de liège	108
Figure IV.42 : Domaine à mailler sous Gambit.....	109
Figure IV.43 : Variation de la température dans le matériau dans un intervalle (40 – 25) °C	110
Figure IV.44 : Variation de la température dans le matériau dans un intervalle (25 – (-10) °C.....	111
Figure IV.45 : Variation de la température dans le matériau dans un intervalle (40 – (-10) °C.....	112

Liste des schémas

Schéma III.1 : Description des différentes étapes pour l'élaboration des composites	52
Schéma III.2 : Dispositif Bing	61

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Superficie du chêne-liège à travers les pays du monde	7
Tableau I.2 : Production mondiale de chêne liège.....	9
Tableau I.3 : Pourcentages massiques des différents constituants de liège	14
Tableau I.4 : Caractéristiques des résines thermodurcissables	20
Tableau I.5 : Caractéristiques des thermoplastiques.....	20
Tableau I.6 : Propriétés des matériaux modifiées par l'incorporation d'une charge	26
Tableau II.1 : Valeurs de tension de surface de quelques polymères	39
Tableau II.2 : Influence des agents de couplage sur les propriétés mécaniques des matériaux composites	40
Tableau III.1 : Propriétés du polychlorure de vinyle de type SE-1200.....	46
Tableau III.2 : Propriétés du di-2-éthylhexylphtalate-(DOP)	47
Tableau III.3 : Propriétés de REAPAK B-CV/3037 (Ca/Zn).....	47
Tableau III.4 : Caractéristiques de l'acide stéarique utilisé	48
Tableau III.5 : Caractéristiques de l'anhydride maléique	48
Tableau III.6 : Caractéristiques du Peroxyde de benzoyle.....	48
Tableau III.7 : Caractéristiques de Xylène	48
Tableau III.8 : Composition du compound	53
Tableau III.9 : Composition des formulations des mélanges de PVC/poudre de liège sans traitement et PVC/Poudre de liège avec traitement	55
Tableau IV.1 : Pourcentage massique des différents constituants de la poudre de liège .	65
Tableau IV.2 : Propriétés physiques de la poudre de liège.....	66
Tableau IV.3 : Principaux paramètres thermiques de la poudre de liège	67
Tableau IV.4 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents composites élaborés.....	77
Tableau IV.5 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents composites élaborés.....	79
Tableau IV.6 : Présentation de la résistance thermique des composites PVC/Poudre de liège, calculée à partir de la conductivité thermique	82
Tableau IV.7 : Présentation de la résistance thermique des composites CPL30, CPL40 et CPL50, calculée à partir de la conductivité thermique	82
Tableau IV.8 : Attribution des bandes IR du PVC vierge	102
Tableau IV.9 : Principales bandes infrarouges observées dans les polysaccharides	102

Introduction générale

Introduction générale

Le développement et les évolutions rapides des produits, des pratiques technologiques et industrielles entraînent de nouvelles générations de matériaux. Les composites évoluant vers des produits moins coûteux et plus performants, si ce n'est pas les deux à la fois. De plus, dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique [1].

En effet, l'utilisation de fibres végétales comme renfort des matrices plastiques, est devenue une pratique très répandue dans les pays développés : aux Etats unis d'Amérique et en Europe, le secteur automobile conçoit et fabrique de nouveaux véhicules comprenant ces matériaux qui offrent des gains techniques et des avantages écologiques conséquents par rapport aux matériaux composites classiques à base de fibres de verre. De plus dans le secteur du bâtiment, les fibres végétales sont employées pour leurs capacités dans d'isolation thermique et phonique. Par ailleurs, associées à une matrice plastique, ces fibres végétales ne trouvent actuellement qu'un peu d'applications. Pourtant, ces composites pourraient être une alternative écologique pour certaines pièces plastiques ou métalliques des bâtiments : cadres de fenêtres, plaques de revêtements et portails par exemple, répondant ainsi au concept d'éco-conception.

Etant donné que les matériaux composites Plastiques/Bois associent les avantages du plastique à ceux du bois, qui sont, entre autre :

- Une rigidité supérieure à celle du plastique,
- Des possibilités de mise en forme plus nombreuses que pour le bois,
- Des traitements de surface non nécessaires,
- La conception du matériau composite peut être potentiellement recyclable.

Cette synergie d'avantages contribuera la fabrication de matériaux composites à base de PVC renforcé par des fibres de bois, en favorisant un environnement plus sain par :

- Le remplacement partiel d'une partie de matière issue de fossiles, par une matière renouvelable,
- La prolongation de la durée de vie utile du bois, participant ainsi à la séquestration du carbone.

Vu ce constat, nous nous sommes persuadés de la nécessité de valoriser la poudre de liège (déchet industriel déversé dans les décharges publiques et polluant l'environnement) en l'intégrant dans la fabrication d'un matériau composite à matrice PVC, tout en essayant d'établir une formulation optimale, pouvant intégrer ces produits dans le secteur du bâtiment.

De plus, l'association de la poudre de liège à une résine thermoplastique, constituera un composite plastique liège (CPL) possédant des propriétés physico- mécaniques et thermiques intéressantes.

Ceci nous amène donc à présenter ce travail de la manière suivante :

Le premier chapitre sera consacré à la synthèse bibliographique sur le chêne liège, le liège, ses constitutions, les composites à matrice thermoplastiques, ainsi que les procédés de fabrication des matériaux composites bois/plastique (injection, extrusion, calandrage), et la description du vieillissement des composite PVC/charges végétales.

Le deuxième chapitre traitera de l'optimisation des propriétés mécaniques des composites thermoplastiques/charges végétales par la comparaison des traitements connus pour l'amélioration de l'adhésion fibre/matrice, ainsi que les différentes techniques utilisées caractériser les composites

Le troisième chapitre a trait aux techniques expérimentales utilisées (les matériaux utilisés, formulations PVC/Poudre de liège et différentes techniques utilisées pour caractériser les composites).

Le quatrième chapitre se rapportera à l'exploitation de l'ensemble des résultats obtenus qui seront discutés avant d'optimiser une formulation dont les caractéristiques seront introduites dans le logiciel FLUENT qui nous permettra de prévoir le comportement de ce matériau.

En fin, nous terminons par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I

Recherche bibliographique

I.1. Chêne liège

I.1.1. Introduction

Le Chêne-liège est présent en Méditerranée Occidentale depuis plus de 60 millions d'années [2]. Cependant, les fortes variations climatiques et anthropiques de cette longue période ont réduit considérablement son aire de répartition.

Les hommes ont très rapidement appris à extraire et à utiliser son écorce : le liège dont les diverses propriétés avaient déjà été découvertes sous la Rome antique et la Grèce homérique. A cette époque, son utilisation était encore peu développée : bouchage d'amphores, construction de ruches, matériel de pêche,..., [3]

En ce qui concerne sa place dans la construction, on retrouve quelques traces des premiers emplois, comme isolant thermique chez les populations primitives d'Afrique du Nord qui l'utilisaient en plaque et mélangé avec de l'argile pour la construction des murs de leurs habitations [4].

Actuellement, le liège sous forme agglomérée, est utilisé comme isolant thermique pour les toits, murs, sols et plafonds des bâtiments, mais également comme isolant acoustique dans les salles de conférences, de théâtres et d'écoles. Bien d'autres objets contiennent du liège : sous-verres, boîtes à cigarettes, tapis de souris, sacs à main, valises, portefeuilles, porte-documents... [5]

Dans la politique actuelle de développement durable, d'autres applications du liège émergent. Il peut être utilisé comme bio-absorbant de polluants, métaux lourds et pesticides [6]. Il peut être une bonne option dans l'habitacle des voitures pour maximiser l'isolation et diminuer la propagation thermique. Le liège a été proposé comme source de composés chimiques naturels. Par exemple, la subérine pourrait être le précurseur de matériaux tels que les polysters, polyuréthanes [6] ou remplacer des matériaux comme les oligomères de poly tétra fluoro éthylène [7].

I.1.2. Classification

Le chêne liège (*Quercus Suber*) est un arbre circonscrit-en Méditerranée Occidentale depuis l'ère tertiaire, ce qui lui donne une soixantaine de millions d'années d'existence. Il est décrit pour la première fois par LINNEE en 1753 [8].

Embranchement : *Angiospermes*

Sous/Embranchement : *Dicotylédones*

Famille : *Fagacées*

Genre : *Quercus*

Espèce : *Quercus suber*

Nom vernaculaire : *Ballout el feline*

La particularité la plus intéressante du chêne-liège réside dans le fait qu'il produit une écorce extérieure homogène, formée d'un tissu élastique, imperméable et bon isolant thermique : le liège. Cette écorce est constituée de cellules mortes aux parois imperméabilisées par un composé chimique appelé subérine. Tous les arbres produisent des couches de cellules subérisées comme forme de protection, mais seul le chêne-liège est capable de « construire » son écorce extérieure en ajoutant annuellement des anneaux de liège issus de l'activité d'un ensemble de cellules mères (le phellogène figure I.1).

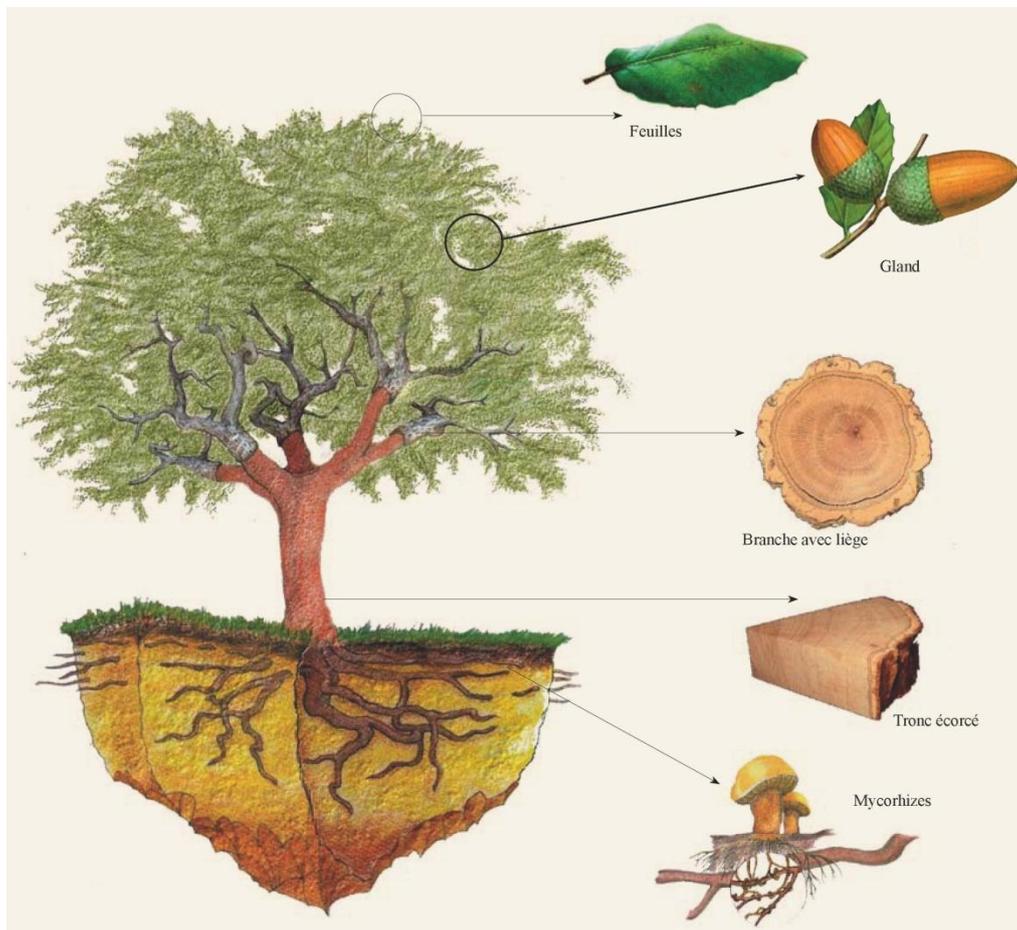


Figure I.1 : Description du chêne liège [8].

I.1.3. Caractéristiques botaniques et forestières

Le chêne-liège est un arbre de grandeur moyenne, atteignant une hauteur de 10 à 15 mètres (parfois 20 mètres et plus) et une circonférence de 5 mètres. En peuplement mélangé, Il se trouve essentiellement associé au chêne vert, au chêne pédonculé et au pin maritime [4].

I.1.4. Houppier

Le houppier est constitué d'un couvert léger en raison de son feuillage grêle et de sa ramification peu serrée. En peuplement, il est de forme arrondie, étroit et haut. En situation isolée, l'arbre développe un port large et étalé. Il est aussi de forme élancée en peuplement serré ou chez les jeunes sujets [4].

I.1.5. Système racinaire

L'enracinement est pivotant mais peut devenir plus ou moins traçant sur les sols superficiels ; il se développe fortement au détriment de la tige dans les premières années. Il est pivotant car constitué d'une grosse racine principale qui sert de support à l'arbre, et de racines secondaires plus superficielles. Il permet l'approvisionnement en eau et en éléments minéraux, peut s'emmêler avec les racines des arbres voisins (échanges de substances nutritives) et s'associer avec le mycélium de certains champignons qui favoriseront la capture des minéraux [4].

I.1.6. Feuille

Les feuilles sont persistantes, coriaces et de couleur verte foncée, glabres sur leurs parties supérieures et quelques pubescentes dessous, de forme ovale, légèrement dentées. Elles ressemblent fortement à celles du chêne vert. Leur taille varie de 3 à 6 cm en longueur et de 2 à 4 cm en largeur. Le pétiole peut atteindre 2cm.

L' "automne" du chêne-liège correspond à peu près à notre printemps. En effet, à cette période, les feuilles prennent une coloration jaunâtre, phénomène dû à l'apparition des nouvelles ébauches foliaires [4].

I.1.7. Fruit

Ce sont des glands qui se forment dans l'année et tombent d'octobre à Janvier. Ils sont de couleur brune à maturité (automne), avec un pédoncule jusqu'à 4 cm de longueur. Leur taille varie de 2 à 5 cm en longueur et de 1 à 2 cm en largeur. La cupule est composée d'écailles légèrement arquées ou emmêlées sur la partie supérieure. Les bonnes glandées épuisent les

réserves de l'arbre, ce qui explique leur répartition à deux ou trois ans d'intervalle (glandées cycliques ou phénomène d'alternance) [4].

I.1.8. Longévité

La longévité du Chêne-liège varie beaucoup selon les conditions du milieu physique ; elle peut être fixée à 150 ans en moyenne. L'âge limite naturel d'un Chêne-liège est compris entre 300 et 500 ans. Cependant, pour un arbre régulièrement écorcé, cette limite n'est plus que de 150 à 200 ans [9].

I.1.9. Exigences écologiques

Le chêne-liège a besoin de chaleur, d'humidité et de lumière et défavorise les sols calcaires ; la répartition géographique de l'espèce est définie surtout par ses quatre exigences écologiques qui varient selon les particularités des stations qu'il colonise : exposition (nord/sud), topographie (sommet, fond de vallon), proximité de la mer,...

Les principales subéraies algériennes sont situées essentiellement en zone subhumide (Figure I.2). [10] et per humide, quelques îlots se trouvent dans le climat semi-aride en Tunisie, alors qu'au Maroc, le chêne liège y est régulièrement représenté, y compris dans l'étage bioclimatique semi-aride, à cause de l'influence atlantique.

- Pluviométrie minimale : 550 mm
- Température maximale : 43 / 49 °C
- Température minimale : 9°C et 10°C (parfois jusqu'à - 5 °C)

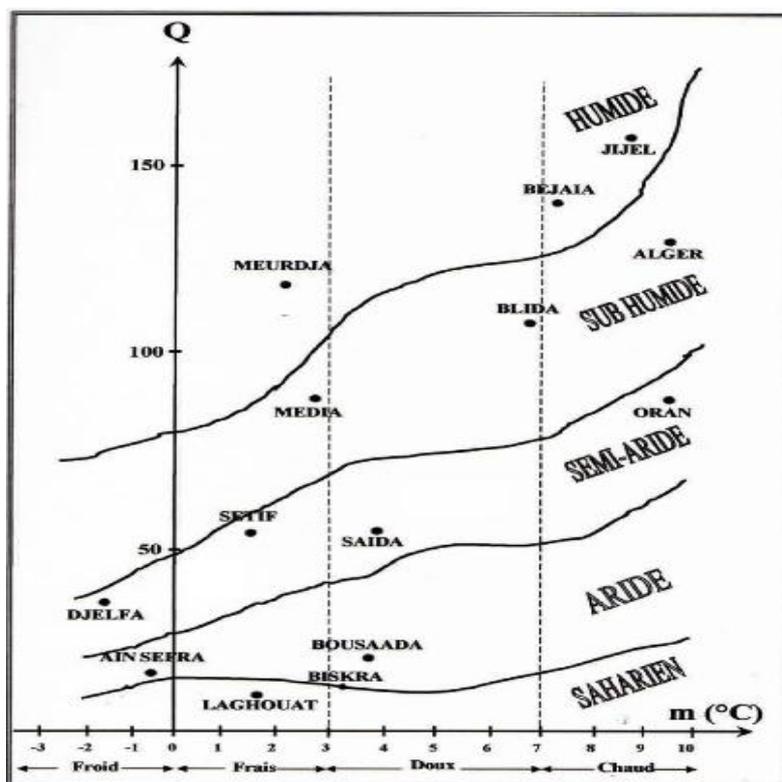


Figure I.2 : Distribution bioclimatique des écosystèmes terrestres
(Climagramme d'Emberger) [10]

I.1.10. Répartition géographique du chêne liège

I.1.10.1. Dans le monde

C'est une espèce typiquement méditerranéenne dont l'aire est limitée au bassin occidental de la Méditerranée, Tunisie, Algérie, Maroc, Espagne, France, Italie et aux côtes Atlantiques du Maroc et du Portugal (Figure I.3) dont l'aire naturelle de la subéraie est d'environ 2687000 hectares.

Tableau I.1 : Superficie du chêne liège à travers les pays du monde [4] :

Pays	Surface (hectares)	Pourcentage
Portugal	736 700	32,4
Espagne	506 000	22,2
Algérie	414 000	18,2
Maroc	345 000	15,2
France	92 000	4
Tunisie	92 000	4
Italie	92 000	4
Total	2 277 700	100

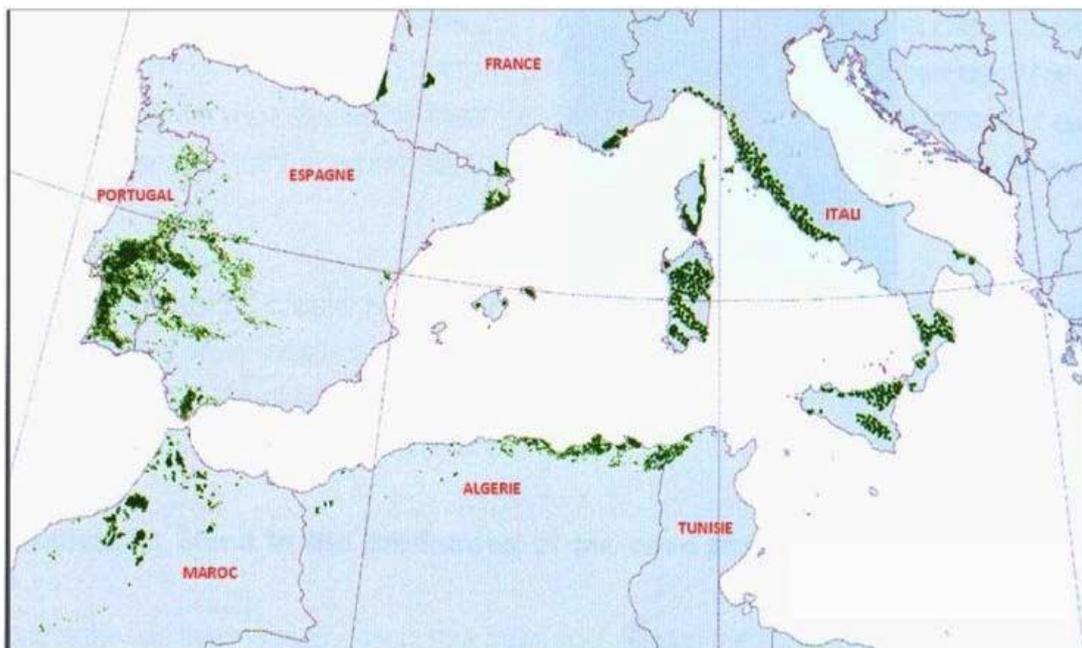


Figure I.3 : Aire de distribution du chêne-liège en méditerrané [9]

I.1.10.2. En Algérie

En Algérie, le chêne couvre de vastes espaces s'étalant depuis l'Oranie jusqu'à la frontière tunisienne en passant par la Kabylie soit près de 414 000 ha.

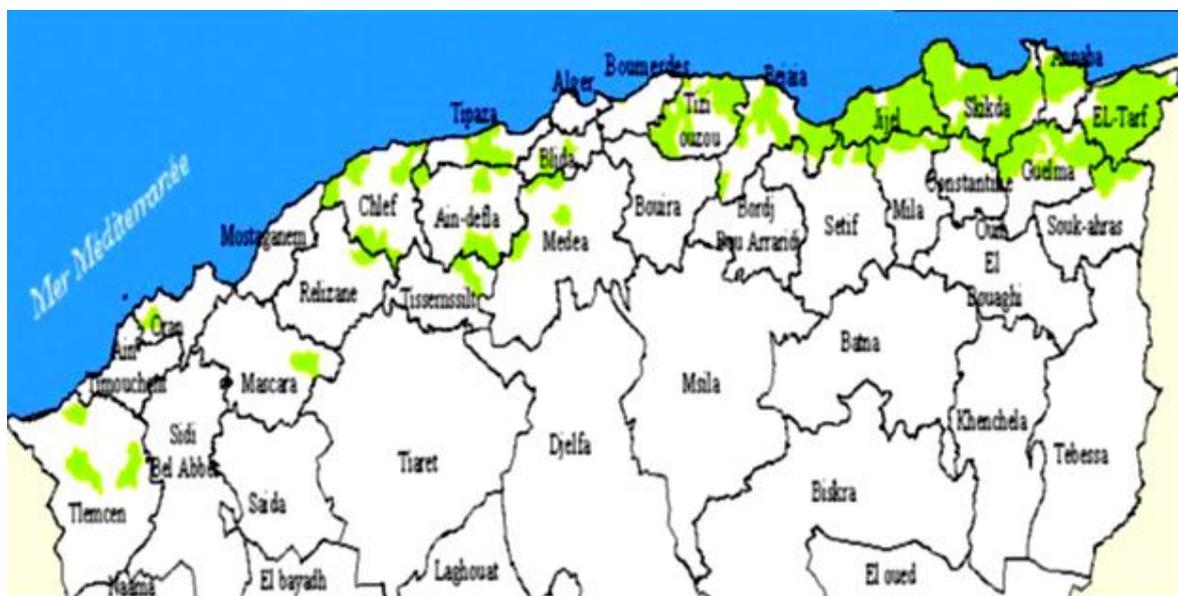


Figure I.4 : L'aire naturelle de la subéraie en Algérie [11].

I.1.11. Importance économique

L'évolution des subéraies et de leur exploitation tout au long du XX^{ème} siècle a connu un grand développement perçu essentiellement au niveau de l'industrie. Celle-ci a connu un grand essor à partir des années 50 [12].

Le chêne-liège doit sa noblesse à son écorce appelée communément liège qui offre un potentiel économique non négligeable dans diverses utilisations (agglomérés d'isolation, revêtement, décoration, bouchons et articles divers). Il est utilisé aussi pour son bois (charbon de bois, bois de chauffage..), pour son écorce et pour ses fruits et feuilles qui servent au bétail. La production mondiale de liège est estimée à 340.000 tonnes/an (Tableau I.2), dont l'Algérie a été le cinquième producteur mondial de liège brut avec 15.000 tonnes/an.

Tableau I.2 : Production mondiale de chêne liège [9] :

Pays	Tonnes/An	Hectares
Portugal	185 000	725 000
Espagne	88 000	510 000
Italie	20 000	225 000
Maroc	18 000	198 000
Algérie	15 000	460 000
Tunisie	9 000	60 000
France	5 000	22 000
Total	340 000	2 200 000

I.2. Ecorce (le liège)

I.2.1. La levée du liège

La levée du liège se déroule en 2 étapes :

- le premier démasclage : c'est la récolte du liège mâle. On dit alors que l'arbre est mis en production, puisque le liège mâle, sans grande valeur, est retiré afin que se développe du liège femelle, économiquement plus intéressant car de meilleure qualité;
- la levée périodique du liège femelle : La première récolte s'effectue lorsque l'âge de l'arbre atteint 25 ans, et peut être renouvelée environ tous les 8 à 12 ans, jusqu'à environ 120 ans. Cette récolte doit avoir lieu entre juin et août [13].

I.2.2. Anatomie du liège

De point de vue botanique, ce que nous appelons écorce représente la croissance en épaisseur ou croissance secondaire de la tige. Cette croissance découle de l'activité de méristèmes situés

à la périphérie de la tige : le cambium et le phellogène (ou zone subéro-phello-dermique). Cette structure secondaire va se recouvrir d'un tissu de revêtement appelé le périderme

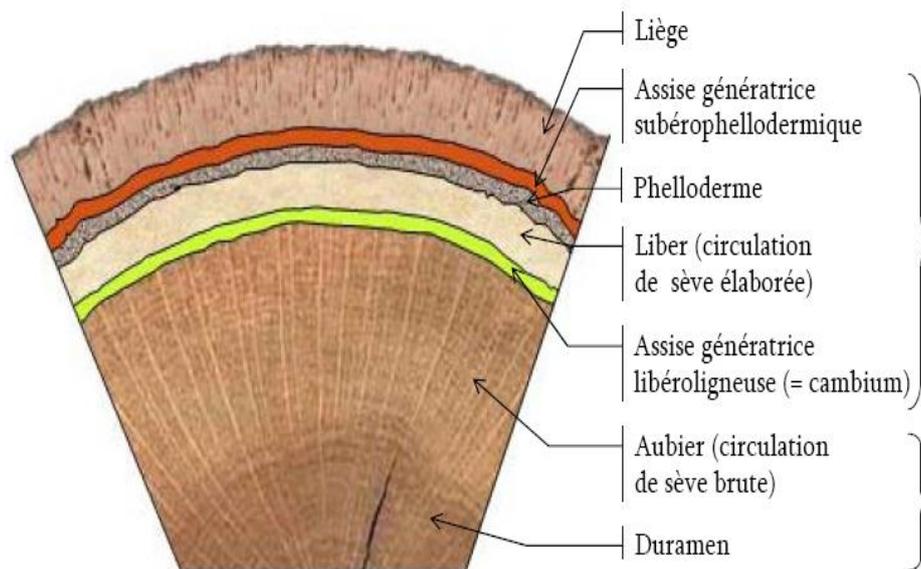


Figure I.5 : Coupe transversale schématique d'une tige de Chêne-liège [14].

Le liège de la première récolte n'est pas d'assez bonne qualité pour prétendre acquérir une valeur commerciale. C'est seulement lorsque l'arbre atteint une vingtaine d'années qu'un nouveau phellogène se forme à quelques millimètres sous le premier. Le liège produit par ce nouveau phellogène, s'épaissit très rapidement et, dix ans après, il est assez épais (27 mm) pour être prélevé de l'arbre. Ce phénomène se répète environ tous les neuf ans (donc la récolte se fait tous les neuf ans) durant toute la vie de l'arbre. Il y a une différence significative entre la première récolte et les récoltes successives [15]. Le premier liège récolté est appelé liège vierge ; il est irrégulier dans sa structure, épais, dense et rugueux (Figure I.6 (a)). Lors de la deuxième récolte ou première reproduction (neuf ans après), le liège possède une structure déjà plus régulière, plus lisse et intacte. La meilleure qualité de reproduction du liège est appelée « liège femelle » (Figure I.6 (b)).



Figure I.6 : Différents types de liège
(a) liège vierge, (b) liège femelle [15]

I.2.3. Propriétés chimiques

Les propriétés du liège dérivent largement des spécificités de sa composition chimique et de la structure chimique de ses composants:

La subérine est le principal constituant du liège ; il représente environ 50 % du matériau. La subérine est très stable chimiquement ; sa principale fonction est son rôle barrière à l'eau [16], aux solutés et aux agents microbiens. Les premières études de sa structure ont été menées sur l'écorce de différents arbres (chênes, pins, hêtres...), les pommes de terre et les plantes [17]. Pour la subérine du liège, il a fallu attendre ces dix dernières années pour obtenir de meilleures connaissances. L'étude de réf. [18] sur la subérine de l'écorce de hêtre montre que cette dernière serait majoritairement formée d'un polymère aliphatique ayant longues chaînes d'acides gras saturés et insaturés avec des liaisons esters et la présence de quelques acides et alcools phénoliques. La structure de la subérine n'est donc pas encore clairement définie car, un seul modèle de structure a été proposé pour ce constituant du liège (Figure I.7).

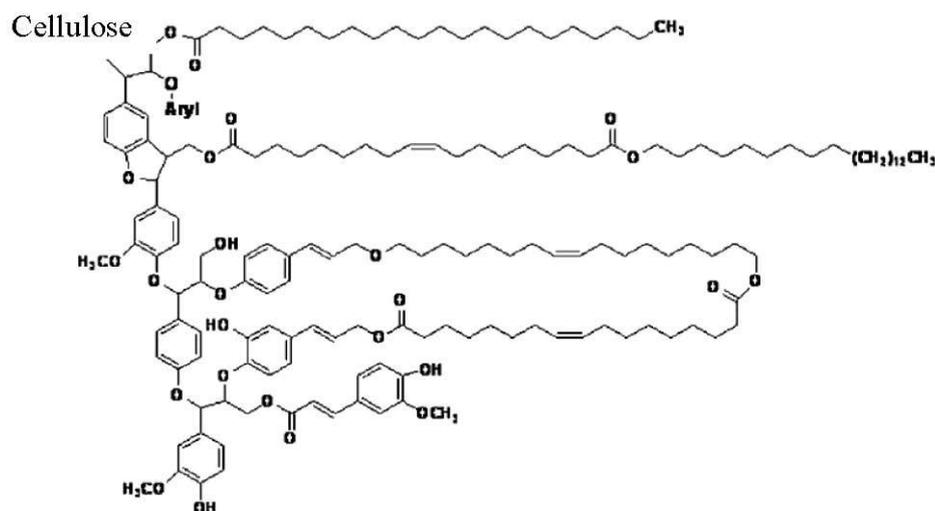


Figure I.7 : Structure proposée pour la subérine du liège [19]

Le second constituant structural du liège est la lignine, environ 20 à 25 %. Même si la chimie de la lignine est étudiée depuis longtemps par l'intermédiaire de la recherche sur le bois, la caractérisation de la lignine provenant du liège est beaucoup plus récente [20]. Dans le liège, son rôle est d'offrir un support mécanique et une rigidité aux parois cellulaires. Comme pour la subérine, sa structure n'est pas encore complètement établie : C'est une macromolécule complexe formée par la polymérisation de trois monomères phénylpropanes liés par des liaisons covalentes (C-O et C-C), possédant des groupements fonctionnels différents : de groupements hydroxyles aromatiques et aliphatiques, de groupements méthoxyles et de composés chimiques tels que l'alcool benzylique et les éthers.

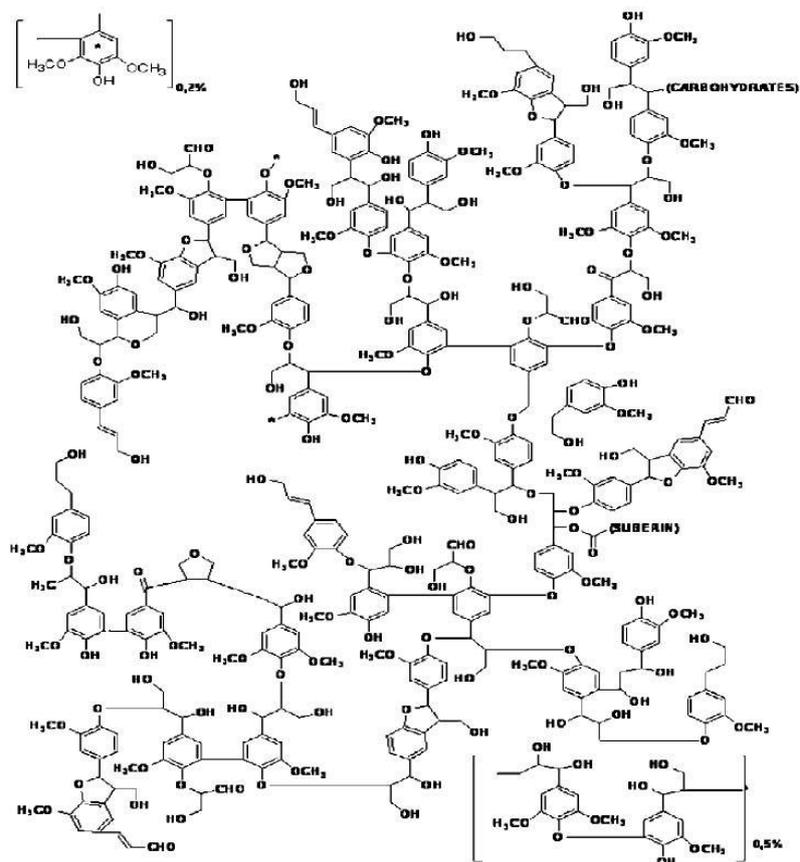


Figure I.8 : Structure de la lignine du liège [19].

Les polysaccharides (cellulose et hémicellulose) représentent environ 20 % de la composition chimique du liège. La cellulose ne joue pas un rôle déterminant dans les propriétés physico-chimiques du liège et très peu de données existent quant à son degré de polymérisation, sa cristallinité et l'orientation des chaînes, contrairement à la cellulose du bois qui a été bien étudiée, car étant le constituant majoritaire de celui-ci. Concernant les hémicelluloses du liège, leur étude a permis d'en identifier trois différentes formes à base de xylans [21] : la 4-*O*-methylglucuronoxylan, l'arabino-4-*O*-methylglucuronoxylan et la 4-*O*-methylglucuron-arabinogalactoglucoxylan.

Tableau I.3 : Pourcentages massiques des différents constituants de liège [20].

Constituants (%)	Liège naturel
Subérine	45-46
Lignine	24-25
Polysaccharides (cellulose et hémicellulose)	10-12
Extractibles	8-10
Cendres	3-5
Cires	5-6
Tannins	3-5
Autres	2-3

Un grand nombre de facteurs va influencer la composition chimique du liège telles que : les origines géographique et génétique de l'arbre, ses dimensions, son âge, le climat, le sol et les conditions de croissance [22]. Donc, la composition chimique va être différente d'un arbre à autre, mais également au sein d'un même arbre, entre le haut et le bas du tronc. Les cellules du liège sont constituées par trois couches de différents polymères agencés d'une façon précise (Figure I.9) : la paroi interne primaire est fine et riche en lignine qui joue un rôle de « ciment », la paroi secondaire, plus épaisse, est formée par l'alternance de lamelles de subérine et de cire et, enfin, la paroi tertiaire, fine, est constituée de polysaccharides.

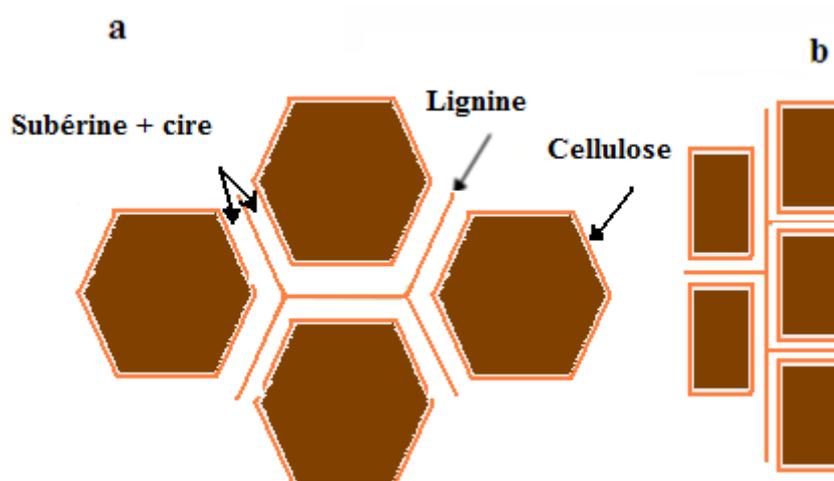


Figure I.9 : Représentation schématique des cellules du liège avec l'agencement de ses constituants chimiques. a) section radiale, b) sections axiale ou tangentielle [19].

I.2.4. Propriétés physico-chimiques du liège

Les propriétés physico-chimiques du liège sont nombreuses, elles lui confèrent des performances en matière d'isolation thermique et électrique, d'obturation, de frottement, de résistance à l'usure et de barrière aux liquides et aux gaz. Ces propriétés sont liées à sa densité, à sa teneur en eau, à ses propriétés thermiques et électriques, à ses propriétés de surface (mouillabilité, énergie de surface) et à son comportement mécanique.

La densité du liège peut varier entre 110 et 300 Kg/m³ selon l'âge ; cette variation serait liée aux dimensions des cellules et peut atteindre 1250 Kg/m³ sous l'effet d'une forte compression (55 MPa) [19-22].

La teneur en eau du liège fini, va évoluer selon les conditions environnementales : température et humidité relative (HR). En effet, à température ambiante, pour une HR de 75%, la teneur en eau du liège est d'environ 8 %, alors qu'elle doublera pour une HR de 95% [23].

Le liège peut également adsorber la vapeur d'eau et absorber l'eau liquide ce qui provoque un gonflement du matériau. Ce gonflement est aussi affecté par la température. [24]. Le séchage à l'air libre n'a pas d'effet sur les dimensions du liège.

La température a également une influence sur les constituants des parois des cellules du liège. L'analyse thermogravimétrique du liège sous air montre qu'au début du chauffage, une perte d'eau se produit, puis les extractibles se volatilisent. Le liège est relativement stable thermiquement puisque, jusqu'à 200-250°C, il perd seulement 6 % de sa masse totale et les principaux constituants ne sont pas encore dégradés [25]. L'hémicellulose est le premier constituant structural à se dégrader ; la subérine étant plus stable sa dégradation se produit entre 300°C et 400°C tandis que la lignine se dégrade entre 225 et 450°C [26]. A 470°C le liège est complètement décomposé en résidu de carbone. Ses interactions avec l'eau et l'effet de la température vont modifier les propriétés physiques et mécaniques du liège [27] comme il a déjà été montré sur le bois [28].

Le module d'élasticité du liège (module de Young), diminue quand la teneur en eau augmente. Cette diminution est même immédiate quand il est immergé dans l'eau à 100°C. Par ailleurs, plus le liège est dense plus il est résistant à la compression. La présence de pores (lenticelles) semble avoir un léger effet sur le module de Young mais il est plus difficile à mettre en évidence [29].

Le liège retrouve presque ses dimensions d'avant compression à température ambiante, et totalement, lorsqu'il est au contact de l'eau bouillante à tel point qu'il pourrait être réutilisé [30].

Concernant les propriétés de surface du liège, les paramètres tels que la mouillabilité et l'énergie de surface, ont été déterminées par mesure d'angle de contact. Ces données sont importantes pour déterminer les interactions de surface possible du liège avec des composés chimiques, par exemple des adhésifs pour optimiser le liège composite, il est aussi un indicateur pour le vieillissement. L'angle de contact de l'eau sur le liège est d'environ 84° [31], une valeur relativement élevée traduisant le caractère plutôt hydrophobe du liège. Ce caractère hydrophobe semble en particulier être dû à la subérine. En effet, l'angle de contact de l'eau sur la subérine est d'environ 75° [32]. L'énergie de surface est représentée par une composante dispersive (force de London) et une composante non dispersive (interactions Debye et Keeson et les liaisons hydrogène) [33]. Pour le liège elle a été calculée à 32 mJ/m^2 dont 24 mJ/m^2 correspondent à sa composante dispersive [32]. En raison des limites de la mesure d'angle de contact sur des matériaux rugueux et poreux, une autre méthode, la chromatographie gazeuse inverse, a été utilisée pour déterminer l'énergie de surface et les caractéristiques acido-basiques. La composante dispersive a alors été évaluée à 41 mJ/m^2 et cette énergie diminue de 38 à 31 mJ/m^2 quand la température augmente de 40 à 70°C [34]. Pour la subérine, l'énergie a été estimée à 48 mJ/m^2 à 25°C , 44 mJ/m^2 à 50°C et 37 mJ/m^2 à 90°C [32,33]. L'étude des caractéristiques acido-basiques par chromatographie gazeuse inverse souligne que le liège possède une nature amphotère.

Pour finir, le liège est un très bon isolant thermique et électrique. Il est thermiquement isolant du fait du gaz contenu dans ces cellules qui a une faible conductivité thermique. De plus les cellules sont de petites tailles, ce qui permet de minimiser les transferts thermiques par convection. Cependant les propriétés des cellules du liège dépendent de la température, de leur composition et de leurs dimensions qui changent après un traitement thermique. Ainsi la conductivité thermique augmente avec la température du matériau.

Le liège est électriquement isolant car c'est un matériau diélectrique avec des mécanismes de polarisation complexes. Ces propriétés électriques sont influencées par la teneur en eau et la température [35].

Les propriétés du liège sont donc étroitement liées à sa structure cellulaire, aussi bien d'un point de vue physique (disposition et dimensions des cellules), que d'un point de vue chimique (principalement la subérine). La teneur en eau et la température sont les principaux facteurs qui vont modifier les cellules et, donc, les propriétés du matériau.

I.2.5. Les déchets de liège en milieu industriel

Dans les entreprises étrangères, tout au long du processus de production, tous les déchets de la fabrication de bouchons de liège se transforment en produits utiles et d'excellente qualité. De plus, au cours du processus de transformation du liège, aucun gramme de matière première n'est perdu, même la poussière de liège est utilisée pour le chauffage des sites.

Le recyclage du liège sert à la fabrication d'autres produits à forte valeur tels que (panneaux d'isolation, semelles de chaussures, produits acoustiques, joints statiques pour les moteurs...). Il prolonge la durée de vie du liège et la rétention de CO₂ associée aux produits en liège.

Des programmes de recyclage ont été mis en place depuis de nombreuses années en Grande Bretagne, en Afrique du Sud, aux USA, en Australie et au Portugal [36].

En Algérie les déchets générés par les entreprises de liège ne sont pas complètement valorisés ; une partie est utilisée pour isoler les poulaillers, une autre partie est valorisée dans les pépinières. Malgré les efforts fournis par les entreprises, le reste de la poussière de liège n'est pas valorisée ; l'avantage de cette dernière présente une structure cellulaire qui lui procure une grande légèreté et une capacité d'isolation thermique est illustrée sur la figure I.10 [37].

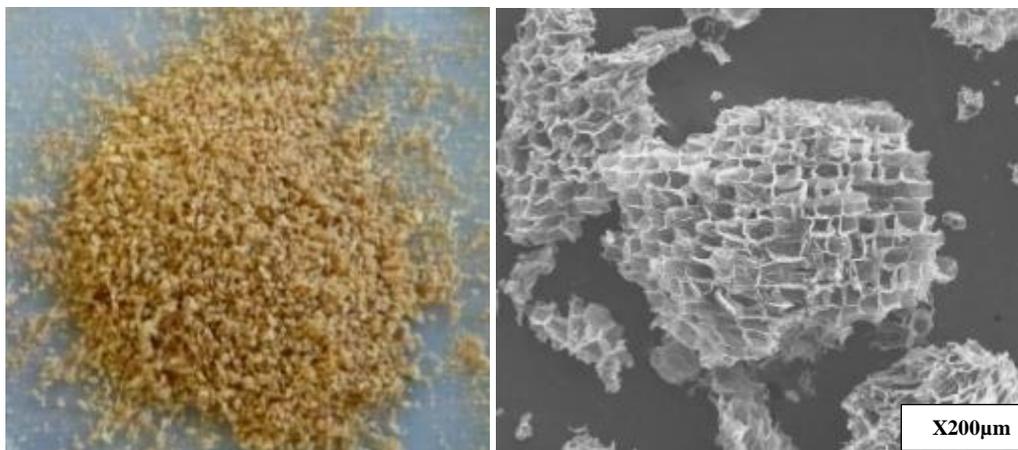


Figure I.10 : Structure cellulaire de la poudre de liège observée par microscopie électronique à balayage [37].

La poudre de liège de déchets industriels (issue de broyage des planchers naturels de liège) a fait l'objet de plusieurs travaux, pour la fabrication de matériaux composites. Ces travaux ont mis en évidence l'intérêt de cette poudre qui, combinée avec une matrice thermoplastique, bonnes propriétés physiques, mécaniques et thermiques

Emanuel M. Fernandes et al [38]. On fait une étude comparative entre un nouveau composite à deux matrices polypropylène et polyéthylène chargées à 50% de poudre de liège, et un produit commercial ; ils ont étudié les différentes caractéristiques physiques, mécaniques et thermiques ; ils ont constaté que les composites chargés de poudre de liège possèdent de meilleurs caractéristiques (une bonne stabilité thermique, une meilleure isolation acoustique, une grande légèreté, etc...)

Emanuel M. Fernandes et al [39]. Ont aussi procédé à la valorisation de la poudre de liège issue de plusieurs origines, dans l'élaboration des composites à matrices thermoplastiques, et, pour l'adhésion interfaciale, ils ont ajouté (2%) de l'anhydride maléique comme agent de couplage le procédé par injection a été utilisé pour la mise en œuvre des composites ; ils ont constaté une amélioration de la résistance à la traction et l'augmentation de la rigidité favorisée avec la présence de la poudre de liège.

Luís Gil [40] qui a effectué une étude théorique sur l'utilisation du liège transformé en bouchons utilisés dans divers activités, s'est aussi intéressé à l'exploitation des résidus de l'industrie du liège et de nouveaux matériaux à base de liège.

L'étude réalisée par A. Diaz-Parralejo et al [41], a fait varier trois paramètres l'épaisseur, le pourcentage de la poudre et la taille des grains de liège aggloméré noir ; ils ont étudié leurs effets sur la résistance à la flexion ; l'augmentation de ces paramètres conduit à l'accroissement de la résistance à la flexion.

L'étude menée par Carla Vilela et al [42] sur la valorisation de la poudre de liège servant à élaborer un nouveau composite à matrice bio polymère, détermine plusieurs caractéristiques. Ils ont constaté une bonne interaction entre les deux composants et ont obtenu un matériau souple en diminuant le module d'Young à des pourcentages élevés de la poudre de liège.

Tous ces travaux basés sur la valorisation de la poudre de liège dans les matériaux composites, ont permis de bien poser la problématique relative à ce thème et intégrer notre travail dans l'axe ayant pour objet la valorisation de la poudre de liège dans l'élaboration des composites à matrice PVC.

I.3. Les matériaux composites

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

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs ; la matrice assure la cohésion et l'orientation de la charge. Elle permet également de transmettre à la charge, les sollicitations auxquelles est soumis le composite. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et souvent anisotropes. La nature de la matrice et de la charge, la forme et la proportion de charge, la qualité de l'interface et le procédé de production utilisé sont, des paramètres qui peuvent influencer les propriétés du matériau composite. La matrice et le renfort peuvent être métalliques, céramiques ou plastiques, ce qui permet d'envisager une multitude de combinaisons. Nous ne présenterons pas ici une revue exhaustive sur les matériaux composites mais nous nous concentrerons sur ceux dont la matrice est constituée d'un polymère [43].

I.3.1. Les matrices polymères

I.3.1.1. Les matrices thermodurcissables

Les matrices thermodurcissables sont des polymères qui ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois mais possèdent des propriétés mécaniques et thermomécaniques meilleurs par rapport aux thermoplastiques. On distingue principalement les polyesters insaturés, les résines époxydes et d'autres résines telles que les phénoliques, les aminoplastes, les furaniques, etc. Ces polymères se présentent toujours sous forme amorphe. Le tableau 4 résume les propriétés physico-mécaniques des résines thermodurcissables les plus utilisées. Des charges et des additifs sont fréquemment incorporés dans la structure de ces polymères [44]. Leur rôle est d'améliorer les caractéristiques mécaniques et physiques, de diminuer les coûts et de faciliter la mise en œuvre ou la forme. Globalement, on remarque que ces matrices possèdent un haut module d'élasticité, exception faite pour l'Uréthane, et que leur température de mise en œuvre s'étend sur une large gamme. Dans certains cas, la température maximale d'utilisation peut paraître faible si on envisage des applications dans des domaines où les matériaux peuvent subir une contrainte thermique.

Tableau I.4 : Caractéristiques des résines thermodurcissables [44] :

Résine	Densité	E (GPa)	σ_r (MPa)	Tmax (°C)
Epoxyde	1.2	4.5	130	90-200
Uréthane	1.1	0.7-7	30	100
Polyester insaturé	1.2	4	80	60-200
Urée Formaldéhyde	1.2-1.5	6-10	40-80	140
Phénol Formaldéhyde	1.1-1.3	3-4	35-60	80-300

I.3.1.2. Les matrices thermoplastiques

Les matrices thermoplastiques sont les plus utilisées, compte tenu de leur facilité de mise en œuvre et de leur faible coût. Elles se présentent sous forme semi cristallines. Ces macromolécules sont formées à partir de monomères de fonctionnalité moyenne, voisine de 2. Leur recyclabilité et leur thermo réversibilité constituent des avantages très importants. Il existe aussi des thermoplastiques à usage spécifique qui peuvent résister à des températures de l'ordre de 200°C. Les principales familles des thermoplastiques sont les polyoléfines (les polyéthylènes, les polypropylènes), les plastiques à base de polychlorure de vinyle, les acryliques et les polystyrènes. Le tableau 5 regroupe certaines des propriétés physico mécaniques des résines les plus utilisées. Les propriétés de ces dernières (module d'élasticité) sont nettement inférieures à celles relatives aux résines thermodurcissables, tandis que leur températures de mise en œuvre demeurent légèrement supérieures (140 à 270°C) [1].

Tableau I.5 : Caractéristiques des thermoplastiques [1] :

Polymère	Tg (°C)	Tf (°C)	Densité	σ_r (MPa)	E (GPa)
PP	5	165	0.92	30	1.2
PLA	50-60	150	--	40-60	3-4
HDPE	100	134	0.95	28	1.1
PVC	75-105	160-220	1.39	58	2.9
PS	90-100	-	1.05	55	3.2
PET	70	255-265	1.30	47	2.6
ABS	90-120	-	1.05	50	2.5

I.3.2. Le Polychlorure de vinyle

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés au polychlorure de vinyle, du fait que c'est un polymère très utilisé et il vient juste après le polyéthylène. C'est un matériau particulièrement apprécié dans l'emballage alimentaire ainsi que dans le milieu médical. Il est également utilisé dans de nombreuses autres applications industrielles telles que la fabrication de gaines de câbles, de tubes, etc. Ce matériau présente de multiples qualités. Néanmoins, il est aussi décrit pour deux raisons majeures: sa plastification et, surtout, son incinération. La plastification consiste à ajouter au PVC des plastifiants qui ont une mauvaise réputation du point de vue environnemental, mais qui permettent d'améliorer les caractéristiques mécaniques et, notamment, la souplesse du PVC. Le Polychlorure de vinyle ou chlorure de polyvinyle est un polymère thermoplastique. Connu généralement sous le sigle PVC, il est obtenu par polymérisation des monomères de chlorure de vinyle 'CH₂ = CHCl' (figure I.11). Historiquement, le monomère de chlorure de vinyle est produit par réaction entre l'éthylène et du chlore gazeux mais, de nos jours, on peut faire réagir de l'acétylène avec de l'acide chlorhydrique en présence d'oxygène. Le produit intermédiaire de cette réaction, qui est le dichlorométhane, se transforme en chlorure de vinyle sous l'effet de la chaleur [45].

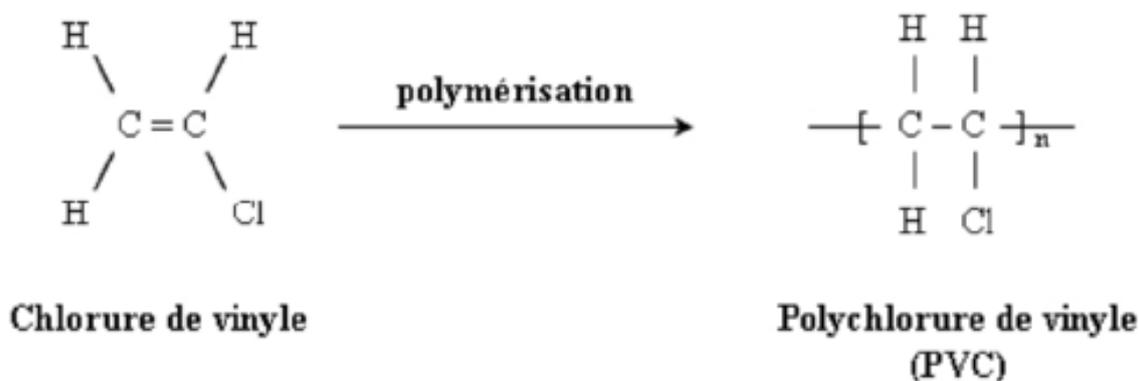


Figure I.11 : Réaction de synthèse du PVC (polymérisation du chlorure de vinyle) [45].

I.3.2.1. Procédés de fabrication du PVC

La réaction de polymérisation du monomère chlorure de vinyle par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes dont la répartition présente une allure gaussienne asymétrique. C'est une réaction fortement exothermique. Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du monomère chlorure de vinyle [46] :

Polymérisation en masse ;

Polymérisation en suspension ;
Polymérisation en émulsion ;
Polymérisation en solution.

Le procédé de polymérisation en masse est inclus dans la polymérisation en phase gazeuse. Le procédé micro – suspension est inclus dans le procédé de polymérisation en suspension. Il existe deux types dans le procédé en solution ; le premier est un procédé homogène quand le polymère est insoluble dans le solvant, tandis que l'autre est un procédé hétérogène quand le polymère est insoluble dans le solvant.

La production industrielle des polymères se fait en six étapes essentielles :

- La première étape consiste au stockage et ajustement du matériel ;
- Le deuxième est l'étape de préparation des catalyseurs où le catalyseur est synthétisé ou préparé ;
- La troisième étape (qui est la plus importante) est l'étape de polymérisation ;
- La quatrième est l'étape de séparation, là où le monomère qui n'a pas réagi est récupéré, et le produit est séparé de l'eau ou du solvant ;
- La cinquième étape de rétablissement où le monomère et le solvant qui n'ont pas réagi sont récupérés ;
- La dernière étape de finition où le polymère récupéré est séché, emballé et stocké.

Dans le cas de la polymérisation en masse, l'étape de polymérisation est la plus importante à cause de la difficulté de transfert de chaleur. Mais, pour ce procédé, seul le monomère (chlorure de vinyle), ainsi que le catalyseur sont indispensables, les autres étapes comme la séparation, le rétablissement et la finition sont très simples : C'est le procédé le plus facile où l'eau est le milieu permettant le déplacement efficace de la chaleur, donc, la polymérisation est plus simple par rapport au procédé précédent. Cependant, le traitement de l'eau résiduelle et le séchage sont des étapes nécessaires. Le coût de l'équipement est plus élevé en comparaison avec la polymérisation en masse. Dans le cas du procédé de polymérisation en émulsion, le monomère chlorure de vinyle liquide est émulsifié dans l'eau sous pression. L'étape de séparation est importante, vu que la séparation du polymère de l'émulsifiant est nécessaire. Dans le cas de la polymérisation en solution, une certaine quantité de solvant dans lequel le polymère est insoluble, est ajoutée au monomère. Le coût de l'équipement de fonctionnement est très élevé [47].

I.3.2.2. Principaux additifs utilisés dans la transformation du PVC

Quel que soit la méthode de polymérisation, le PVC se présente sous forme d'une poudre blanche qui doit subir une gélification pour être utilisable. On profite de cette gélification pour ajouter au PVC, des stabilisants, des lubrifiants et des plastifiants.

a) Stabilisants

Exposés à des températures élevées, à des produits oxydants ou aux rayons UV, les matrices plastiques risquent de s'abîmer et de se dégrader. Les stabilisants font en sorte que les matières plastiques restent stables, même dans ces conditions. Le choix du stabilisant dépend de l'application et des exigences techniques auxquelles le produit doit répondre, de la législation et du prix de revient. Il existe, en principe, deux sortes de stabilisants, à savoir, les stabilisants primaires et les co-stabilisants. Les stabilisants primaires les plus fréquents sont des dérivés du plomb, du calcium, de l'étain ou de zinc. Autrefois, on utilisait également le cadmium mais celui-ci a été remplacé en raison de sa toxicité. A l'heure actuelle, on utilise également des stabilisants organiques dans certaines applications. Les co-stabilisants sont utilisés pour augmenter encore davantage la stabilité du PVC. Les stabilisants sont immobilisés dans le PVC et ne se dégradent pas sous l'effet des facteurs climatiques (chaleur, UV, pluies,...) [48].

b) Plastifiants

Le PVC est, par sa nature, un matériau rigide. L'ajout de plastifiants permet de le rendre flexible. On obtient ainsi du PVC souple dont le champ d'application est très large : emballages, câbles, tuyaux d'arrosage, jouets,... Les plastifiants les plus utilisés dans le PVC sont des esters organiques à haut point d'ébullition comme les phtalates, les adipates et les organophosphates. Ceux qui sont, de loin, les plus utilisés, sont : le DINP (Diisononyphthalate), le DIDP (Diisodecylphthalate) et le DEHP (Diéthylhexylphthalate), mieux connu sous le nom de DOP (Dioctylphthalate) [48].

c) Pigments

Grâce à l'ajout de pigments, on peut obtenir des matières plastiques pratiquement de tous les coloris. Beaucoup de pigments traditionnels pour matière plastiques contiennent du chrome et du plomb mais, on utilise également des colorants organiques. Certains pigments sont toxiques (surtout ceux contenant des métaux lourds) donc leur utilisation est régie par

réglementée dans la législation nationale et internationale. Ils ne se dégagent pas de PVC en cas d'utilisation normale ou sous l'action des conditions atmosphériques [48].

d) Lubrifiants

Les lubrifiants facilitent la transformation du PVC et contribuent à ce que ce dernier n'adhère pas aux surfaces de contact métalliques des machines. Il s'agit de cires organiques, d'alcools gras, d'esters ou de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé et n'interviennent qu'à très faibles concentrations dans le PVC [48].

e) Ignifugeants

Le PVC rigide est ignifuge par nature. Des ignifugeants sont souvent ajoutés au PVC souple, étant donné que l'ajout de plastifiants augmente son inflammabilité. Bien que la résistance au feu du PVC soit en général plus élevée que celle d'autres matières plastiques, l'ajout de certains ignifugeants comme les oxydes de métaux peuvent encore augmenter cette résistance. L'ajout de ces oxydes de métaux est la source de préoccupation, étant donné que cela augmente le dégagement de gaz toxiques en cas d'incendie. D'un autre côté, cela augmente la résistance au feu et permet aux usagers d'avoir plus de temps pour se sauver [48].

f) Autres additifs

En fonction du champ d'application, d'autres additifs peuvent encore être ajoutés en faible quantité, comme :

- **Des agents porogènes** : pour la fabrication de couches de mousse en PVC ;
- **Des fongicides** : pour protéger surtout le PVC souple contre les agressions de champignons ;
- **Des antistatiques** : pour réduire l'électricité statique. Ainsi, un mélange adéquat permet d'obtenir le produit fini souhaité [48].

I.3.2.3. Propriétés du polychlorure de vinyle

a) Propriétés physiques

Le PVC est un polymère tactique, donc essentiellement amorphe, mais il arrive que, localement, sur des courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, bien que le taux de cristallinité ne dépasse pas les 10 à 15%. La masse volumique est de 1.38 g/cm³. Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau [49].

b) Propriétés mécaniques

Température de ramollissement : 75 °C

Excellente résistance à l'abrasion

Sensibilité au froid.

c) Propriétés chimiques

Résistance aux acides et aux bases à des températures inférieures à 60°C.

Résistance au chlore, aux huiles et aux graisses.

Résistance aux alcools et hydrocarbures aliphatiques.

d) Propriétés électriques

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

e) Propriétés thermiques

Le PVC présente sa température de transition vitreuse entre 75 et 80°C, c'est-à-dire, qu'à température ambiante, il est rigide et au-dessous de 90°C, il est caoutchouteux (faible résistance, grande déformation).

I.3.3. Les renforts

L'incorporation d'une charge au sein d'une matrice permet d'agir sur plusieurs propriétés du matériau composite formé :

- propriétés physico-chimiques (résistances aux produits acido-basiques...),
- propriétés mécaniques (résistances aux chocs, à la compression, aux cisaillements...),
- propriétés électriques
- facilité de mise en œuvre,
- réduction du coût...

Les renforts sont répartis en trois familles :

I.3.3.1. Les charges organiques

Ce sont des polymères qui peuvent apporter une bonne tenue mécanique. Les charges minérales qui sont souvent utilisées comme additifs et permettent d'améliorer les propriétés mécaniques du composite tout en réduisant son prix de revient [50].

I.3.3.2. Les charges métalliques

Elles améliorent les propriétés électriques et thermiques du composite.

On peut également les classer selon leur aspect. On distingue ainsi :

- Les charges particulières renforçantes dont certaines peuvent modifier la masse volumique du composite, ses propriétés électriques, mécaniques et physico-chimiques. Elles sont généralement de petites tailles et peuvent être sphériques, en paillettes, ...
- Les charges particulières inertes qui, de part leur faible coût, réduisent le prix du composite : Ce sont essentiellement des minéraux comme le carbonate de calcium, la silice ou le kaolin. Ce type de charge peut éventuellement augmenter la dureté et la résistance à la rupture du composite [50].

I.3.3.3. Les fibres

Peuvent être minérales (verre, céramique) ou organiques, et conférer au composite un module de Young, une résistance à la rupture ou une conductivité électrique élevés.

Le tableau 1.6 rassemble les propriétés courantes qui peuvent être modifiées par l'incorporation, dans une matrice polymère, d'une charge telles que celles évoquées ci-dessus.

Tableau I.6 : Propriétés des matériaux modifiées par l'incorporation d'une charge [51].

Propriétés recherchées	Types de propriétés	Types de charges
Mécaniques	Résistance à l'abrasion	Silice, Métaux, Oxyde d'aluminium, Carbure de silicium
	Force à l'impact	Fer, Aluminium, Fibres, Particules d'élastomères
	Module de flexion	Carbonate de calcium, Sulfate de calcium
	Résistance à la compression ou à la flexion	Silice, Alumine, Fer, Aluminium, Carbure de silicium,
	Résistance à la traction	Fibres, Métaux
Electriques	Résistance électrique	Alumine, Silice, Talc, Mica
	Conductivité électrique	Or, Argent, Cuivre, Aluminium, Graphite, Electrolyte
Physico-chimiques	Résistance à la corrosion	Zinc
Nucléaires	Boucliers antiradiations	Plomb, Carbure de bore
Thermiques	Transfert de chaleur	Aluminium, Alumine, Or, Silice, Béryllium, Argent
	Réduction de chaleur	Fer, Aluminium, Silice

Les charges végétales peuvent également être utilisées comme charge dans les matériaux composites à matrice non dégradables. Elles permettent, comme les autres charges, d'agir sur les propriétés d'usage des matrices. Après utilisation, la présence d'une charge dégradables bien dispersée dans le composite facilite le recyclage de celui-ci. En effet, sous l'effet d'activités microbiennes, la charge se dégrade et la matrice se retrouve sous forme de fragments fins et est donc plus simple à réutiliser à l'état d'un composite à charge non dégradables, qui nécessite une étape préalable de fragmentation pour réduire la taille de l'objet à recycler [51].

I.3.4. Techniques de fabrication des composites

Les deux procédés les plus connus de production de matériaux composites sont la synthèse chimique et l'extrusion. Nous nous intéresserons aussi à un troisième procédé appelé le calandrage.

I.3.4.1. Synthèse chimique

Elle consiste à dissoudre la matrice dans un solvant puis à introduire la charge afin de l'activer grâce à un agent, souvent, un oxydant. L'ensemble subit ensuite une précipitation puis filtration et enfin séchage. On peut aussi disperser la matrice dans un non solvant ou polymériser le monomère et/ou la charge in situ. Cette méthode a été retenue pour la synthèse de matériaux composites possédant des propriétés électriques [52]. Pour ce qui est de la production de matériaux composites à charge dégradables, plusieurs auteurs ont travaillé avec ce procédé : [53] Pour du polystyrène chargé en fibres de papier journal et farine de bois, [54] pour incorporer des fibres de papier kraft et eucalyptus dans la matrice PP, [55] Pour un système PEHD, PEBD, PP/papier journal. Ce genre de réaction s'effectue souvent en milieu agité, et les conditions d'agitation sont parfois difficiles à contrôler dans le cas d'un milieu évolutif. Cela peut alors générer une hétérogénéité des propriétés d'usage du matériau composite.

I.3.4.2. Extrusion

L'extrusion est un procédé de fabrication et de transformation de matières à l'état granulaire ou poudre en un profilé, film... [43]. Lors de l'extrusion, les fibres sont incorporées au thermoplastique fondu à l'aide d'un système de vis. À la sortie de l'extrudeuse, le mélange est extrudé sous forme d'un profilé ou d'un film. Le système se divise habituellement en trois

zones: l'alimentation, la compression et le pompage. La zone d'alimentation permet la plastification du polymère. Ensuite, le matériau va être comprimé dans la deuxième zone. Cette étape assure un dégazage adéquat du fondu. Enfin, le polymère est homogénéisé dans la zone de pompage. La sortie de l'extrudeuse (filière) donnera la forme finale à l'extrudé. Plusieurs matériaux composites à charges biodégradables ont été produits par extrusion : [56] Pour la matrice PP chargé avec des fibres de bois, [57]. Pour la mise en œuvre de composites PP/papier kraft/farine de bois, pour les composites PEHD/Farine de bois et [58] Pour la pulpe en bois comme charge dans le PEHD.

I.3.4.3. Calandrage

Le calandrage est un procédé réservé au caoutchouc et au PVC. Les opérations successives ont pour but de mélanger le polymère à un certain nombre d'additifs (stabilisants, lubrifiants, charge, etc.), de gélifier progressivement le mélange obtenu en dissipant de l'énergie par cisaillement sans atteindre la température de dégradation, puis de forcer le polymère entre les cylindres successifs d'une calandre (entre 3 et 5 cylindres selon les cas). La feuille obtenue est étirée puis refroidie avant d'être enroulé.

Comparativement au procédé d'extrusion à travers une filière plate, qui permettent également de produire des films et des feuilles de matières thermoplastiques, le calandrage se différencie par :

- un niveau d'investissement beaucoup plus important;
- des débits très élevés : de 2 t/h à 6 t/h selon le type de PVC à transformer (PVC rigide ou du PVC plastifié chargé). Ces chiffres sont 3 à 4 fois plus élevés que ceux obtenus par extrusion ;
- des largeurs importantes : 4 000 mm sans étirage pour les feuilles, ou avec étirage pour les films ;
- une très bonne qualité des films et feuilles, c'est-à-dire, planéité, profil, fini de surface, stabilité dimensionnelle ;
- une gamme d'épaisseur plus restreinte (50 μm pour le PVC rigide à 1,3 mm pour le PVC plastifié chargé) qu'en extrusion [59].

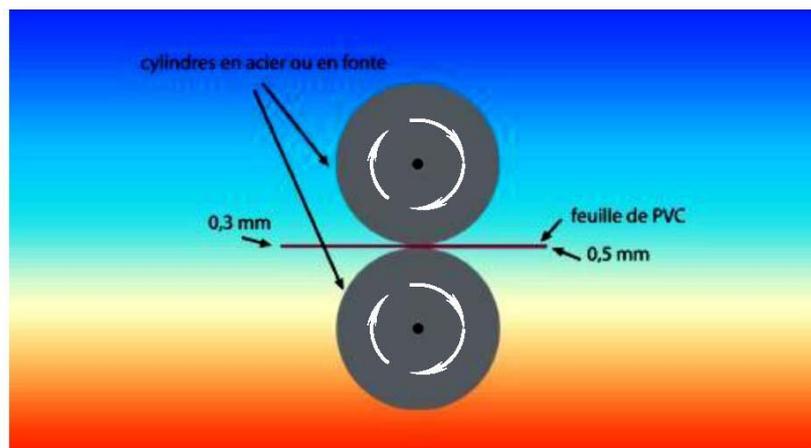


Figure I.12 : Principe du calandrage [59].

I.3.5. Facteurs influençant les composites à renfort naturel

I.3.5.1. Dispersion des fibres

La dispersion des fibres dans un matériau composite est un facteur important pour garantir de bonnes propriétés mécaniques. Une mauvaise répartition se traduit par la présence d'agglomérations de fibres. Ainsi, des zones riches en fibres ou en matrice apparaissent, aléatoirement réparties et possèdent de mauvaises propriétés.

Pour garantir une bonne dispersion des fibres dans le composite, il est essentiel d'éliminer ou de limiter les agglomérations. Un bon mouillage est obtenu lorsque chaque fibre est totalement enrobée dans la matrice [60].

I.3.5.2. Orientation des fibres

L'orientation des fibres dans un composite joue un rôle important dans les propriétés mécaniques. En effet, une orientation privilégiée a tendance à fragiliser le composite dans le sens transverse de cette orientation. Les composites à fibres discontinues sont peu orientés. Cependant, lors de la mise en œuvre des composites par injection et extrusion, des directions d'écoulement de matières privilégiées peuvent apparaître menant à un alignement des fibres. Les propriétés mécaniques sont bien évidemment très supérieures dans le sens du renfort, comme dans le cas des matériaux fortement orientés tels que les composites unidirectionnels. Ce caractère anisotrope est pris en compte dans l'utilisation de certaines pièces. Plusieurs paramètres peuvent influencer l'orientation des fibres lors de la mise en œuvre des composites [61], il s'agit de :

- les dimensions des fibres ;

- les propriétés viscoélastiques de la matrice polymère à l'état fondu ;
- la forme de l'empreinte du moule ;
- les traitements des fibres.

I.3.5.3. Stabilité thermique des fibres naturelles

L'un des principaux inconvénients dans l'utilisation des fibres naturelles comme renfort dans les matériaux composites, réside dans la limitation de la température de mise en œuvre autorisée. En effet, une mise en œuvre à des températures supérieures à la température de dégradation pourraient affecter les propriétés des composites. Les problèmes de stabilité thermique et de dégradation de ces fibres sont bien connus. La dégradation thermique commence à se produire à des températures de l'ordre de 200°C. Il est tout de même possible d'utiliser des températures plus élevées pour de courtes durées. Des traitements chimiques, tels que l'alcalisation, peuvent améliorer la résistance thermique des fibres lignocellulosiques [62].

I.3.5.4. Longueur critique

Le facteur de forme (longueur/diamètre) est un paramètre important dans un matériau composite à fibres discontinues. On définit le facteur de forme critique comme étant le facteur de forme minimal qui permet d'atteindre la contrainte limite de la fibre [63]. Si dans un système composite, le facteur de forme est inférieur à la valeur critique, le transfert de charge entre fibre et matrice sera insuffisant et les fibres ne sont pas sollicitées jusqu'à leur contrainte limite. La fibre sera donc extraite de la matrice avant d'être entièrement sollicitée. Dans le cas contraire, si les longueurs des fibres sont trop importantes, leur dispersion pendant la mise en œuvre, devient problématique à cause des agglomérations des fibres. Le facteur de forme critique ne dépend pas seulement des propriétés de la fibre et de la matrice, mais aussi de la qualité de l'interface fibre/matrice. En effet, la charge est transmise par la matrice aux fibres, par cisaillement le long de l'interface. Le facteur de forme peut être évalué en utilisant cette équation [63] :

$$\frac{l_c}{D} = \frac{\sigma_f}{2\tau} \quad (1)$$

Où : l_c est la longueur critique,

D est le diamètre de la fibre,

σ_f est la limite de traction de la fibre, τ est la résistance interfaciale.

I.4. Vieillissement des polymères

Il est défini comme étant une dégradation provoquant un processus irréversible qui entraîne un changement significatif dans la structure du matériau. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, leur composition ou leur morphologie. Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (Poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) [64] Ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...).

I.4.1. Vieillissement thermique

La température est l'un des facteurs déterminant de la dégradation : plus l'énergie thermique apportée est élevée, plus une déstabilisation se produit au sein du polymère [65].

I.4.2. Vieillissement thermo oxydant

C'est l'effet d'un couplage entre la température et l'oxygène qui est le plus prépondérant. La température joue un rôle plus important par rapport à l'oxydation. On pourrait penser qu'un polymère semi cristallin tel que le PE tient mieux à l'oxydation que le PS totalement amorphe. Le phénomène d'oxydation va dépendre fortement de la température à laquelle se produit l'oxydation, en comparaison avec les températures de transitions vitreuses [66].

I.4.2.1. Dégradation thermique du PVC

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

- Amorçage

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

- Propagation

La réaction de dégradation thermique la plus importante est la formation de l'acide chlorhydrique, laissant la place à une double liaison. Cette déshydrochloruration obéit à un mécanisme ionique, c'est-à-dire que le chlore est séparé en tant qu'anion et l'hydrogène en tant

que proton à partir d'une unité structurale ; il déstabilise l'unité structurale voisine et facilite donc une propagation en cascade, ce qu'on appelle en anglais « unzipping » donnant ainsi naissance à des séquences de double liaisons conjuguées, appelées un polyène conjugué, responsable des colorations parasites ; cette réaction est catalysée par l'acide chlorhydrique formé [67].

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

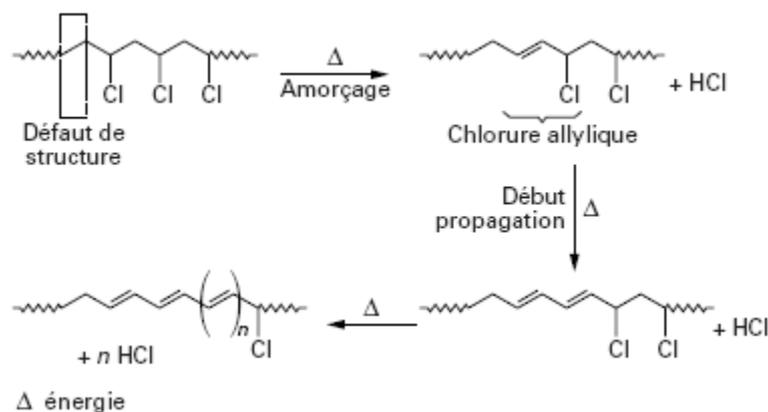
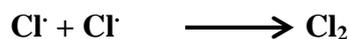


Figure I.13 : Déshydrochloruration du PVC sous l'effet d'une source d'énergie [68].

- Terminaison

La réaction est terminée par :



Certaines observations expérimentales ne peuvent pas être expliquées par les mécanismes radicalaires et il est particulièrement difficile à expliquer l'effet de HCl. Lorsque le nombre de doubles liaisons conjuguées formées devient égal ou supérieur à 5, le PVC commence à se colorer, et devient brun puis noirci, avec augmentation du nombre de réticulation, si le phénomène continue [69].

I.4.2.2. Vieillessement des charges lignocellulosiques

Contrairement au PVC, les charges végétales comportent des groupements chromophores, notamment, dans la lignine qui est le composant le plus sensible aux altérations environnementales.

La lignine est le premier et le principal composant dégradé : elle contient, notamment, le groupe guaiacyle, très chromophore qui forme, par dégradation, le radical guaiacoxyle (Figure I.14). Ce radical est à l'origine de la réaction de dégradation.

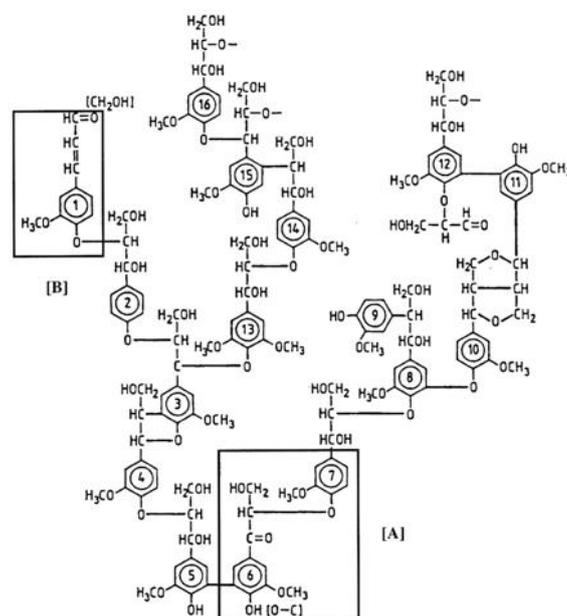


Figure I.14 : Modèle de la structure de la lignine pour un résineux, groupes chromophores ([A] et [B]) et radical guaiacoxyle [70].

L'association des deux matériaux, PVC et fibres végétales, favorise les réactions de dégradations, En effet, en l'absence de tout additif contre la dégradation (thermique, climatique), la lignine présente à la surface du composite, subit les altérations externes (température, rayons solaire...).

La formation de radicaux entraîne la propagation de la dégradation au sein des fibres végétales mais aussi de la matrice. L'enchaînement de ces réactions va rapidement provoquer une fragilisation et une décoloration du matériau.

En général, le renfort lignocellulosique augmente fortement la formation de produits de dégradation au sein du composite. Ceci a été noté sur plusieurs matrices thermoplastiques telles que le HDPE [71], le PP [72] et le PVC [73]. Le changement de couleur est plus marqué pour les composites de matrice PVC que pour ceux à base de PP et ce, dès les premières heures de vieillissement thermiques [74].

La dégradation des composites à charges végétales est d'autant plus prononcée avec l'augmentation du taux charges [73]. Elle se traduit par un assombrissement du matériau et une surface plus hydrophile.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une description de chêne-liège et de liège ; nous avons défini leurs différentes parties. Et comme notre objectif vise à valoriser la poudre de liège comme charge dans un composite à matrice thermoplastique, nous avons dressé un état de l'art relatif aux composites, avec une présentation générale de l'évolution des matières plastiques ainsi qu'une synthèse bibliographique sur les matériaux composites, en particulier à matrice polychlorure de vinyle : composition, propriétés et application.

En raison du problème d'adhésion entre la charge végétale et la matrice polymérique, nous avons pensé présenter, dans le chapitre suivant, des exemples d'informations se rapportant aux différents traitements pour mieux comprendre ce phénomène avant de présenter d'éventuelles solutions.

Chapitre II

*Adhésion au sein de l'interface
Poudre végétale/matrice dans les
composites*

Dans tout matériau composite, il est préférable que la matrice et le renfort soient compatibles et aient des propriétés complémentaires. Comme les fibres et les charges naturelles sont rarement compatibles avec les thermoplastiques, des modifications de l'un ou de l'autre voire des deux composants s'avèrent nécessaires. Généralement, les modifications portent plus sur les fibres que sur la matrice. Ces différents traitements apportent le plus souvent des propriétés assez avantageuses aux fibres naturelles (propriétés barrières, énergie de surface abaissée, etc.) et permettent d'établir quelque fois de véritables liaisons covalentes entre fibres et matrice.

II.1. Notion d'adhésion

La notion d'adhésion ne peut être dissociée de la nature des surfaces impliquées. D'une manière générale, une mauvaise adhésion provient des propriétés antagonistes de la surface des composés associés. L'adhésion est un phénomène complexe qui consiste en la formation d'un contact interfaciale au niveau moléculaire entre les différents composés. Les molécules se déplacent ensuite pour atteindre l'équilibre d'adsorption en formant des liaisons physiques, plus ou moins fortes selon leur nature et/ou réagissent chimiquement pour former des liaisons covalentes. L'adhésion est donc affectée par des phénomènes de mouillabilité, de diffusion, d'adsorption, de réactivité chimique et elle peut même être d'origine mécanique. En effet, la surface conditionne fortement les possibilités de liens chimiques ou mécaniques à l'interface entre les matériaux. L'interface peut prendre différentes formes et conduire au concept d'interphase, l'interphase étant une zone plus ou moins large entre les deux adhérents dans laquelle il existe un gradient de concentration de propriétés des deux composants [75].

II.2. Théories de l'adhésion

Les mécanismes par lesquels deux matériaux solides sont maintenus ensemble par un contact interfacial intime ont été étudiés depuis de nombreuses années. Différentes théories ont été proposées afin d'expliquer la nature des forces et/ou interactions mises en jeu lors du processus d'adhésion, mais aucune de ces théories n'est capable, à l'heure actuelle d'expliquer de façon satisfaisante tous les cas rencontrés. On trouve dans la littérature [76] des synthèses de diverses théories qui montrent la complexité des phénomènes mis en jeu. D'après ces travaux, on peut citer les différentes théories:

- Mécanique
- Thermodynamique ou mouillage

- Electrostatique
- Chimique
- De la diffusion

Toutefois, dans le cadre de notre travail qui consiste à rendre compatibles poudres naturelles/matrice thermoplastique, nous présentons une description des théories les plus adaptées à nos systèmes.

II.2.1. Théorie mécanique

Cette théorie a été proposée en 1925 par Mc Bain et Hopkins [77] dont les travaux traitaient principalement du collage du bois. L'adhésion y est assurée par un ancrage mécanique du polymère qui pénètre dans les microcavités et irrégularités de surface du substrat avant la solidification. Un bon ancrage mécanique nécessite un choix judicieux de la rugosité de surface et dépend, à la fois, de la viscosité de l'adhésif et de la mouillabilité du substrat. Une bonne affinité adhésif/surface du substrat limite la formation de défauts liés à l'air piégé.

II.2.2. Théorie thermodynamique ou mouillage

C'est le modèle le plus utilisé dans l'approche des phénomènes d'adhésion. Il considère que les interactions interatomiques et intermoléculaires faibles constituent la base de l'adhésion. D'une manière générale, on considère que l'adhésion est assurée à l'échelle moléculaire par des interactions de type Van der Waals et des interactions polaires, acido-basiques, ... (non dispersives). Par conséquent, le processus d'adsorption et les forces de surface (responsables de l'énergie libre de surface) influent directement sur le travail thermodynamique d'adhésion.

II.2.3. Théorie électrostatique

Cette théorie suppose qu'un transfert d'électrons se produit à l'interface adhésif/substrat que l'on assimile à un condensateur. L'adhésion serait due à l'existence des forces attractives à travers la double couche électrique. Ce modèle reste adapté à des interfaces spécialisées (métaux) et ne fait pas l'unanimité de la communauté scientifique car il tend à surestimer la force d'adhésion [78].

II.2.4. Théorie de la diffusion

Cette théorie permet de décrire l'adhésion de deux blocs de polymères de même nature ("auto-adhésion") [79]. L'assemblage est dû à des mouvements de segments moléculaires à travers l'interface; l'interpénétration des chaînes de polymères assure l'adhésion. Ce

phénomène nécessitant une bonne affinité entre les deux constituants en contact, est limité aux assemblages pour lesquels les deux constituants sont des polymères. Dans le cas contraire, l'usage d'agents de couplage conduit à un mécanisme d'adhésion similaire à celui décrit ci-dessus [80].

II.2.5. Théorie chimique

Cette théorie repose sur la formation de liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre la surface du substrat et le polymère, généralement, par utilisation d'agents de couplage, tel que le silane.

II.3. Paramètres liées à l'adhésion

Généralement, c'est la nature de la surface (réactivité, porosité, tension de surface, rugosité, etc.) qui permet ou non la présence simultanée des différents mécanismes et qui influence directement l'interface créée lors de la mise en œuvre du matériau. C'est pourquoi la connaissance des paramètres clés qui gèrent l'adhésion, à savoir, la tension de surface, la mouillabilité et le travail d'adhésion pour déterminer les conditions optimales d'adhésion, sont nécessaires.

II.3.1. Tension de surface

Différentes techniques ont été mises en œuvre pour déterminer les propriétés de surface des solides. Beaucoup sont basées sur la mesure de l'angle de contact, θ , entre une goutte liquide et la surface du solide. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Young en 1805. Ainsi, lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur la surface d'un solide, une compétition entre l'énergie de cohésion des molécules du liquide et l'énergie d'adhésion entre le liquide et le solide, a lieu. Lorsque le travail de cohésion entre les molécules du liquide est supérieur au travail d'adhésion entre le solide et le liquide, la goutte du liquide forme un angle de contact fini avec la surface solide [81]. Dans le cas contraire, la goutte s'étale. L'équilibre du système (figure II.1) s'exprime par l'équation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

Où : γ_{SV} est l'énergie interfaciale solide – vapeur, que l'on considère souvent égale à l'énergie de surface du solide, γ_s .

γ_{SL} , l'énergie interfaciale solide – liquide.

γ_{LV} , l'énergie interfaciale liquide – vapeur, appelée, par convention, tension interfaciale et notée γ_L .

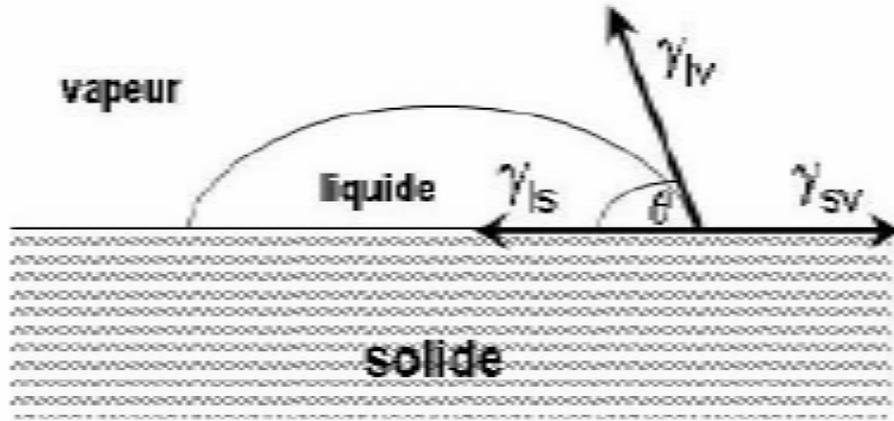


Figure II.1 : Equilibre des forces entre une goutte de liquide et une surface solide [81].

II.3.2. Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion est le travail requis pour séparer réversiblement (à vitesse nulle) l'interface entre deux phases **a** et **b**. Le travail d'adhésion est directement proportionnel à l'énergie de fracture, grandeur qui caractérise la résistance des liaisons interfaciales. Il s'exprime par :

$$W_a = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} \quad (3)$$

Avec : γ_a et γ_b l'énergie de surface des phases **a** et **b**, et γ_{ab} la tension interfaciale entre les deux.

Toutefois, il est possible de décomposer ce travail d'adhésion en plusieurs termes additifs liés aux diverses interactions dispersives et non-dispersives intervenant à l'interface [82].

Le tableau II.1 donne des valeurs moyennes de la tension de surface de quelques polymères.

Tableau II.1 : Valeurs de tension de surface de quelques polymères [83] :

Polymères	Tension de surface (mJ/m ²)
Polytétrafluoroéthylène	18
Polydiméthylsiloxane	21
Polypropylene	28
Polyethylene	31
Polychlorure de vinyl	38
Résine époxyde	43
Polyéthylène téréphtalate	45

II.4. Méthodes d'optimisation de l'interface poudres végétales/matrice

L'interface charges/matrice joue un rôle déterminant sur les propriétés finales des matériaux composites. Des méthodes physiques et chimiques [75] dont l'objectif est de rendre compatibles les fibres et les matrices, peuvent être utilisées pour optimiser cette interface. Ces méthodes reposent sur la modification de surface des fibres et/ou de la matrice et la mise en place de nouvelles propriétés interfaciales.

II.4.1. Méthodes physiques

Parmi ces méthodes, on peut citer l'effet des additifs, comme les plastifiants qui sont utilisés dans les composites à base de bois. Ces produits agissent sur des propriétés spécifiques qui entraînent des modifications de surface. On peut également citer les traitements par décharge électrique (corona, plasmas froids) qui sont très efficaces sur les polymères non actifs comme les polyoléfines, ainsi que les radiations lumineuses [84].

II.4.2. Méthodes chimiques

Diverses techniques de modification de surface, comme les réactions de silanisation, alkylation, acétylation, éthérisation, estérification,...etc. ont été rapportées pour améliorer l'affinité entre les fibres naturelles et les plastiques en facilitant la dispersion des fibres naturelles dans la matrice polymère et induire la formation de liaison entre la fibre naturelle et la matrice [85]. Ces modifications chimiques font appel aux agents d'interface. En effet, l'interface joue un rôle prépondérant dans la tenue du composite lorsqu'il est soumis à des contraintes. L'agent d'interface assure la compatibilité renfort/matrice en transmettant les

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

- Assurer la continuité physique d'un constituant à l'autre à travers tous les matériaux, en empêchant, par exemple, la formation de porosité.
- Transmettre les efforts : la matrice répartit et transmet les efforts aux fibres par l'intermédiaire des interfaces.

A titre d'exemple de modification chimique de surface on peut citer :

II.4.2.1. Couplage chimique

C'est l'une des méthodes de modification chimique des fibres la plus importante. Son principe repose sur l'utilisation d'agents de couplage qui permettent de former un pont chimique entre la fibre et la matrice. Ceux-ci sont couramment utilisés dans les composites fibres [75].

Les agents de couplage se classent en trois grandes catégories : les organiques, les inorganiques et les organiques-inorganiques.

a) Les agents de couplage organiques

Sont les plus utilisés pour la modification de surface de fibres. Ils disposent dans leur structure moléculaire de groupe bi ou multifonctionnel qui interagissent, d'une part, avec la cellulose et la lignine et, d'autre part, avec la matrice pour former des liaisons covalentes ou hydrogènes.

Tableau II.2 : Influence des agents de couplage sur les propriétés mécaniques des matériaux composites [75] :

Fibre/matrice	Agent de couplage	% d'augmentation des propriétés mécaniques		
		Résistance à la traction	Module d'Young	Energie d'impact
Jute/EP	Acide acrylique	Constant	-	100
Sisal/EP	Silane	+ 25%	-	-
Cellulose/PS	Isocyanate	+30%	Constant	50
Cellulose/PP	Acide stéarique	+30%	+15%	50
Lin/PP	Silane	Constant	+50%	-
Lin/PP	Anhydride maléique	+50%	+100%	-

EP : Epoxyde, PS : Polystyrène, PP : Polypropylène

b) Traitement avec des composés contenant des groupes méthylols (-CH₂OH).

Ils favorisent la formation de liaisons covalentes stables et de liaisons hydrogènes avec les fibres cellulosiques. Par exemple, les propriétés mécaniques et d'absorption d'eau pour des composites cellulose/polyester, sont améliorées en utilisant un traitement au méthanol mélamine [86].

c) Traitement avec les isocyanates

Ils permettent une amélioration des propriétés mécaniques des composites bois/PVC ou bois/PS en traitant soit les fibres ou la matrice. Par exemple, le polyméthylène polyphényle-isocyanate (PMPPIC) peut être utilisé à l'état pur ou en solution. Il forme des liaisons covalentes avec la molécule de cellulose (figure II.2). Le motif greffé présente des cycles benzéniques qui constituent des ponts compatibilisants avec une matrice PS ou PVC [87].

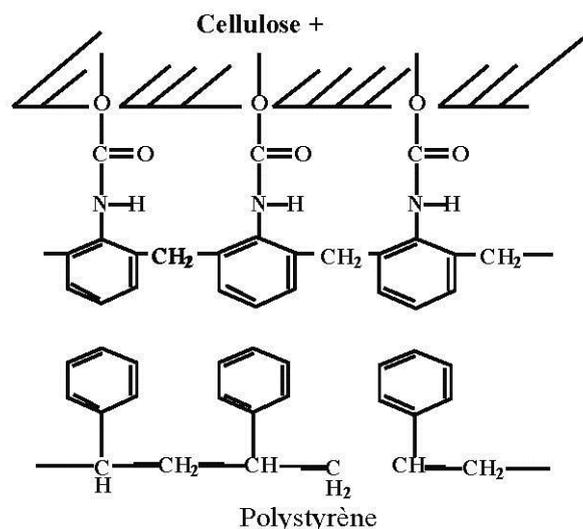


Figure II.2 : Couplage chimique cellulose-isocyanate-polystyrène [75].

d) Les traitements aux anhydrides

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés pour ce type de traitement chimique en utilisant divers types d'anhydrides tels que l'anhydride maléique, l'anhydride acétique, l'anhydride propionique...etc., dans le but de diminuer l'hydrophilie des charges végétales [88], ils ont réalisé une étude de modification chimique en utilisant l'anhydride acétique et l'anhydride propionique sur différentes charges végétales, à savoir, la farine de bois, le chanvre, le lin. L'effet de la réaction d'estérification entre les groupements acétyle, propionyle et les

groupements hydroxyles des fibres a été examiné par spectroscopie à transformées de fourrier (IRTF) pour confirmer l'existence des groupements ester dans la structure moléculaire des fibres. La diffraction aux rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été employées pour caractériser la cristallinité et la morphologie des fibres traitées et non traitées. Il a été montré que la surface des fibres traitées est devenue plus lisse après le traitement, ce qui a été attribué à l'élimination des cires. Aussi, ils ont rapporté que le taux de cristallinité des fibres a légèrement diminué après ce traitement, ce qui est dû à l'augmentation de la proportion de la phase amorphe. La réaction d'estérification a apporté des changements considérables dans toutes les interactions entre la farine de bois et d'autres substances ayant pour résultat une diminution considérable de l'absorption de l'eau, qui est l'objectif principal de cette modification [89].

e) La triazine et ses dérivés

Réagissent avec les groupes polaires de la cellulose (essentiellement –OH) et forment des liaisons covalentes selon le schéma de la figure II.3. La réduction de l'humidité dans les composites traités avec des dérivés de la triazine est expliquée par la réduction du nombre de groupes hydroxyles et la création d'un réseau enchevêtré [90].

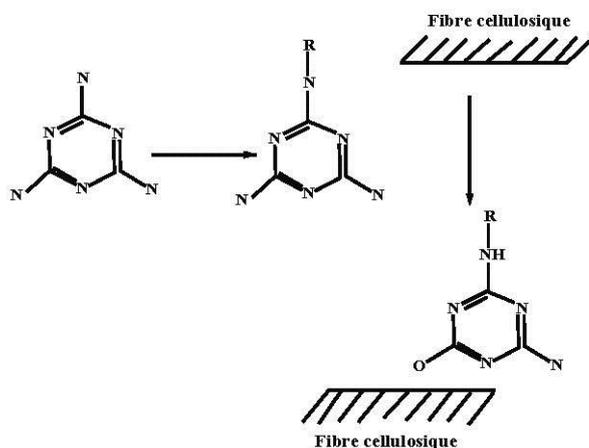


Figure II.3 : Couplage de la fibre de cellulose avec la triazine [75]

f) L'acétylation et la striation

Sont des procédés assez similaires qui permettent un gain de poids du substrat cellulosique plus ou moins important tout en modifiant la surface (énergie libre, capacité d'interaction

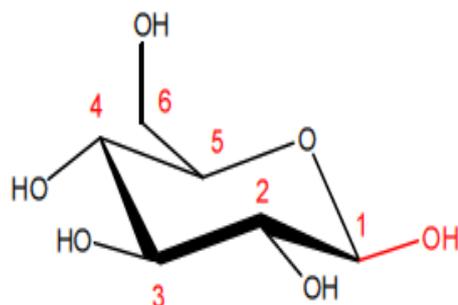
polaire). L'acétylation est souvent présentée comme un moyen simple permettant d'améliorer la stabilité dimensionnelle et la résistance à l'eau, des composites [91].

II.4.2.2. Les agents de couplage inorganiques

Sont nettement moins utilisés dans les composites [92]. Les silicates permettent, par exemple, de créer une certaine compatibilité entre la fibre et le polymère. Il faut noter que ce type d'agent agit plutôt comme un surfactant qui contrebalance la polarité de la surface des fibres issues de la biomasse.

a) Oxydation

La réaction se fait par une attaque des hydroxyles en position (C, C) ensuite une formation de groupes carbonyles. L'aldéhyde formé en C peut être oxydé une seconde fois pour former un groupe carboxylique. L'oxydation sélective de l'hydroxyle primaire a été réalisée depuis un siècle en utilisant le dioxyde d'azote [93]. L'inconvénient de cette technique est la dégradation importante du polymère (le degré de polymérisation (DP) est réduit) et l'oxydation non sélective qui nécessite une étape de réduction par le borohydrure de sodium. L'oxydation des hydroxyles secondaires (C-2 et C-3) génère quant à elle des cétones et, lorsqu'il y a ouverture de cycle, on forme des aldéhydes qui peuvent conduire à la formation d'acides carboxyliques.



Représentation chaise de β -glucopyranose

Figure II.4 : La cellulose [93]

D'autres méthodes telles que la mercerisations, l'estérification, l'éthérification etc. ont été utilisées pour modifier chimiquement les propriétés de surface des fibres cellulosiques [94] mais ne seront pas développées ici. Comme il a été souligné, toutes ces méthodes chimiques sont couramment utilisées. Elles font intervenir des réactifs et des solvants qui nécessitent le

plus souvent une purification et un recyclage. De plus en plus les études s'orientent vers l'utilisation de moyens physiques pour l'activation des fibres et leur comptabilisation.

II.5. Caractérisation de l'adhésion, de l'interface et des surfaces

Il existe différentes techniques de caractérisation des propriétés interfaciales liées à l'adhésion des composés avant ou après traitement des surfaces [95]. Elles fournissent une information plus ou moins directe sur l'efficacité du traitement. Parmi ces techniques, on distingue, entre autres, les techniques microscopiques et spectroscopiques.

II.5.1. Les techniques microscopiques

Les techniques microscopiques nous renseignent sur la nature physique de l'adhésion. Il s'agit, pour partie, d'imagerie de l'interface (MEB, microscopie confocale, microscopie par fluorescence ou optique, microscopie à force atomique AFM). La microscopie confocale, par exemple, a permis de visualiser et quantifier la distribution d'une résine thermodurcissable sur des fibres de panneaux MDF [96]. Elle peut aussi, au même titre que l'AFM, donner une idée sur la rugosité des surfaces [97]. La microscopie électronique est suffisamment puissante pour permettre une observation détaillée des fibres, de leur surface, de leur paroi, ainsi que de la morphologie de l'interface avec une très grande résolution. C'est certainement la technique la plus largement utilisée dans l'étude des composites à base de renforts fibreux [98].

Les récents travaux [99] montrent, au travers d'analyses MEB et FTIR, que pour un composite HDPE/fibres lignocellulosiques, un agent comme le silane peut être globalement plus efficace que le MAPP. C'est la présence prédominante de liens chimiques de type liaisons covalentes à l'interface avec le silane qui explique ces résultats.

II.5.2. Autres techniques de caractérisation

D'autres techniques de caractérisation peuvent être mises en œuvre pour évaluer les propriétés d'interfaces. Par exemple, les techniques spectroscopiques (spectroscopie de photoélectrons X, spectroscopie RAMAN) donnent davantage d'informations sur la nature ou la composition chimique à l'interface [100].

La caractérisation des liaisons à l'interface peut aussi s'effectuer via des techniques plus spécifiques comme la mesure de l'angle de contact ou la chromatographie gazeuse en phase inverse IGC [101]. Dans ce cas particulier, il s'agit de techniques de caractérisation de surface, pas d'interface. Les grandeurs mesurées sont très utiles pour déterminer les énergies

de surface polaires et apolaires. Selon [102], l'IGC, bien que plus délicate à mettre en œuvre, se révèle plus précise et plus sensible que l'angle de contact, notamment en ce qui concerne les sites de haute énergie et les substrats très poreux ou poudreux.

Outre ces techniques, il existe aussi des méthodes de caractérisation thermomécanique plus ou moins directes, de l'adhésion. Les essais, comme la traction uniaxiale ou le « single fibre pull out test » sont les plus courants. Le « single fibre pull out test » permet de déterminer l'adhésion d'une fibre prise dans une matrice. Toutefois, [103] mettent en avant le fait qu'il n'est pas évident que ce test mesure réellement l'adhésion puisque des effets de non linéarité, comme la friction ou l'inélasticité de la matrice, risquent d'interférer. Néanmoins, l'association de l'imagerie microscopique et de ce test autorise l'observation de la surface de rupture entre deux matériaux [104]. Les analyses thermiques de type DSC, TG, TMA ou DMA sont aussi précieuses en ce qui concerne l'évaluation des liaisons pour donner des informations qualitatives sur des phénomènes d'interface [105].

Conclusion

Tout au long du deuxième chapitre, nous avons présenté les différents aspects physico chimiques qui se manifestent à l'interface fibre/matrice et leur influence sur les performances des matériaux composites. Une description des méthodes de modifications de la surface des composés (le renfort ou le polymère), a également été établie. Malgré la diversité et la complexité de ces méthodes, leur objectif principal réside dans la compatibilisation et l'accroissement de l'affinité entre les composés.

Dans le cadre de notre thèse, notre choix s'est fixé sur le traitement avec agent de couplage. L'originalité de ce travail est l'utilisation de la poudre de liège comme charge dans la matrice PVC ; notre objectif est d'étudier l'effet du taux de cette charge, de vérifier et de montrer l'efficacité de ce traitement en termes de compatibilisation des composants charge/matrice. Le critère de réussite de cette approche sera basé sur la caractérisation des performances mécaniques et thermiques des composites élaborés, ainsi que leur conservation après vieillissement thermique.

Avant de présenter les principaux résultats, nous donnons au chapitre 3, une description détaillée des différents matériels et méthodes utilisés.

Chapitre III

*Techniques d'analyses et
méthodes expérimentales*

III.1. Introduction

Cette partie est consacré aux moyens expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce travail et présentera les différents matériaux qui ont servi à l'élaboration des composites, à savoir, la charge (poudre de liège), la matrice utilisée (PVC), ainsi que les caractéristiques de chacune d'elles ; le procédé utilisé pour la préparation des composites et les différentes techniques de caractérisations de ces derniers.

III.2. Présentation des matières premières

III.2.1. Poudre de liège

La charge utilisée dans cette étude est la poudre du liège (figure III.1) considérée comme déchet industriel récupéré de l'entreprise de liège – Bejaïa

Cette poudre a subi un tamisage manuel afin d'éliminer les grosses particules, les dimensions de la poudre sont de l'ordre de 31 μ m.



Figure III.1 : Poudre de liège

III.2.2. Polychlorure de vinyle (PVC)

La matrice sera à base de PVC de type SE-1200, procuré au niveau de l'entreprise CABEL Algérie.

Tableau III.1: Propriétés du polychlorure de vinyle de type SE-1200 :

Propriétés	Caractéristiques	Valeurs	Normes
Aspect	Poudre blanche	-	-
Propriétés physiques	Masse volumique (kg/m ³)	500 - 680	ISO 60
	Indice de viscosité (ml/g)	75 - 150	ISO 174
	Porosité (cm ³ /g)	8 à 40	-
	Teneur en volatil (%)	0.50	ASTM D 3030

III.2.2.1. Caractéristiques des additifs utilisés

Les résines PVC nécessitent, pour leur mise en œuvre, l'adjonction d'adjuvants spécifiques. Ceux-ci sont classés en différentes familles :

a) Plastifiant

Le plastifiant utilisé pour l'élaboration des différentes formulations des composites est le di-2-éthylhexylphtalate appelé couramment le dioctylphtalate (DOP). Les différentes caractéristiques du DOP sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Propriétés du di-2-éthylhexylphtalate- (DOP) :

Caractéristiques	Méthodes	Spécifications	Unités
Aspect	-	Liquide huileux, limpide	-
Densité à 20°C	ASTM D 1298-90	0.982-0.986	-
Viscosité à 20°C	ASTM D 445-88	75-85	CPs
Point d'inflammabilité	ASTM D 93-90	> 190	°C
Teneur en eau	ASTM E 203-92	≤ 0.1	%

b) Stabilisant thermique (Ca/Zn)

Le REAPAK B-CV/3037 est un stabilisant à haute performance Ca/Zn en poudre ; il est utilisé dans la production en PVC, soit pour isolation primaire que pour gaines. Ce produit est aussi utilisé convenablement pour une vaste gamme d'application. Les différentes caractéristiques du stabilisant Ca/Zn sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Propriétés de REAPAK B-CV/3037 (Ca/Zn) :

Propriétés	Caractéristiques	Valeurs	Normes
Aspect	Poudre blanche	-	-
Propriété physique	densité	0.37	APF00500

c) **Lubrifiant (acide stéarique)**

Les principales caractéristiques sont données dans le tableau suivant ;

Tableau III.4 : Caractéristiques de l'acide stéarique utilisé :

Caractéristiques	Spécification	Unités
Nom commercial	EDENOR STB	-
Poids spécifique	0.84-0.85	-
Indice d'acide	207-210	-

d) **Anhydride maléique**

Tableau III.5 : Caractéristiques de l'anhydride maléique.

Formule chimique	Masse moléculaire	Point de fusion	Pureté
$C_{14}H_{2}O_3$	98.06 g/mol	52-54°C	99.5%

e) **Peroxyde de benzoyle**

Tableau III.6 : Caractéristiques du Peroxyde de benzoyle.

Formule chimique	Masse moléculaire	Point de fusion	Absorption d'eau
$C_4H_{10}O_4$	122 g/mol	103-105°C	25%

f) **Xylène**

Tableau III.7 : Caractéristiques de Xylène.

Formule chimique	Masse moléculaire	Densité	Température d'ébullition
C_8H_{10}	106.7 g/mol	0.865	139-141°C

III.3. Caractérisation de la poudre de liège

III.3.1. Détermination de la densité

La densité de la poudre est mesurée par la méthode du cylindre gradué, selon la norme ASTM D 1895 [106].

III.3.2. Détermination du taux en eau libre

C'est la quantité d'eau que perd un échantillon de la poudre de liège de 5 g, après étuvage à 105 °C jusqu'à obtention d'une masse constante [38].

$$T_{EL} = \frac{m_h - m_f}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

Avec m_h est la masse initiale de la prise d'essai (5 grammes) et m_f la masse constante après étuvage.

III.3.3. Extraction des principaux constituants : Extractibles, subérine, tanin et lignine ainsi le taux de la matière minérale :

La méthode d'extraction est basée sur une approche conventionnelle bien définie dans la littérature [107]. Le protocole utilisé est le suivant :

1ère étape : extraction aux solvants pour préparer un liège sans extractibles

Les extractibles sont éliminés avec des solvants dont la polarité augmente. L'extraction est réalisée avec un appareil à extraction de Soxhlet. On pèse 2g de la poudre de liège dans une cartouche en cellulose et on le met dans le Soxhlet.

On remplit un ballon avec 2 volumes de toluène et un volume d'éthanol

On lance l'opération d'extraction comme est illustré sur la figure III.2.

L'expérience dure 4 à 5h, Après, on retire l'échantillon et on le sèche à l'air libre puis à l'étuve à 105°C durant 12h. Enfin, l'échantillon analysé est récupéré puis pesé.



Figure III.2 : Dosage des extractibles

Le taux d'extractibles est calculé par la relation suivante :

$$\text{Extractibles (\%)} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (5)$$

Avec :

m_0 : masse de liège initiale

m_1 : masse de liège finale.

2ème étape : méthanolyse pour extraire la subérine par dépolymérisation

Cela permet de cliver les liaisons ester pour obtenir des acides gras et du glycérol. Pour ce faire, une solution à 3% de NaOH dans 250 ml de méthanol sec a été préparée. Cette solution a été mise en contact avec 1,5 g de liège et chauffée à reflux pendant 3 h. La solution a été filtrée. Puis, de nouveau, le résidu a été porté à reflux avec 100 ml de méthanol pendant 15 min. Le résidu de liège a ensuite été filtré, lavé au méthanol, séché puis pesé. A ce stade, le liège est désubérinisé.

$$T_s (\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (6)$$

Avec :

T_s : Taux de subérine

m_0 : masse de liège initiale, m_1 : masse de liège désubérinisée.

3ème étape : l'hydrolyse acide pour extraire la lignine

Une masse de 350 mg d'échantillon de liège désubérinisé est hydrolysé avec 3 ml d'acide sulfurique à 70 %, à 30°C, pendant 60 min. La solution est ensuite diluée dans 56 ml d'eau et on chauffe le tout à 121°C, 60 min. Le résidu est lavé à l'eau chaude, séché puis pesé.

$$T_{lignine} (\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (7)$$

Avec :

m_0 : masse de liège initiale

m_1 : masse de liège finale.

III.3.4. Le taux de matière minérale (TMM)

La matière minérale existante dans la poudre de liège est obtenue par incinération d'une quantité (m_0) de cette dernière dans un four à 600°C pendant 4 heures. La masse du résidu obtenu (cendre) (m_1) représente la teneur de la matière minérale [108].

Le taux de la matière minérale (TMM) est exprimé par la relation suivante :

$$\text{TMM} (\%) = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (8)$$

III.4. Synthèse de PVC-g-AM

Le protocole expérimental utilisé pour la synthèse de PVC-g-AM est le suivant :

La réaction de greffage est effectuée dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant, le mélange réactionnel est constitué de 10 g de polychlorure de vinyle et 150 ml de xylène. Le mélange est porté à reflux sous agitation constante et sous atmosphère d'azote à une température 140°C jusqu'à la dissolution totale. Puis, 2g de l'anhydride maléique et 0.02g de peroxyde de benzoyle sont ajoutés et on poursuit la réaction pendant 1h.

A la fin de la réaction, on ajoute de l'eau distillée jusqu'à précipitation, puis, le mélange est filtré, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et filtré sous vide. Le produit obtenu est séché dans une étuve à 50°C pendant 24 heures [109].

III.5. Préparation des composites PVC/poudre de liège

La charge est la poudre de liège,

La mise en œuvre du PVC résulte d'opérations thermomécaniques de natures très diverses : extrusion, calandrage, injection, etc.

Ceci signifie que la chaleur doit être fournie au polymère afin de lui conférer une fluidité à chaud, suffisante pour qu'à la suite d'un effort mécanique approprié, une masse pâteuse prenne la forme désirée.

La méthode de mise en forme utilisée est le calandrage,

L'application principale visée est la fabrication de plaques pour le bâtiment en utilisation intérieure.

Le schéma III.1 présente de façon schématique le procédé général de fabrication des composites PVC/poudre de liège.

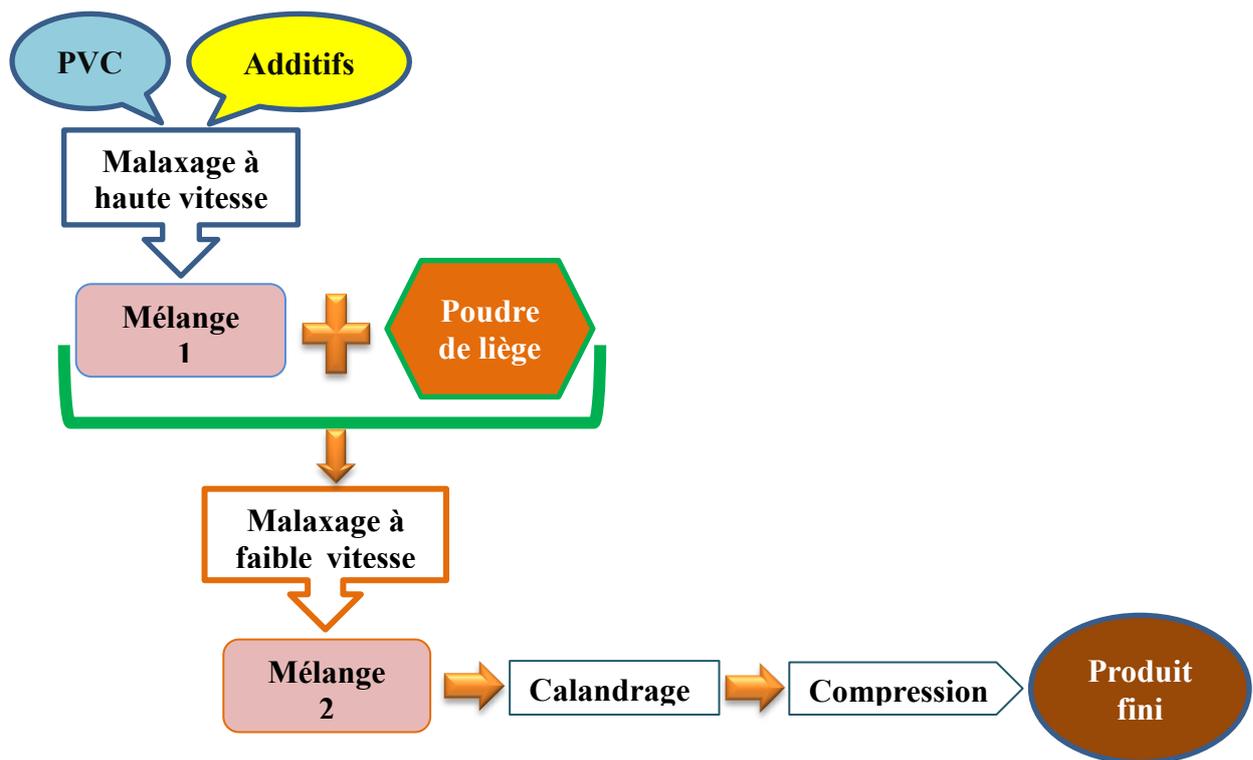


Schéma III.1 : Description des différentes étapes pour l'élaboration des composites.

III.5.1. Malaxeur

Le malaxage est effectué dans malaxeur de marque Dry-Blend où la résine de polychlorure de vinyle, l'acide stéarique et le stabilisant (Ca/Zn) sont introduits dans la marmite de turbo mélangeur. La température de mélangeage augmente par friction, on ajoute alors le plastifiant

et on continue de mélanger sans dépasser la température de 80°C. Pour éviter la prégélification, on refroidit le mélange jusqu'à 40°C. Le compound obtenu, appelé mélange à sec, est utilisé pour la préparation des différentes formulations.



Figure III.3 : Turbo mélangeur

La composition du compound 1 est rapportée dans le tableau III.8

Tableau III.8 : Composition du compound.

Constituants	Masse (g)
La résine (PVC)	100
Plastifiant	30
Stabilisant	5
Lubrifiant	0,5

Le compound 2 est constitué des mêmes composants que ceux du compound 1 en lui rajoutant plus de poudre de liège

III.5.2. Calandrage

Les mélanges PVC/poudre de liège ont été préparés dans une calandreuse de marque LECUYER de type A80. La température des deux cylindres est maintenue à 140°C. On incorpore le compound 2 pour le ramollir la durée de 5 min. on obtient une masse pâteuse qui va être utilisées dans le moulage par compression, pour la préparation des plaques.



Figure III.4 : Préparation des films par calandrage.

III.5.3. Compression

Les formulations obtenues par calandrage sont introduites entre les plateaux d'une presse de marque FONTJINE de model TP400, sous une pression de 300KN et à une température de 170°C, pendant 5mn. Les plaques ainsi obtenues avec des dimensions de 300x300x 2 mm sont refroidies à température ambiante.



Figure III.5 : Presse utilisée pour la préparation des plaques

Les proportions de chaque constituant dans les formulations, sont reportées dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Composition des formulations des mélanges de PVC/poudre de liège sans traitement et PVC/poudre de liège avec traitement

Composants N° Formulation	Résine PVC (%)	Poudre de liège (%)	PVC-g-AM (%)
F ₁	100	-	-
F ₂	90	10	-
F ₃	80	20	-
F ₄	70	30	-
F ₅	60	40	-
F ₆	50	50	-
F ₇	68	30	2
F ₈	58	40	2
F ₉	48	50	2
F ₁₀	66	30	4
F ₁₁	56	40	4
F ₁₂	46	50	4

III.6. Méthode de caractérisation des composites

III.6.1. Titrage chimique

Le titrage chimique utilisé dans notre étude est tiré de celui décrit par [110] pour déterminer le taux de greffage de l'anhydride maléique sur le polymère.

Il consiste à peser 1g de polychlorure de vinyle modifié, porté à reflux dans 100 ml de xylène et sous agitation, jusqu'à la dissolution totale ; la solution chaude est titrée par une solution d'hydroxyde de potassium alcoolique 0.05N, en utilisant la phénolphaléique comme indicateur.

Le taux de greffage TG (%) est évalué selon la formule suivante :

$$TG(\%) = \frac{V_{KOH} \times N_{KOH} \times M_{AM}}{2P} \quad (9)$$

Avec

V_{KOH} : volume de KOH

N_{KOH} : normalité de KOH

M_{AM} : masse moléculaire de l'anhydride maléique

P : prise d'essai

III.6.2. La spectroscopie IRTF

Afin d'identifier les groupements caractéristiques existant dans les composites étudiés, on a utilisé la technique de l'IR qui est un outil simple et rapide. Elle est basée sur le principe de détection de modes de vibration caractéristiques des fonctions chimiques et des groupements [111].

Dans cette étude, les spectres IR des différents échantillons ont été enregistrés en mode absorbance, à l'aide d'un spectrophotomètre à transformées de Fourier de modèle FTIR - 4800. Cet appareil est piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel SHIMADZU CORPORATION

Un balayage des nombres d'ondes de 4000 à 400 cm^{-1} a été effectué avec une résolution spectrale de (2 et 40) cm^{-1} enregistrements pour chaque spectre.

III.6.3. Détermination de la densité

La densité est déterminée selon la norme MTD DSM [109] en utilisant un appareil du nom densimètre modèle DSM (figure III.6) selon le mode opératoire suivant :

- Amener l'échelle graduée à sa position extrême droite à l'aide du bouton 1.
- Dégager le bûcher en faisant pivoter le plateau.
- Suspendre l'éprouvette et amener l'aiguille entre les repères A et B à l'aide de bouton 2 en tenant la tige 3.
- Amener le repère A de l'échelle graduée en coïncidant avec l'aiguille.
- Tremper éventuellement l'éprouvette dans le bûcher au 3/4 plein d'eau distillé à 20°C et amener la pointe repère en contact avec l'eau à l'aide du bouton 4 puis lire la valeur de la densité.



Figure III.6 : Densimètre.

III.6.4. Taux d'absorption d'eau

Les polymères, en fonction de leur nature, peuvent plus ou moins absorber l'eau de leur environnement. Cette eau peut diffuser dans un polymère et y provoquer un gonflement qui interagit avec les contraintes appliquées à celui-ci [112] Ce test consiste à évaluer la quantité d'eau que l'échantillon peut absorber selon la norme NF T 51-166 [113].

On immerge des éprouvettes (20x10x4 mm) dans l'eau potable à 20°C pendant 24h, Avant l'immersion, les éprouvettes ont été étuvées pendant 12h à 70°C ensuite refroidies dans un dessiccateur, puis pesés (m_i).

La durée de ce test est un mois, chaque 24h, on retire les éprouvettes et avant la pesée (m_f), l'eau superficielle en excès, est éliminée en essuyant l'échantillon avec du papier absorbant. Le taux d'absorption d'eau est déterminé par la relation suivante :

$$TH = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (10)$$



Figure III.7 : Test d'absorption d'eau.

III.6.5. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique a pour but d'évaluer la variation de masse, la stabilité thermique, et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de la température.

Pour nos analyses, on a utilisé un appareil de type STA NETZSCH (Simultaneous Thermal Analysis) 409, piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 10 à 20 mg est introduite dans un creuset en Aluminium. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermo-balance sous atmosphère inerte, dans un intervalle de température de 25°C à 600°C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10°C/min. cette technique fait partie de la norme NF-EN31357-2 [114].



Figure III.8 : Appareille DSC.

III.6.6. Mesure de la conductivité thermique par la méthode fil chaud

Une meilleure connaissance des caractéristiques thermo – physiques des matériaux mis en œuvre dans la construction, permettra une approche plus précise des échanges d'énergie qui s'établissent entre une ambiance extérieure naturelle et une ambiance intérieure contrôlée. La conductivité, la résistance thermique et la chaleur massique sont les propriétés thermo-physiques les plus importantes à prendre en compte pour le choix d'un matériau d'isolation thermique. Il est important de rappeler ici que la conductivité thermique intervient en régime permanent et que, dans la plupart des cas, c'est la grandeur que l'on mesure, les deux autres s'obtenant par déduction.



Figure III.9 : CT-mètre.

III.6.7. Caractérisation mécanique

III.6.7.1. Essai de traction

L'essai de traction est la méthode la plus simple pour évaluer la résistance mécanique d'un matériau solide ; cet essai consiste à soumettre un échantillon à une déformation unidirectionnelle de vitesse constante ; on enregistre alors la charge en fonction de la déformation.

Lorsque la rupture de l'échantillon intervient dans le domaine élastique après une faible déformation, mais à une charge élevée, on dit qu'il est fragile. Par contre, si la rupture est précédée par une déformation plastique qui est intervenue à partir d'un certain seuil de déformation, on qualifie le matériau de ductile.

Les éprouvettes ont été réalisées en forme d'haltère conformément à la norme ASTM D 638 types : V [115].

L'essai de traction a été effectué sur une machine universelle de type Zwick/Roell. Elle est pilotée par ordinateur à travers le logiciel test expert 12.0. Les éprouvettes subissent un étirement sous une vitesse constante (5 mm/mn) (figure III.10). Le dépouillement des résultats nous permet d'obtenir : le module d'Young, la contrainte à rupture et l'allongement à la rupture.



Figure III.10 : Essai de traction effectué sur la ZWICK 10KN.

III.6.7.2. Dispositif d'essai Bing

La mesure du module d'élasticité est effectuée à l'aide de la méthode vibratoire appelée Bing (Beam Identification by Non destructive Grading). Cette technique qui a été réalisée au niveau de CIRAD, permet de déterminer les caractéristiques physico-mécaniques des poutres, par simple excitation vibratoire. En effet, l'éprouvette à tester est placée sur deux supports élastiques de faible rigidité. Ensuite, un choc mécanique est réalisé à l'une des extrémités de l'éprouvette. Celle-ci se met à vibrer dans tous ses modes naturels de vibration (Schéma III.2). Un microphone récupère alors l'information acoustique et la transforme en signal électrique. Ce signal est tout d'abord amplifié puis filtré par un filtre passe bas éliminant les bruits parasites. À partir des dimensions géométriques, de la masse à une humidité d'environ 12 %, des premiers modes de vibration de l'éprouvette et à l'aide de la théorie de Timoshenko sur les poutres flottantes, le module d'élasticité peut être estimé. Les dimensions des éprouvettes sont $(2 \times 20 \times 360) \text{ mm}^3$ [116].

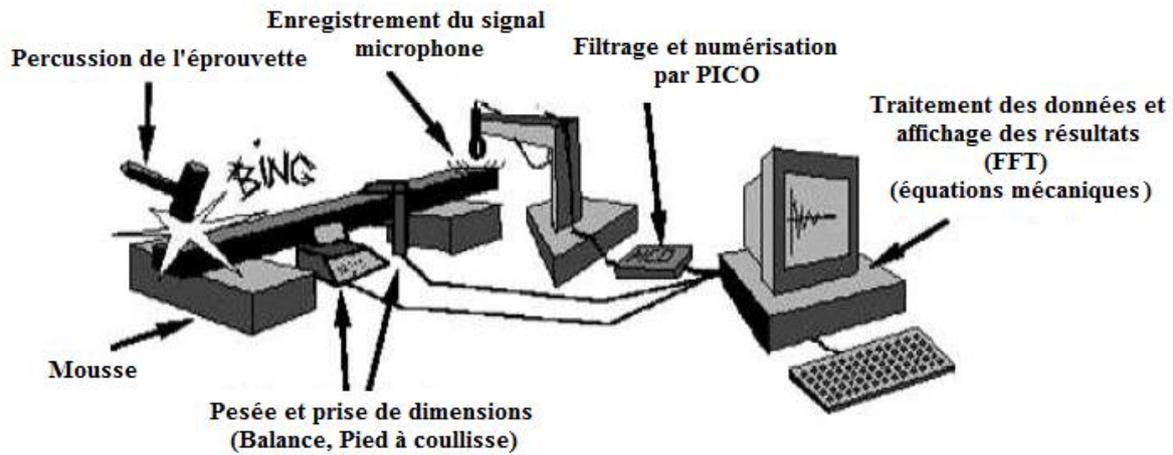


Schéma III.2 : Dispositif Bing [116].

III.6.7.3. Test de dureté Shore D

Cette méthode qui est un essai essentiellement conçu dans un but de contrôle (NF T 51-109, ISO 868) [117], consiste à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncer un pénétrateur de forme définie dans le matériau à analyser. La mesure sur cadran se fait entre 100 et 0 (100 dureté maximale ou pénétration nulle, 0 pénétration maximale).

Pour notre cas (composite), l'essai a été effectué à l'aide d'un duromètre de type Shore D, constitué essentiellement d'un pied presseur, pénétrateur, et d'un cadran (figure III.11), permettant de lire l'enfoncement du pénétrateur au bout de 15 secondes.



Figure III.11 : Duromètre shore D.

III.6.7.4. L'essai de choc Charpy

La résistance au choc est mesurée à l'aide d'un mouton pendule, genre Charpy, un échantillon à tester dont les dimensions sont bien définies, est frappé par un mouton de masse et de forme définie tombant verticalement d'une hauteur connue ; après rupture de l'éprouvette, le mouton, en poursuivant sa course, remonte d'une certaine hauteur, toujours inférieure à la hauteur de départ.

L'énergie fournie et l'énergie restante sont calculables : elles sont proportionnelles aux hauteurs de départ et de remontée, la différence entre ces deux énergies représente le travail de rupture.

L'essai de choc Charpy a été réalisé sur des éprouvettes non entaillées suivant la norme ASTM D 4812-99 [118] : nous avons utilisé une machine de type Zwick Roell., avec un mouton pendule à chute libre de 7,5J. (Figure III.12). L'énergie de rupture est calculée selon la formule suivante :

$$R = \frac{E}{S} \quad (11)$$

Avec

R : Résilience (J/mm²)

E : Energie de rupture (J)

S : Surface de l'éprouvette (mm²)



Figure III.12 : Appareil Choc Charpy.

III.6.8. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Afin d'analyser la répartition de la charge dans la résine, nous avons observé la structure des composites PVC/poudre de liège à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

Le microscope utilisé au laboratoire de l'UMMTO est de marque Philips XL30 FEG dont l'interface est pilotée par le logiciel Inca Oxford Instruments.

III.6.9. Analyse au DRX

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la composition minéralogique d'un échantillon. En effet, cette méthode n'est applicable qu'à des milieux cristallins.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type X'Pert en utilisant la raie $K\alpha_1$ de cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 5° à 90° (2θ) avec un pas de $0,1^\circ$.



Figure III.13 : Appareil DRX

III.6.10. Colorimètre

L'aspect de surface (couleur, rugosité) représente un point important pour mesurer la détérioration d'un matériau. L'esthétique doit pouvoir être garantie dans le temps, tout comme les propriétés mécaniques. La couleur du matériau est définie, par un spectrophotomètre de modèle MINOLTA 2500d, par trois paramètres : L^* , a^* et b^* correspondant respectivement à la luminance (caractère plus ou moins clair de la couleur). Ces paramètres ont été mesurés par un spectromètre en surface du matériau au cours du vieillissement thermique. On définit ainsi les variations de ces trois paramètres : ΔL^* , Δa^* , Δb^* , comme étant la différence entre la valeur à un temps donné et la valeur initiale de L^* , a^* et b^* respectivement. On exprime la variation totale de couleur par ΔE^* défini comme suit :

$$\Delta E^* = (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \quad (12)$$



Figure III.14 : spectrophotomètre de modèle MINOLTA 2500d

Chapitre IV

Résultats et discussions

Comme tous les matériaux utilisés dans le milieu industriel, les matériaux composites doivent être caractérisés et contrôlés afin de répondre aux règles de qualité et de sécurité souhaitées. Leur utilisation intense dans des applications industrielles suscite grand intérêt à connaître leurs propriétés mécaniques et physiques.

IV.1. Caractérisation de la poudre de liège

IV.1.1. Analyse granulométrique

Cette analyse est réalisée au niveau de l'UR-MPE sur l'appareil de type MASTERSIZER 2000.

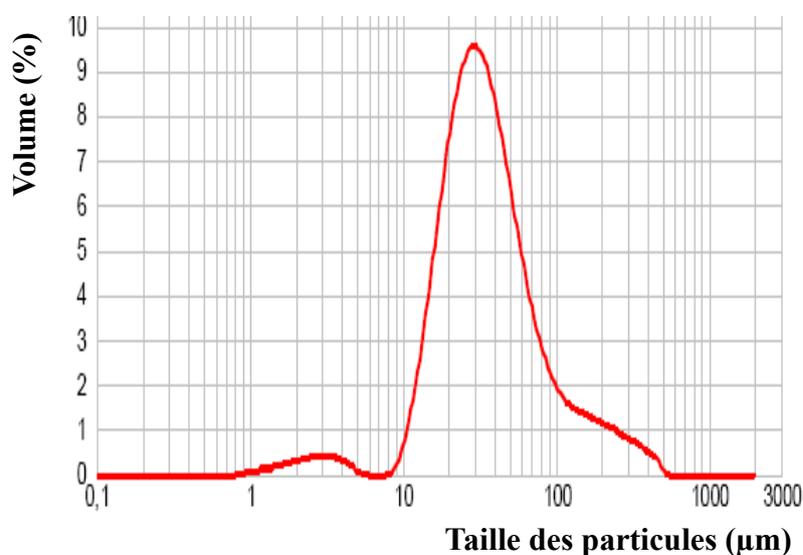


Figure IV.1 : Analyse granulométrique à laser

La poudre de liège présente une taille moyenne de l'ordre de 52.61 µm comme montre l'analyse granulométrique à laser, (figure IV.1).

IV.1.2. Composition chimique de la poudre de liège

Tableau IV.1 : Pourcentage massique des différents constituants de la poudre de liège :

Composants	Proportion (%)
Subérine	44.83
Lignine	21.04
Polysaccharides (cellulose et hémicellulose)	10.89
Extractibles	09.90
Cendres	6.02
Tannins	08.10

IV.1.3. Propriétés physiques de la poudre de liège

Tableau IV.2 : Propriétés physiques de la poudre de liège

Echantillon	Taux d'absorption d'eau	Masse volumique
Poudre de liège	4,8 %	0.631 g/cm ³

IV.1.4. Analyse par IR

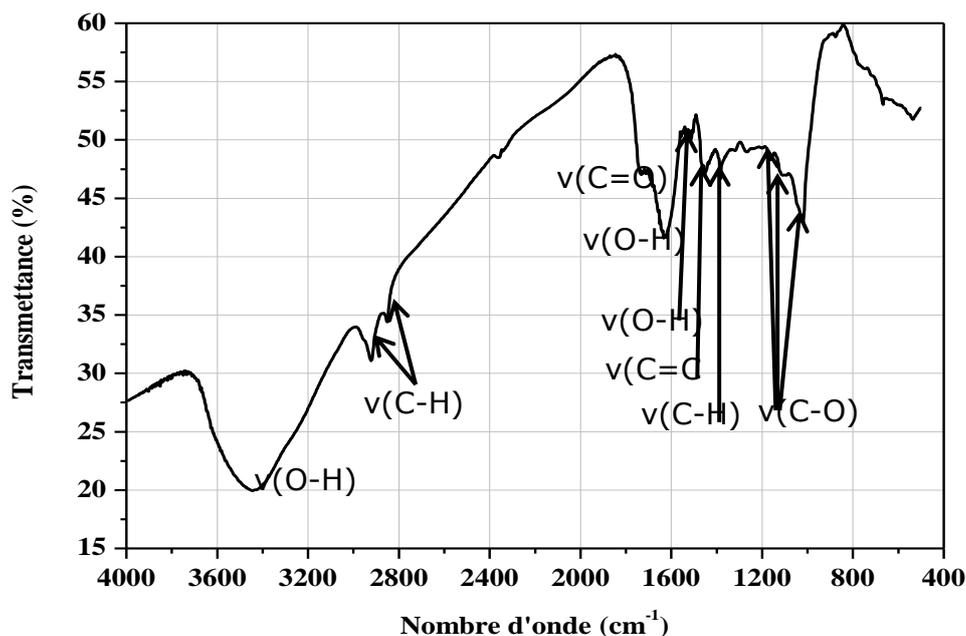


Figure IV.2 : Spectre infrarouge de la poudre de liège

A partir des données rapportées par (Neto C.P. et al) [119], les différentes bandes d'absorption infrarouge enregistrées ont été assignées. Ainsi, à 1749 cm⁻¹, on observe en particulier les bandes d'élongation C=O des groupements esters de la subérine principalement, à 2919 et 2854 cm⁻¹ les bandes d'élongation C-H des groupements aliphatiques, à 1635 cm⁻¹ des bandes d'élongation C=C. Les bandes de déformation C-O, identifiées à 1101 et 1036 cm⁻¹, correspondent aux polysaccharides du liège. La large bande des vibrations des groupements hydroxyles (O-H), aux environs de 3425 cm⁻¹, provient de l'eau mais aussi des groupements hydroxyles des polysaccharides. La bande de vibration (OH) à 1640 cm⁻¹ représente l'eau présente dans le matériau. La région aromatique (1600-1500 cm⁻¹) correspond à la lignine, la subérine et d'autres composés mineurs tels que les tannins et les extractibles du liège. Les groupements esters de la subérine contribuent également à l'absorbance à 1263 et 1164 cm⁻¹.

En plus de la subérine, les groupements méthoxy de la lignine, ainsi que la cellulose et l'hémicellulose contribuent aussi à l'absorption dans cette région du spectre.

IV.1.5. Analyse thermogravimétrique (ATD/DTG)

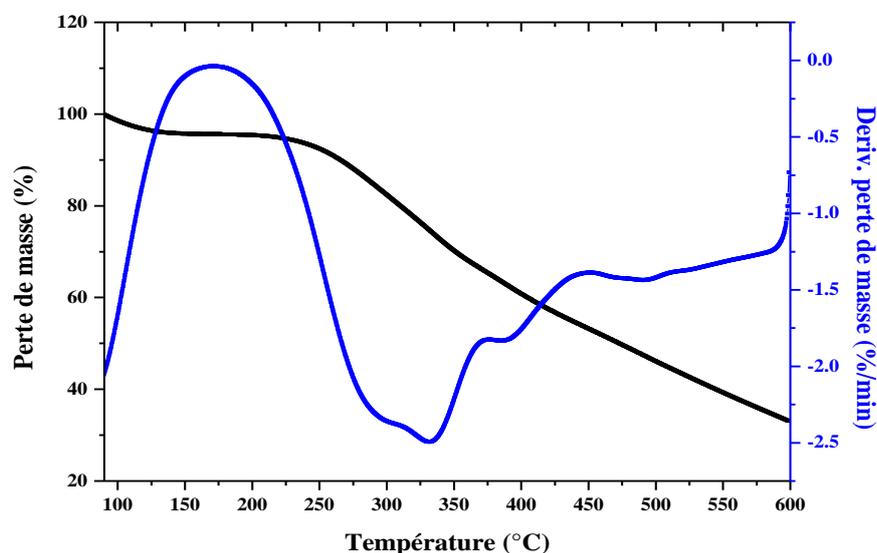


Figure IV.3 : Thermogrammes (a) TG et (b) DTG de la poudre de liège.

Tableau IV.3 : Principaux paramètres thermiques de la poudre de liège

Echantillons	ATG		DTG	
	Td (°C)	TR (%)	T(°C) et V(°C/min) de la 1ère perte de masse	T(°C) et V(°C/min) de la 2ème perte de masse
Poudre de liège	240	28.45	T= 270.30, V= 2.50	-

Td : Température de début de dégradation
V : Vitesse de dégradation
T : Température de dégradation
TR : Taux de résidu

La poudre de liège a montré une région initiale de la perte de masse dans l'intervalle de température (50 – 100) °C, cette dernière correspond à l'élimination de l'eau qui est d'environ 3,4%.

Néanmoins, comme il est décrit dans la littérature, à 100°C, l'humidité présente dans le liège n'est pas totalement éliminée [120]. En considérant les données présentées sur le Tableau IV.3, la vitesse de dégradation de la poudre de liège est trop faible 2.50 %/min et sa dégradation thermique commence à 240°C. Ce résultat suggère que la poudre de liège peut être combinée avec des polymères ayant des températures de fusion inférieures à cette valeur

telle que le PVC. Cependant, d'autres effets, doivent être pris en considération tels que le changement du couleur de liège, provoqué par la température et le temps de traitement. En outre, les résultats de la figure IV.3, montrent que l'incorporation de la poudre de liège dans le PVC, donne une meilleure stabilité thermique au polymère.

IV.2. Caractérisation de la matrice PVC

IV.2.1. Analyse granulométrique

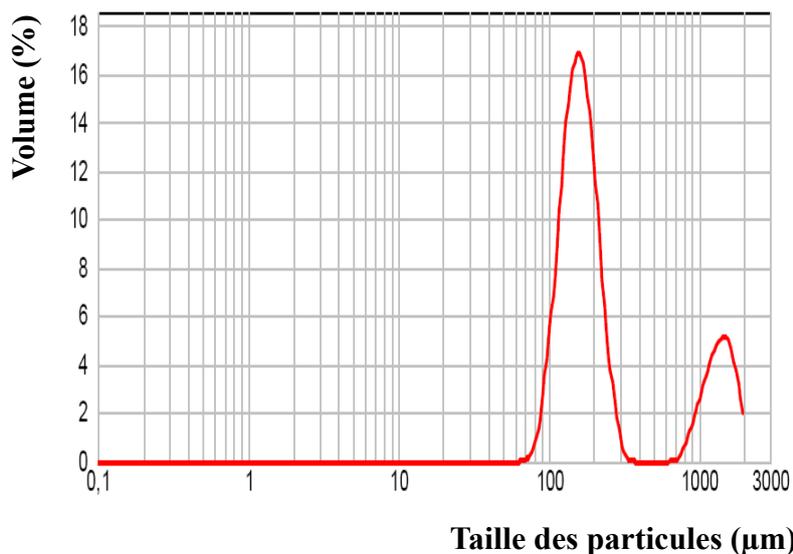


Figure IV.4 : Analyse granulométrique à laser

Le polychlorure de vinyle présente une taille moyenne de l'ordre de 561.40 µm comme montre l'analyse granulométrique à laser, (figure IV.4).

IV.3. Caractérisation de l'agent de couplage synthétisé

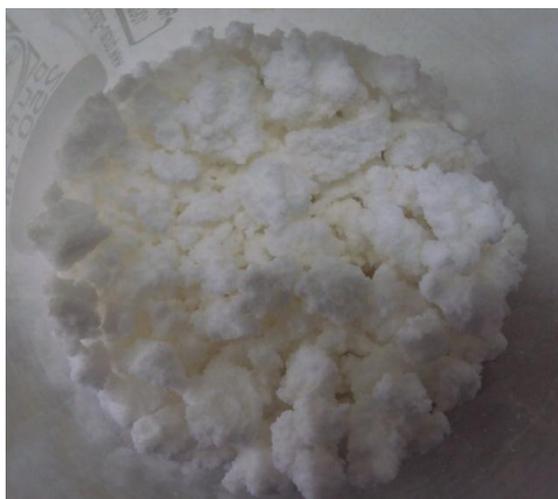


Figure IV.5 : L'agent de couplage PVC-g-AM synthétisé

IV.3.1. Titration chimique

Pour évaluer le taux de greffage de l'Anhydride maléique sur le polychlorure de vinyle, nous avons fait un titrage comme il est décrit au chapitre III. D'après les résultats de cette analyse, nous avons estimé le taux de greffage de l'AM sur les chaînes macromoléculaires de PVC, à 2.9%, un taux légèrement supérieur à celui de PE-g-AM et PP-g-AM commercialisés utilisés dans la littérature, qui se situe dans des intervalles [0,5-0,7] et [0,5-1,2] respectivement [121].

IV.3.2. Caractérisation par IR

La réaction de greffage de l'anhydride maléique sur les chaînes macromoléculaires de PVC a été suivie par IRTF. La figure IV.6 montre le spectre IRTF du PVC vierge et de l'agent de couplage PVC-g-MA. Les spectres sont focalisés dans la région spectrale entre 4000 et 400 cm^{-1} . [122], le spectre IRTF de l'échantillon PVC vierge enregistre différentes bandes d'absorptions qui caractérisent ce polymère. Nous constatons principalement:

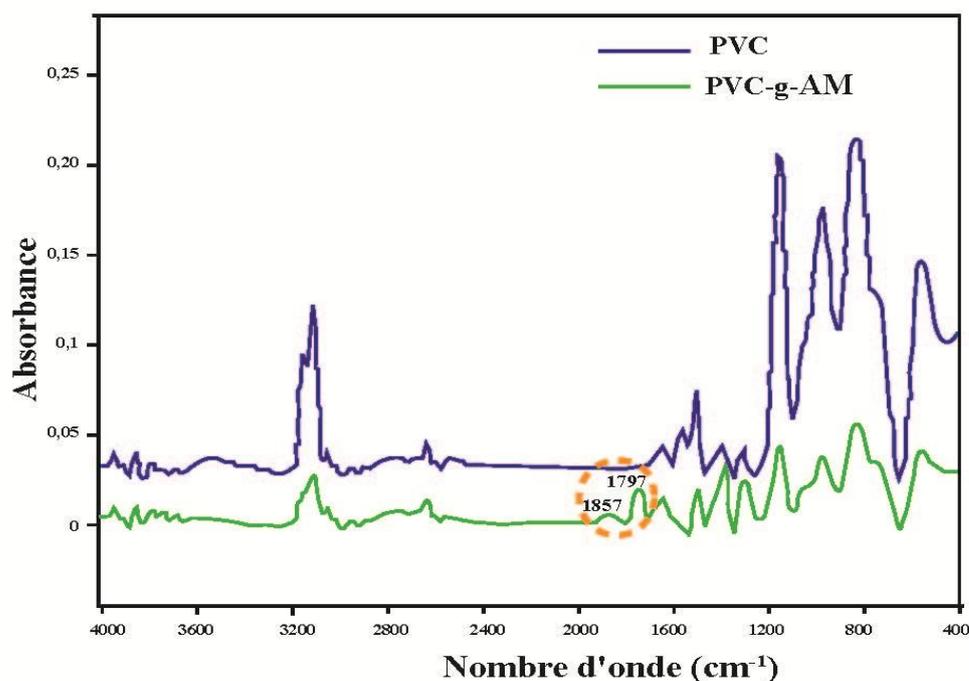


Figure IV.6 : Spectre infrarouge de PVC et PVC-g-AM

Présence de deux bandes d'absorptions à 3473 cm^{-1} et 3408 cm^{-1} traduisant les vibrations d'élongation des liaisons C-H.

Un pic est localisé à 1432 cm^{-1} caractéristique des vibrations de déformation de CH_2 .

La différence entre les spectres du PVC et PVC-g-AM synthétisé est localisée dans la région spectrale 1860-1680 cm^{-1} , où on observe deux bandes d'absorption de faibles intensités

localisées aux environs de 1857 et 1797 cm^{-1} . Ces bandes peuvent être attribuées à l'anhydride maléique greffé ; elles sont dues respectivement à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique des carbonyles C=O ; ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus par réf. [110].

L'absence de l'anhydride maléique qui n'a pas réagi peut être vérifiée par la disparition de la bande caractéristique de la double liaison C=C entre 1600-1500 cm^{-1} , donc l'anhydride maléique greffé est le seul responsable de l'apparition de la bande des carbonyles, ce qui confirme que le greffage de l'AM sur le PVC a eu lieu.

IV.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'effet de la réaction de greffage sur la stabilité thermique a été donné par l'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG). La figure IV.7 montre les résultats de l'analyse thermogravimétrique effectuée sur le PVC vierge et le PVC-g-AM.

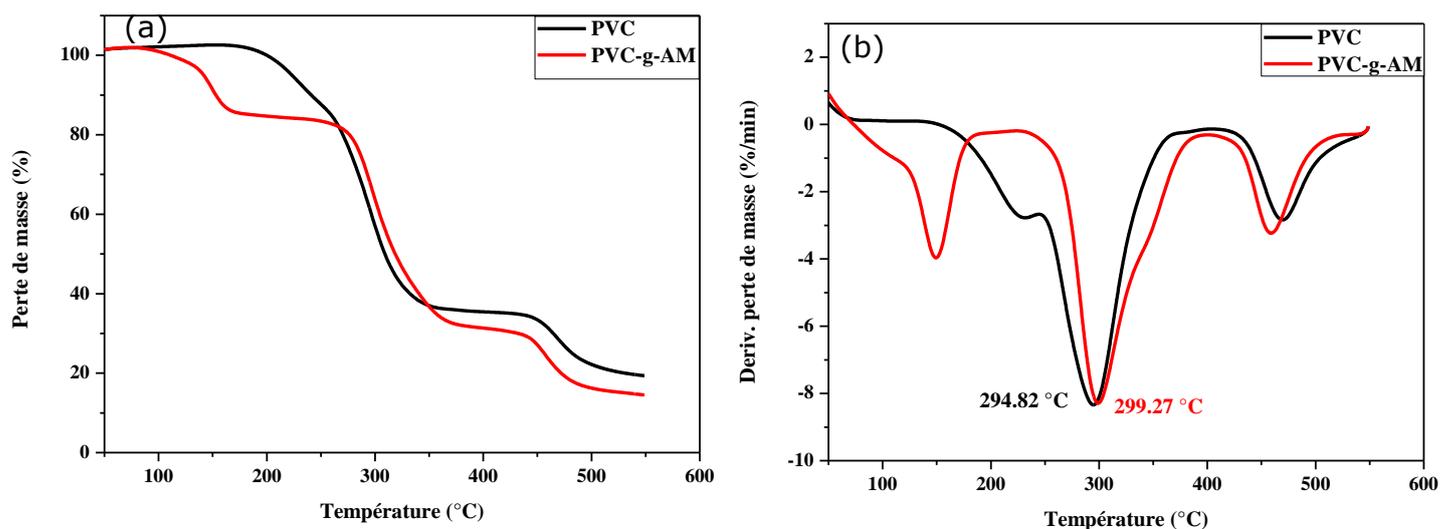


Figure IV.7 : Thermogrammes (a) ATG et (b) DTG de la matrice polychlorure de vinyle et de l'agent de couplage PVC-g-AM.

Le thermogramme ATG du PVC-g-AM révèle une faible perte de masse aux environs de 100°C qui est due à l'évaporation d'eau. Cette quantité d'eau est due à la présence des groupements anhydrides qui sont polaires et par conséquent ils présentent une affinité avec l'eau. Par ailleurs, la présence de l'anhydride maléique induit une augmentation de la température de début de décomposition ; elle passe de 236.80 °C, pour le PVC, à 271.92 °C, pour le PVC-g-AM. Au-delà de ces températures, la dégradation thermique est plus intense, la

perte de masse a été évaluée à 60% pour PVC et 66.92% pour le PVC-g-AM respectivement. De ces résultats nous pouvons conclure que la réaction de greffage de l'AM sur le PVC, engendre un gain de 35.12 °C dans la température de début de décomposition.

D'après Le thermogramme DTG, les vitesses maximales de décomposition pour le PVC vierge et PVC greffé est de 8.34%/mn et 8.29%/mn respectivement. Comme nous remarquons aussi le décalage du pic vers les plus hautes températures pour le PVC-g-AM, signature de la meilleure stabilité thermique.

IV.3.4. Caractérisation par MEB

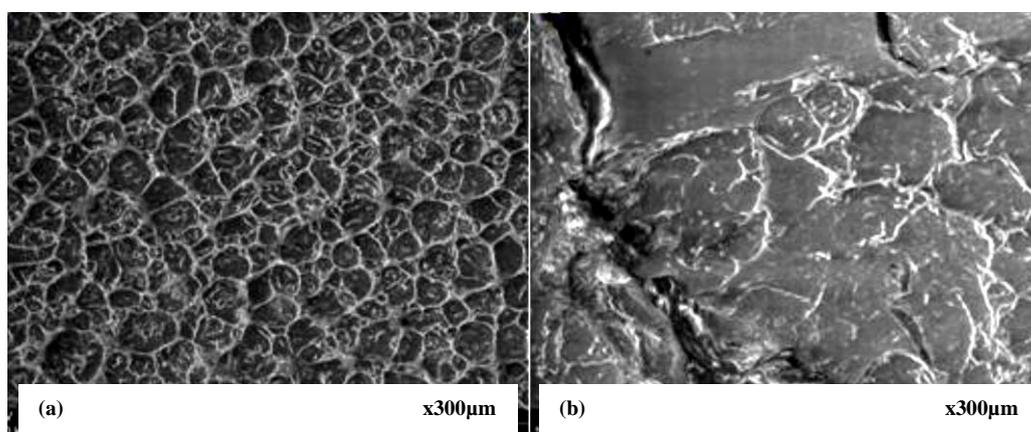


Figure IV.8 : Morphologie de (a) PVC et de (b) PVC-g-AM

Les poudres étaient comprimées sous forme de pastilles avant le visionnement. Comme le montre la figure IV.8(a), le PVC utilisé est une poudre avec une surface qui ressemble à un nid d'abeille. Par ailleurs, la figure IV.8(b) montre que le traitement a changé la morphologie de la surface de la poudre ; elle devient beaucoup plus lisse. [122] ont indiqué que, sous l'effet de greffe, la surface est devenue très plate grâce à la compatibilité entre le PVC et l'AM, mais d'après (Wulin Q.) [123], l'AM ne pourrait pas réagir avec la matrice à l'intérieur des poudres, il a juste réagi sur la surface des poudres.

IV.4. Caractérisations des composites

IV.4.1. Densité

a) Effet de taux de charge

La faible densité du matériau lignocellulosique est l'un des avantages majeurs de son utilisation comme charge dans les composites à base de thermoplastique. La connaissance de la valeur de la densité de la poudre de liège permet de prévoir la masse d'une construction à base de ce matériau. La mesure révèle que la masse volumique de la poudre de liège est de l'ordre de 0.631 g/cm^3 . A cet égard, l'incorporation de la poudre de liège dans le polychlorure de vinyle conduit à l'obtention de composites à faible densité et, plus le pourcentage de la poudre de liège augmente, plus la densité diminue ; cette diminution est estimée à (7.97, 13.04, 18.11, 20.29, 24.64) % pour les composites CPL10, CPL20, CPL30, CPL40 et CPL50 ; ces résultats sont pour une granulométrie « $31\mu\text{m}$ » de poudre de liège.

D'autres études ont été faites par [39] ; une granulométrie supérieure à « $31\mu\text{m}$ » conduit à une diminution très importante de la densité. Par exemple, pour 30% de la charge de poudre de liège, on a une diminution d'environ 50%. En effet, la densité des composites à charges lignocellulosiques est beaucoup inférieure aux systèmes thermoplastiques renforcés par les charges minérales, qui est bénéfique pour de nombreuses applications. La figure IV.9 montre l'évolution de la densité en fonction du taux de la poudre de liège.

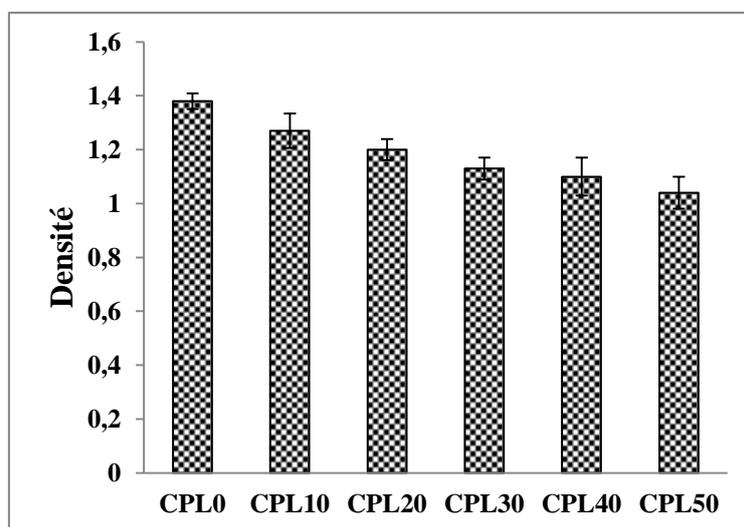


Figure IV.9 : Effet du taux de charge sur la densité des composites PVC/ Poudre de liège

b) Effet de taux de PVC-g-AM

Une augmentation de la densité a été constatée pour les composites à 2% de PVC-g-AM et cette élévation est d'autant plus prononcée pour les composites à 4% de PVC-g-AM ; elle passe de 1.13 à 1.25 pour CPL30, de 1.10 à 1.20 pour CPL40 et, de 1.04 à 1.17 pour CPL50. Ceci est attribué à la substitution des atomes d'hydrogène des hydroxyles par des groupements plus volumineux du PVC-g-AM [124], mais ces valeurs restent toujours inférieures à celle de CPL0 qui est 1.38.

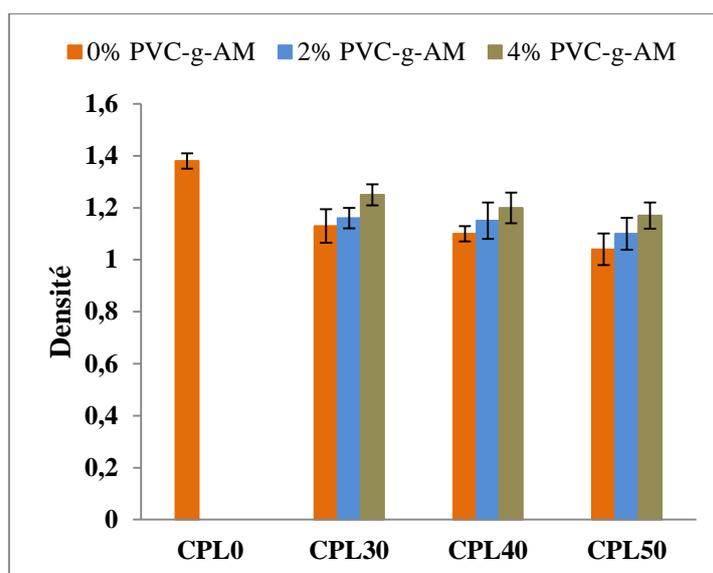


Figure IV.10 : Effet de taux de PVC-g-AM sur la densité des composites CPL30, CPL40 et CPL50.

IV.4.2. Pouvoir d'absorption d'eau

a) Effet du taux de charge

L'évolution du taux d'absorption d'eau des composites PVC/Poudre de liège à différents taux de charge, après un mois d'immersion dans l'eau, est illustrée sur la figure IV.11. On peut voir clairement, sur les courbes, que l'absorption massique d'eau augmente avec le temps d'immersion et le taux de charge incorporée dans la matrice PVC. Ce phénomène est lié à la composition de la charge. Cette dernière renferme, dans sa structure, des groupements hydroxyles OH ; ces derniers forment, avec les molécules d'eau, des liaisons hydrogènes, donc plus la teneur en charge est élevée, plus l'absorption massique d'eau devient importante. Ce résultat est en accord avec les résultats observés par [125] qui ont constaté que le caractère hydrophile des charges végétales est responsable de l'absorption de l'eau. A titre d'exemple, pour les composites CPL10, CPL20, CPL30, CPL40 et CPL50%, le gain en poids est estimé à

(0.64, 1.69, 5.84, 9.89 et 17.35)%, après un mois d'immersion dans l'eau respectivement. Pour le PVC sans charge, on enregistre 0% d'absorption, Ce résultat est attendu, du fait que le Polychlorure de vinyle est apolaire, ce qui lui confère le caractère hydrophobe. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par [126].

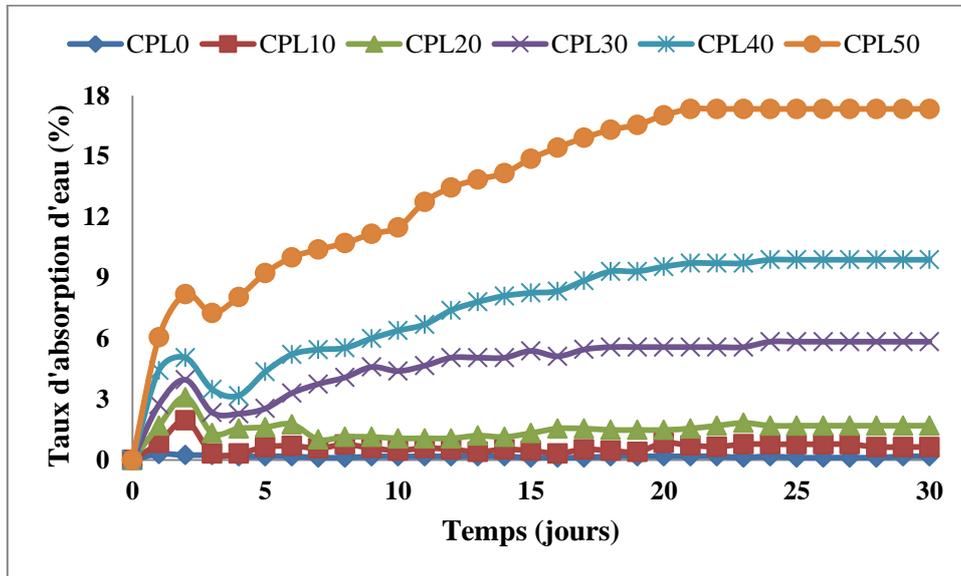


Figure IV.11 : Evolution du taux d'absorption d'eau de CPL0 et des composites PVC/Poudre de liège, en fonction du temps.

b) Effet de taux de PVC-g-AM

Nous avons observé que les composites contenant l'agent de couplage PVC-g-AM, présentent, relativement, un faible taux d'absorption par rapport aux formulations sans agent de couplage, comme est illustré sur les figures IV(12, 13 et 14) ; cette diminution est estimée à (1.87, 4.66 et 5.51)% pour CPL30, CPL40 et CPL50 à 2% de PVC-g-MA et (2.04, 2.64 et 2.29)% pour CPL30, CPL40 et CPL50 à 4% de PVC-g-AM, on observe clairement que cette réduction est plus prononcée avec l'augmentation de taux de PVC-g-AM, D'après [127] ; ceci indique que l'agent compatibilisant améliore la compatibilité entre la fibre et la matrice en établissant des liaisons entre le groupement hydroxyle de la surface de la fibre et le groupement fonctionnel de l'agent de couplage, empêchant la poudre de liège de se lier avec l'eau, limitant ainsi le taux d'absorption.

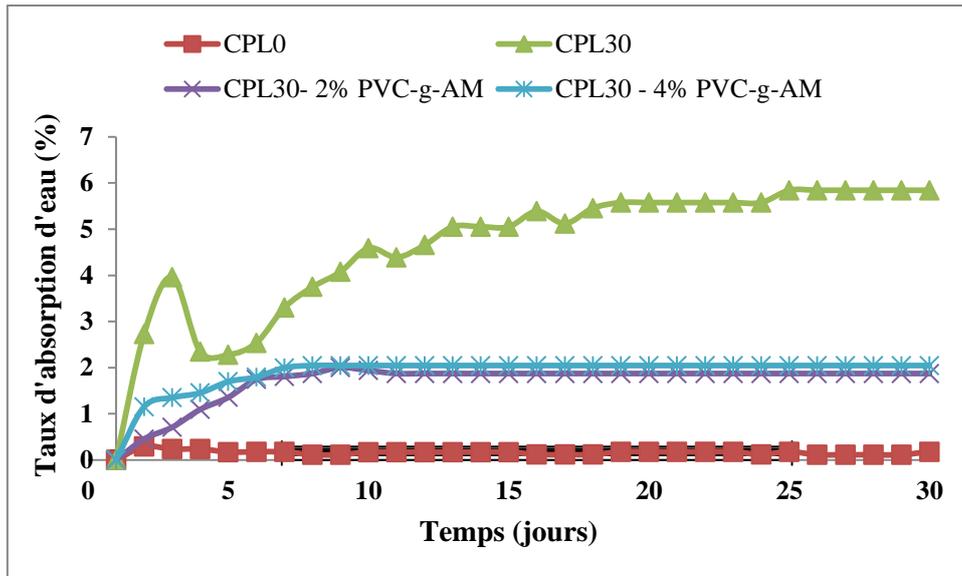


Figure IV.12 : Evolution du taux d’absorption d’eau de CPL30 à 2% et à 4% de PVC-g-AM, en fonction du temps.

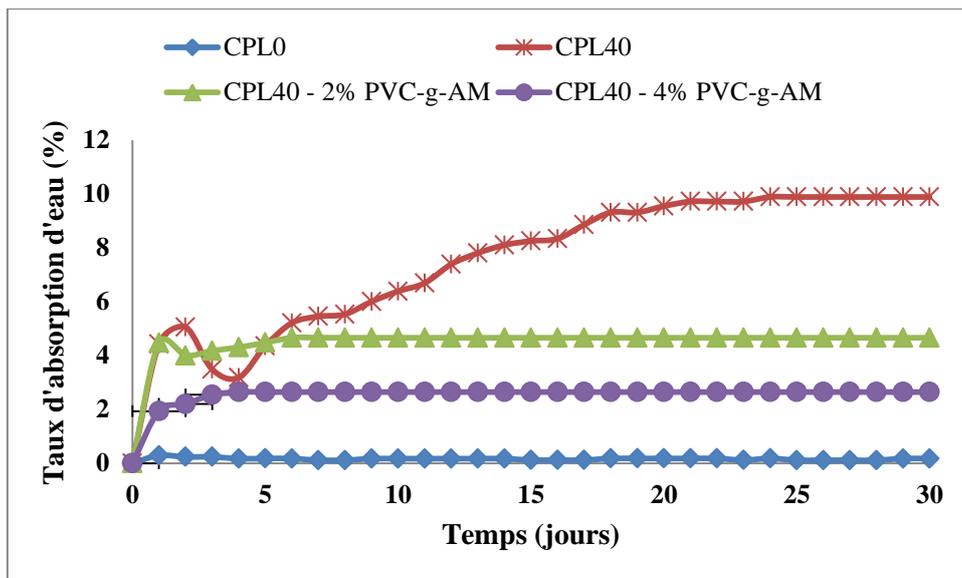


Figure IV.13 : Evolution du taux d’absorption d’eau de CPL40 à 2% et à 4% de PVC-g-AM, en fonction du temps.

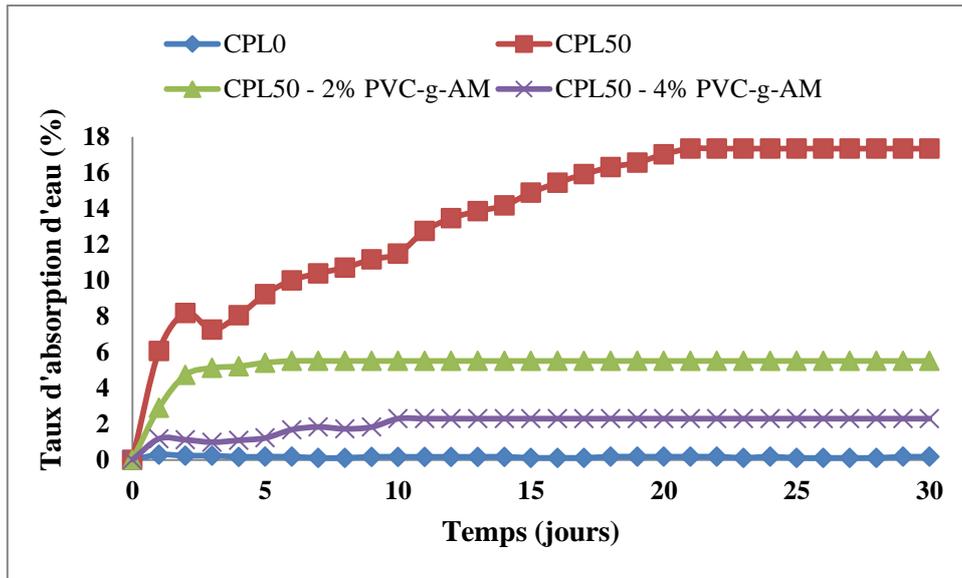


Figure IV.14 : Evolution du taux d'absorption d'eau de CPL50 à 2% et à 4% de PVC-g-MA, en fonction du temps.

IV.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

a) Effet du taux de charge

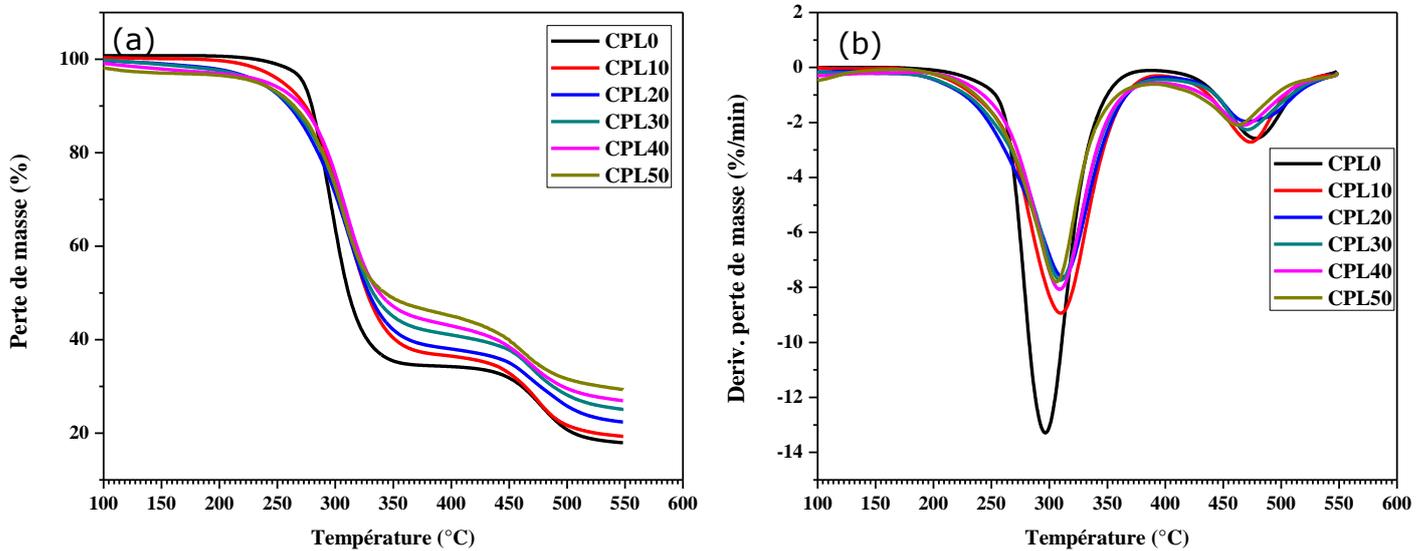


Figure IV.15 : Thermogrammes : (a)ATG et (b) DTG des composites PVC/Poudre de liège.

Tableau IV.4 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents composites élaborés :

Echantillons	ATG		DTG	
	Td (°C)	TR (%)	T (°C) et V (%/min) de la 1ère perte de masse	T (°C) et V (%/min) de la 2ème perte de masse
CPL0	212.8	17.95	T= 295.50, V= 13.28	T=478.19, V=2.57
CPL10	172.3	19.29	T=311.98, V=8.94	T=473.86, V=2.71
CPL20	171.9	22.38	T=312.23, V=7.62	T=471.85, V=1.96
CPL30	170.1	25.08	T=313.32, V=7.74	T=470.92, V=2.25
CPL40	166.3	26.93	T=307.70, V=8.06	T=469.20, V=2.10
CPL50	148.2	29.31	T=306.17, V=7.76	T=462.61, V=2.08

La figure IV.15 (a) représente les thermo grammes ATG, de PVC vierge et des composites élaborés avec différents taux de charge (10, 20, 30, 40 et 50) %. L'allure générale est similaire pour tous les échantillons caractérisés par deux stades de décomposition. L'incorporation de la poudre de liège dans la matrice PVC conduit à une diminution de la température de début de décomposition et cette diminution augmente avec l'augmentation du taux de charge. Elle est estimée à 212.8°C pour le PVC vierge, 172.3°C, 171.9°C, 170.1°C, 166.3 et 148.2°C pour les composites CPL10, CPL20, CPL30, CPL40 et CPL50 respectivement. Cette diminution peut être attribuée à la décomposition de l'hémicellulose (l'un des constituants du liège) qui est moins stable thermiquement que la lignine et la subérine ; elles se dégradent généralement à des températures comprises entre 200 et 260°C [128].

Les premiers stades de décomposition pour les différents composites correspondent, aux phénomènes de dégagement d'acide chlorhydrique (HCl) et d'évaporation du plastifiant.

Finalement, une superposition de dégradation de la lignine et la subérine sont considérés comme des éléments les plus résistants à la température dans le liège [129], et le cracking de polyacétylène a lieu entre 429°C et 529°C [109], et se termine par la formation d'un résidu correspond au noir de carbone.

Cependant, en analysant les thermo grammes de DTG représentés sur la figure IV.15 (b), on constate que les vitesses maximales enregistrées pendant la première phase de dégradation sont : 8.94, 7.61, 7.74, 8.06 et 7.76 (%/min) pour les formulations CPL10, CPL20, CPL30,

CPL40 et CPL50 respectivement, correspondant à des températures de dégradations maximales de 311.98°C, 312.23°C, 313.32°C, 307.70 et 306.17°C qui sont nettement supérieures à la température maximale du PVC qui est de 295.5°C avec une vitesse de 13.28 %/min. En dehors de la température de début de décomposition (Td), les autres paramètres thermiques montrent clairement que la poudre de liège retarde de manière significative la décomposition du polychlorure de vinyle. Autrement dit, elle joue le rôle d'une barrière qui empêche l'émission des gaz vers l'extérieur.

b) Effet de taux de PVC-g-AM

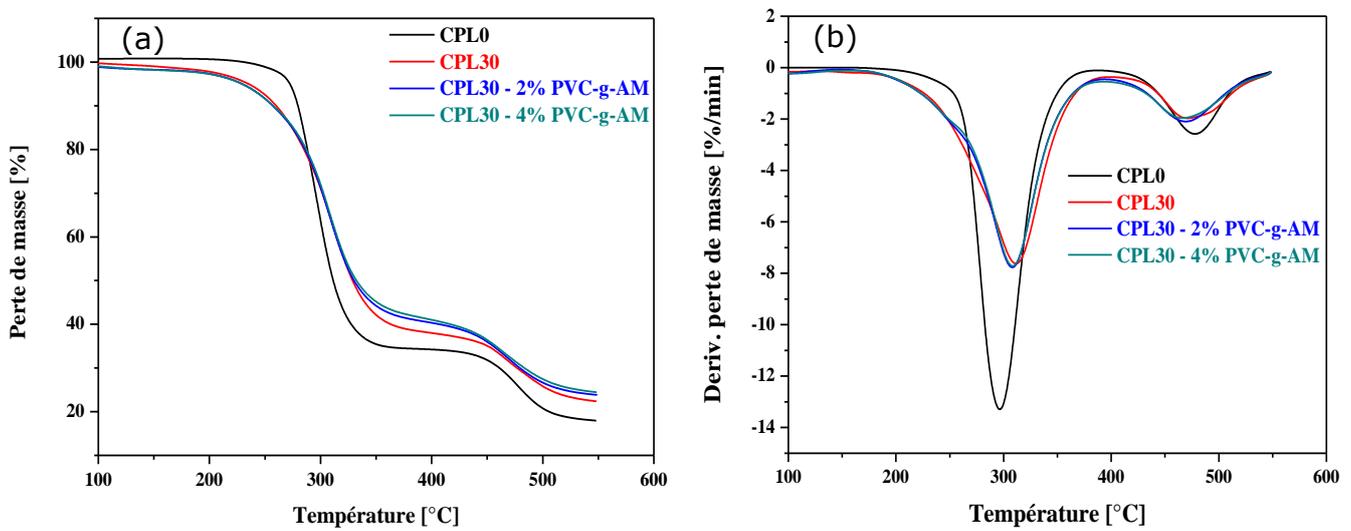


Figure IV.16 : Thermogrammes : (a)ATG et (b) DTG de CPL30.

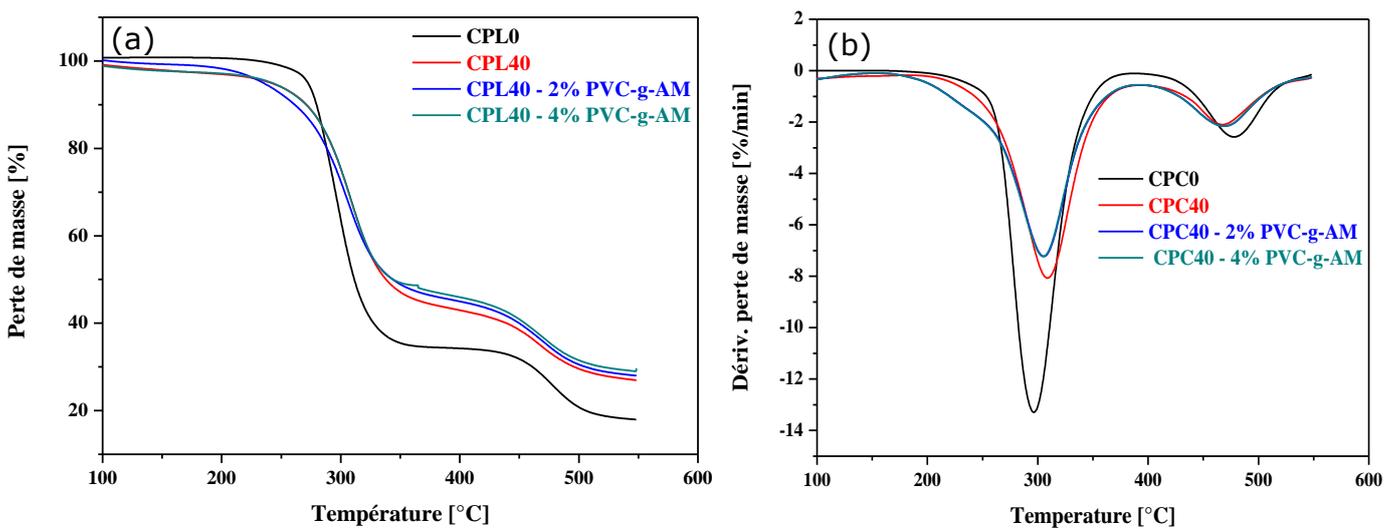


Figure IV.17 : Thermogrammes : (a)ATG et (b) DTG de CPL40.

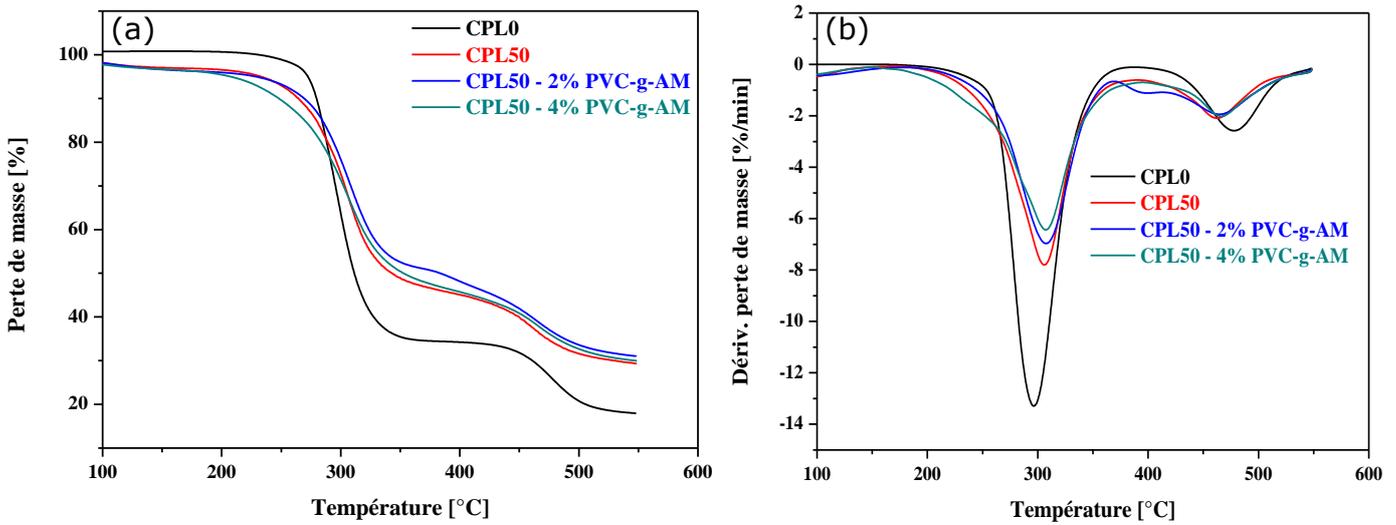


Figure IV.18 : Thermogrammes : (a)ATG et (b) DTG de CPL50.

Tableau IV.5 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents composites élaborés :

Echantillons	ATG		DTG	
	Td (°C)	TR (%)	T(°C) et V(%/min) de la 1ère perte de masse	T(°C) et V(%/min) de la 2ème perte de masse
CPL30 AM2%	198.11	23.83	T= 308.20, V= 7.76	T=469.51, V=2.09
CPL30 AM4%	187.96	23.46	T=308.35, V=7.71	T=466.11, V=1.96
CPL40 AM2%	188.44	24.98	T=305.21, V=7.22	T=469.16, V=2.16
CPL40 AM4%	186.17	24.05	T=305.56, V=7.22	T=469.15, V=2.14
CPL50 AM2%	187.21	27.56	T=307.71, V=6.97	T=464.65, V=1.94
CPL50 AM4%	183.34	26.98	T=307.29, V=6.43	T=466.56, V=1.91

Les figures IV (16, 17 et 18) (a) représentent les thermogrammes des analyses thermogravimétriques (ATG) des composites à 30, 40 et 50 % de taux de charge pour 2 et 4% de PVC-g-AM, en fonction de l'évolution de la température.

En effet, les courbes de l'ATG des échantillons élaborés montrent deux phases principales de décomposition. Chaque phase est caractérisée par une vitesse de perte de masse spécifique.

A teneur (30, 40 et 50) % de poudre de liège, les températures de début de décomposition pour les composites traités avec 2 et 4% de PVC-g-AM sont de l'ordre de (198.11, 188.44, 187.21) °C et (187.96, 186.17, 183.34) °C respectivement. Comparées à celles des composites

non traités (170.1, 166.3, 148.2) °C, il apparaît que l'ajout de PVC-g-AM a un effet significatif sur la stabilité thermique des composites élaborés, et cette dernière est en amélioration avec l'augmentation de la teneur de l'agent de couplage. Il engendre un gain de 16.1°C de la température de début de décomposition. Ceci indique que la compatibilité et l'adhésion interfaciale charge-matrice ont augmenté en présence de l'agent compatibilisant. Les thermogrammes DTG des composites avec différents teneurs en agent compatibilisant se superposent dans les figures IV (16, 17 et 18) (b) ; la vitesse maximale de dégradation et la température maximale de décomposition des différentes formulations sont proches.

IV.4.4. Conductivité thermique et résistance thermique

a) Effet de taux de charge

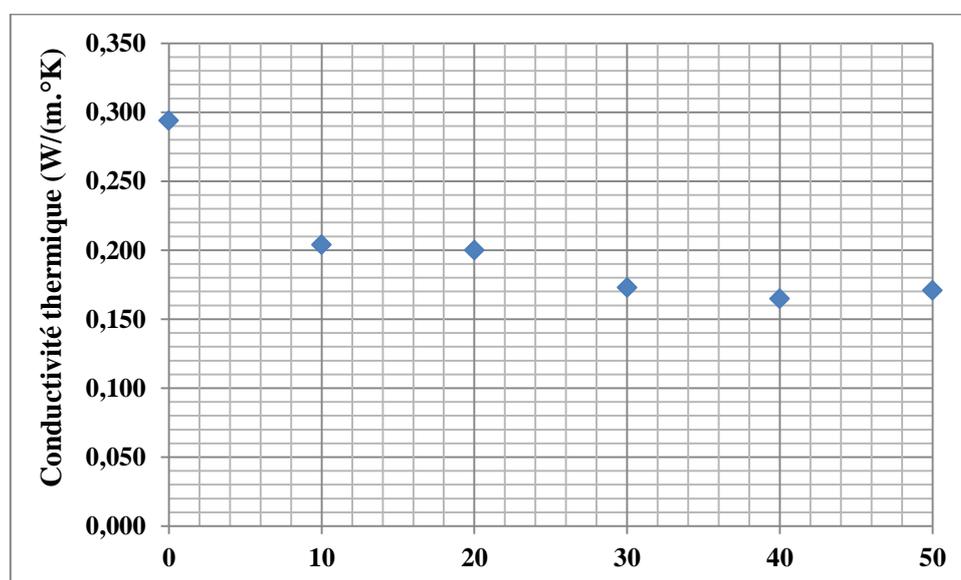


Figure IV.19 : Evolution de la conductivité thermique des composites en fonction de taux de la poudre de liège.

La conductivité thermique est une mesure du flux de chaleur qui va circuler à travers le matériau si un certain gradient de température existe au-dessus de la matière [130]. Les petites cellules de liège qui sont une caractéristique importante, sont beaucoup plus petites que celles des mousses polymères qui offrent d'excellentes propriétés d'isolation de la matière [131].

La conductivité thermique des plaques produites, par rapport à la matrice PVC, est présentée dans le tableau IV.6 et la figure IV.19. Les résultats ont montré que la conductivité thermique diminue avec l'augmentation de pourcentage de la poudre de liège.

b) Effet du taux de PVC-g-AM

L'ajout de l'agent de couplage PVC-g-AM dans les composites, conduit à la réduction de la conductivité thermique comme c'est indiqué dans le tableau IV.7 et la figure IV.20, et cela confirme qu'il y a une bonne interaction entre la poudre de liège et le PVC, ce qui conduit à l'obtention d'un matériau homogène, qui favorise la diminution de la conductivité thermique.

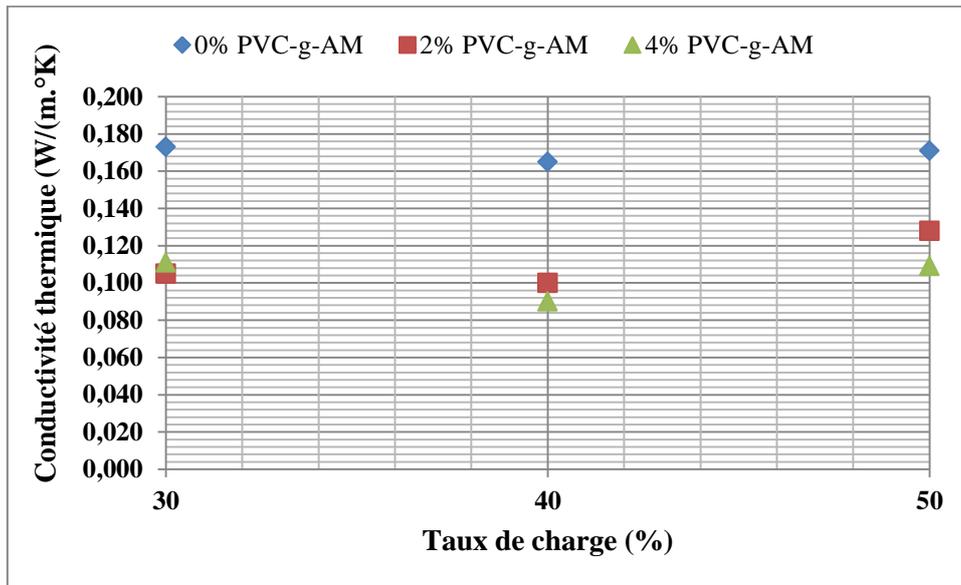


Figure IV.20 : Effet de taux de PVC-g-AM sur la conductivité thermique des composites CPL30, CPL40 et CPL50.

Par contre, la résistance thermique montre un effet contraire, comme indiqué sur le tableau IV (6 et 7) ; elle dépend de l'épaisseur et de la conductivité thermique de la plaque (équation (13) ; plus cette dernière est faible, plus le pouvoir d'isolation est grand les résultats sont mentionnés sur le tableau ci-après :

$$R_{th} = \frac{e}{\lambda} \quad (13)$$

Tableau IV.6 : Présentation de la résistance thermique des composites PVC/Poudre de liège, calculée à partir de la conductivité thermique :

Echantillons	Epaisseur (m)	Conductivité thermique (W/(m.°K))	Résistance thermique (m ² °K/W)
CPL0	0.003	0.294	0.010
CPL10	0.003	0.204	0.014
CPL20	0.003	0.200	0.015
CPL30	0.003	0.173	0.017
CPL40	0.003	0.165	0.018
CPL50	0.003	0.171	0.017

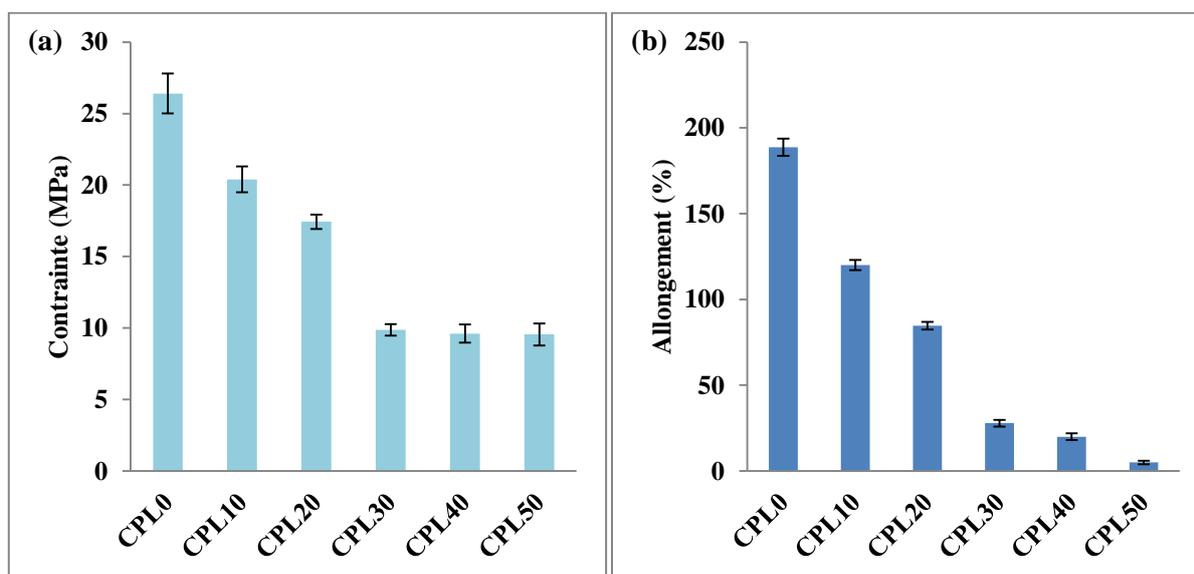
Tableau IV.7 : Présentation de la résistance thermique des composites CPL30, CPL40 et CPL50, calculée à partir de la conductivité thermique :

Echantillons	Epaisseur (m)	Conductivité thermique (W/(m.°K))	Résistance thermique (m ² °K/W)
CPL30 – 2% PVC-g-AM	0.003	0.105	0.028
CPL30 – 4% PVC-g- AM	0.003	0.111	0.027
CPL40 – 2% PVC-g- AM	0.003	0.100	0.030
CPL40 – 4% PVC-g- AM	0.003	0.090	0.033
CPL50 – 2% PVC-g- AM	0.003	0.128	0.023
CPL50 – 4% PVC-g- AM	0.003	0.109	0.027

IV.4.5. Caractérisations mécaniques

IV.4.5.1. Essai de traction et la dureté shore D

a) Effet du taux de charge



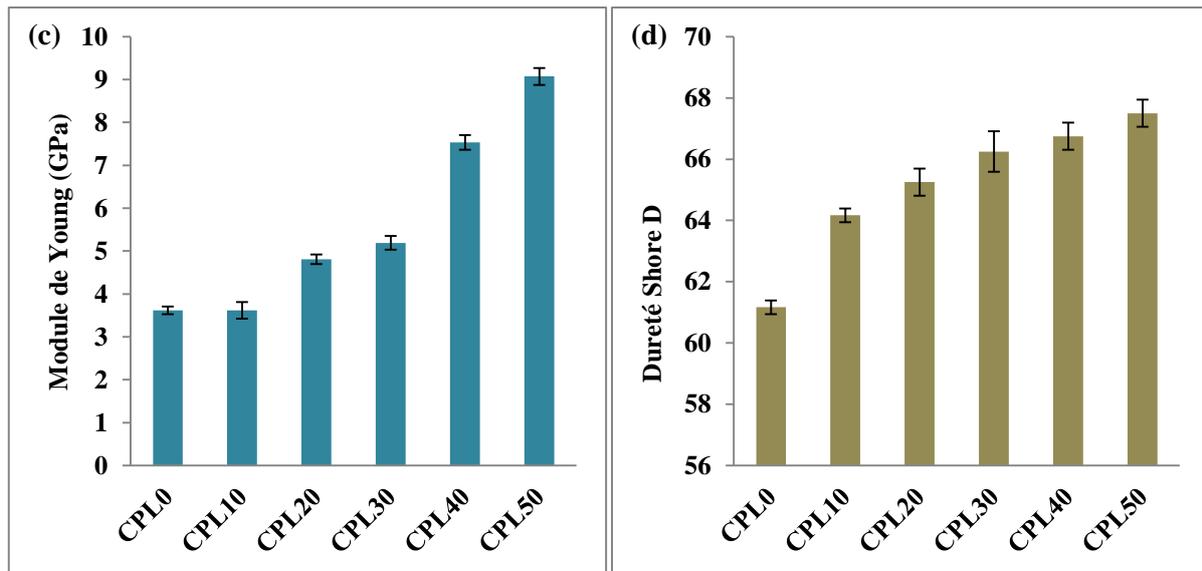


Figure IV.21 : Evolution des propriétés mécaniques des composites en fonction du taux de charge : (a) contrainte à la rupture, (b) allongement à la rupture, (c) module de Young et (d) Dureté shore D

- Contrainte à la rupture

On constate une diminution de la contrainte à la rupture pour les composites chargés avec la poudre de liège, comparés au PVC non chargé.

A titre d'exemple, cette baisse est évaluée à 20, 34, 60, 61 et 63 % pour les formulations allant de 10, 20, 30, 40 à 50%.

Ces résultats sont prévisibles et sont en accord avec beaucoup de travaux [132]. On attribue cette baisse à la diminution des forces de liaison entre la poudre et la matrice, qui obstrue la propagation d'effort. Cette diminution augmente au fur et à mesure que le taux de la charge augmente, ce qui s'explique par la tendance des particules de la poudre de liège à se regrouper en formant des agglomérats qui induisent des hétérogénéités et un transfert de contraintes non uniformes au sein de la matrice : fragilisation du matériau composite.

- Allongement

On observe une baisse significative de l'allongement à la rupture avec l'augmentation de la teneur de la charge. Ce constat est en parfait accord avec beaucoup d'auteurs [133]. La détérioration de cette propriété est due à l'incorporation de la poudre de liège qui réduit la mobilité des chaînes polymériques, ce qui accélère la rupture des éprouvettes à de faibles contraintes.

- Module de Young

La figure IV.21 (c) met en évidence l'évolution du module de Young des composites PVC/PL, en fonction du taux de la poudre de liège.

L'introduction de la poudre de liège dans la matrice PVC augmente la rigidité du matériau et réduit leur élasticité; autrement dit, le module de Young augmente et cette augmentation est d'autant plus importante que la teneur de la poudre est élevée.

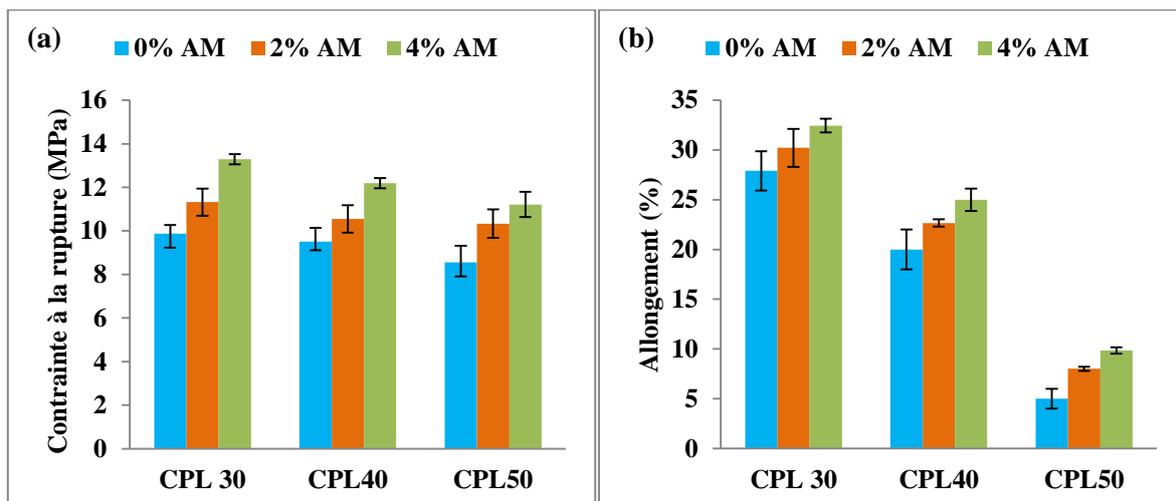
- Dureté Shore D

Les histogrammes montrent nettement l'augmentation de la dureté avec l'élévation de la quantité de la poudre de liège, [134].

Ces résultats indiquent la diminution de la flexibilité et l'augmentation de la rigidité, [135] ; les valeurs de dureté sont une mesure de la résistance à l'usure, puisque les matériaux durs résistent mieux au frottement.

b) Effet de taux de PVC – g – AM

Dans cette partie on a ajouté l'agent de couplage seulement pour les composites CPL30, CPL40, CPL50, par ce que c'est dans ces composite, qu'on remarque l'influence de la poudre de liège ; par contre, pour les composites CPL10 et CPL20, on ne voit pas une grande influence, car même de point de vue valorisation, la quantité de liège utilisée est faible. Notre objectif vise à obtenir un matériau performant avec un pourcentage en poudre de liège élevé.



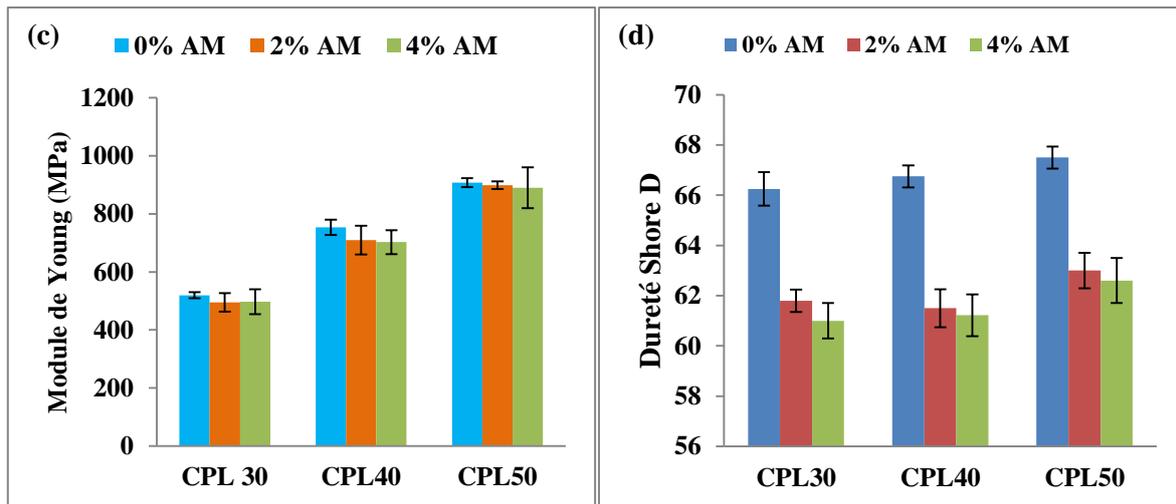


Figure IV.22 : Effet de PVC-g-MA sur les propriétés mécaniques des composites CPL30, CPL40 et CPL50 : (a) contrainte à la rupture, (b) allongement à la rupture, (c) module de Young et (d) Dureté shore D

Il est bien connu que l'interaction charge-matrice a un effet significatif sur les propriétés mécaniques finales des composites polymères. Pour améliorer la force de liaison entre les particules de liège et de la matrice polymère (PVC), le polychlorure de vinyle greffé avec l'anhydride maléique (PVC-g-AM) a été testé comme agent de couplage. D'après les résultats présentés sur la figure IV.22, on constate une amélioration de la contrainte et de l'allongement à la traction pour (2 et 4) % de PVC-g-AM.

L'effet de PVC-g-AM sur le module de Young est représenté sur la figure IV.22 (c). La rigidité du matériau composite présente une légère diminution.

Ces résultats suggèrent que l'addition de l'agent de couplage à base d'anhydride maléique (AM) améliore l'adhérence interfaciale entre les deux composants en favorisant le transfert de charge, du polymère au liège, conduisant ainsi à l'amélioration des propriétés de traction. Comme il est indiqué dans les travaux réalisés par (Emmanuel M.F.) [39], l'anhydride maléique a une bonne interaction avec les groupes hydroxyle des matières lignocellulosiques, ce qui améliore l'adhésion interfaciale PVC-poudre de liège. Ceci explique un meilleur transfert de contraintes.

IV.4.5.2. Module d'élasticité obtenu par méthode vibratoire (BING)

a) Effet de taux de charge

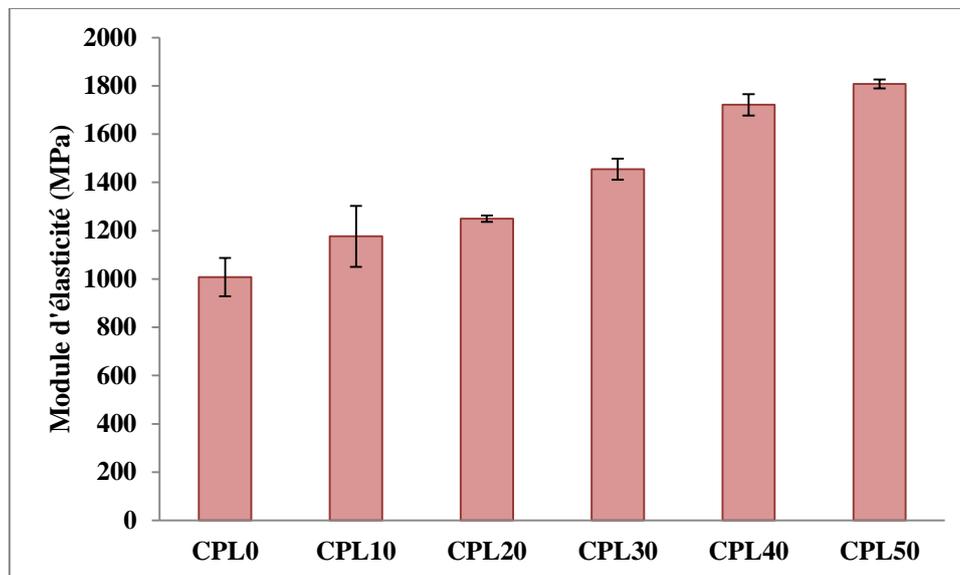


Figure IV.23 : Module d'élasticité obtenu par la méthode BING des composites PVC/Poudre de liège

Le module d'Young obtenu par la méthode de bing croit progressivement avec l'augmentation du taux de poudre de liège, cette augmentation est estimée à (14.32, 19.32, 30.72, 41.44, 44.23) % pour les composites CPL10, CPL20, CPL30, CPL40 et CPL50 par rapport au PVC vierge, la poudre de liège rendant le matériau de plus en plus rigide.

b) Effet de PVC-g-AM

Une amélioration du module d'élasticité est observée pour les composites constituant l'agent de couplage PVC-g-MA, et cette dernière augmente avec l'augmentation du taux de PVC-g-MA ; cette amélioration est estimée à (3.58, 9.01)% pour CPL30, à (1.71, 15.01)% pour CPL40 et à (10.25, 10.82)% pour CPL50, ce qui signifie que l'incorporation de PVC-g-MA rend le composite plus performant. Malgré cette augmentation, les valeurs restent faibles en comparaison avec d'autres matériaux (Exemple : bois) [73], Cette analyse a montré que ces composites sont moins élastiques et cassants ; il est donc nécessaire d'introduire un autre matériau qui renforce ces composites (fibres de sisal, d'alfa, etc...).

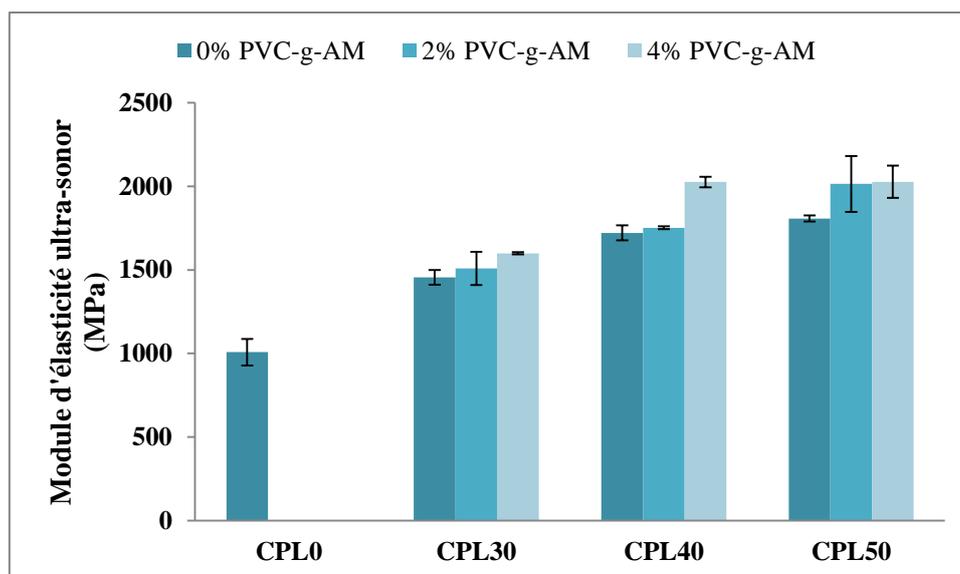


Figure IV.24 : Effet de taux de PVC-g-AM sur le module d'élasticité obtenu par la méthode BING des composites CPL30, CPL40 et CPL50.

IV.4.5.3. La résilience (choc Charpy)

a) Effet de taux de charge

Comme on le remarque sur la figure IV.25, l'addition de la poudre de liège augmente la résilience de PVC, mais cette augmentation est limitée à 20% ; cette dernière a été estimée à 12% et 23% pour les composites CPL10 et CPL20.

L'amélioration de cette caractéristique est due à l'ajout de poudre de liège ; sa structure élastique lui confère un très bon comportement au choc [19], donc le matériau composite obtenu (PVC/ poudre de liège) présente une capacité d'absorption de l'énergie élevée par rapport au PVC vierge.

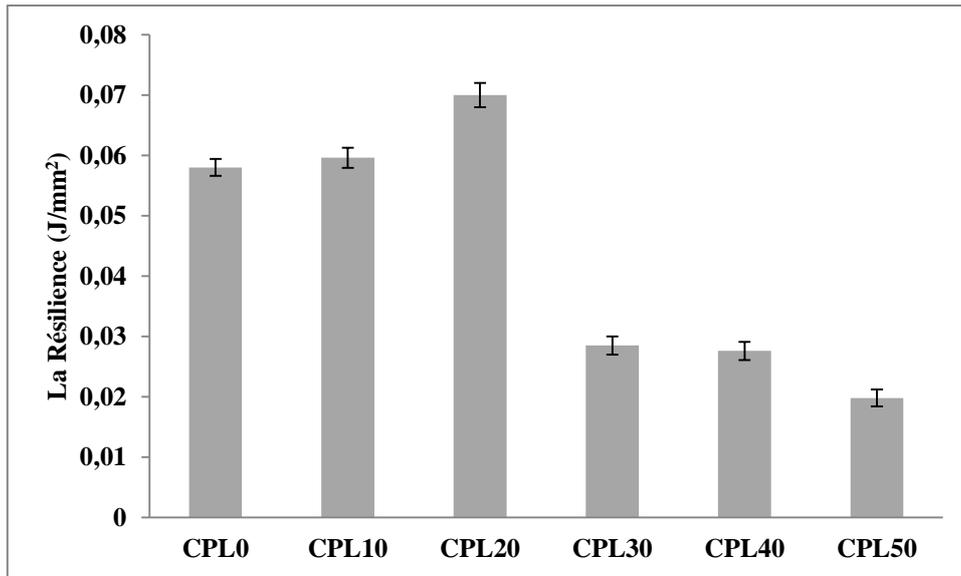


Figure IV.25 : Evolution de la résilience des composites PVC/ Poudre de liège, en fonction de taux de charge.

Au-delà de la CPL20 il y avait une diminution significative de la résilience ; cette diminution est évaluée à (50.86, 52.41 et 65.86)% pour les composite (CPL30, CPL40 et CPL50) : cela est dû à la mauvaise adhésion interfaciale qui s'affaiblit de plus en plus avec l'augmentation du taux de poudre.

b) Effet de taux de PVC-g-AM

L'ajout de l'agent de couplage (PVC-g-AM) conduit à l'augmentation de la résilience pour les composites à 2% de PVC-g-AM ; cette élévation est d'autant plus prononcée pour les composites à 4% de PVC-g-AM ; cette augmentation est évaluée à (19.39% et 23.18%) pour CPL30, à (20.69% et 24.17%) pour CPL40, et à (24.13% et 29.16%) pour CPL50 : on peut expliquer ce progrès par l'amélioration de l'adhésion interfaciale. Ainsi, le liège présente une structure cellulaire plastique, ce qui engendre l'accroissement de la résilience car la présence de PVC-g-AM contribue à une meilleure dispersion de la poudre de liège.

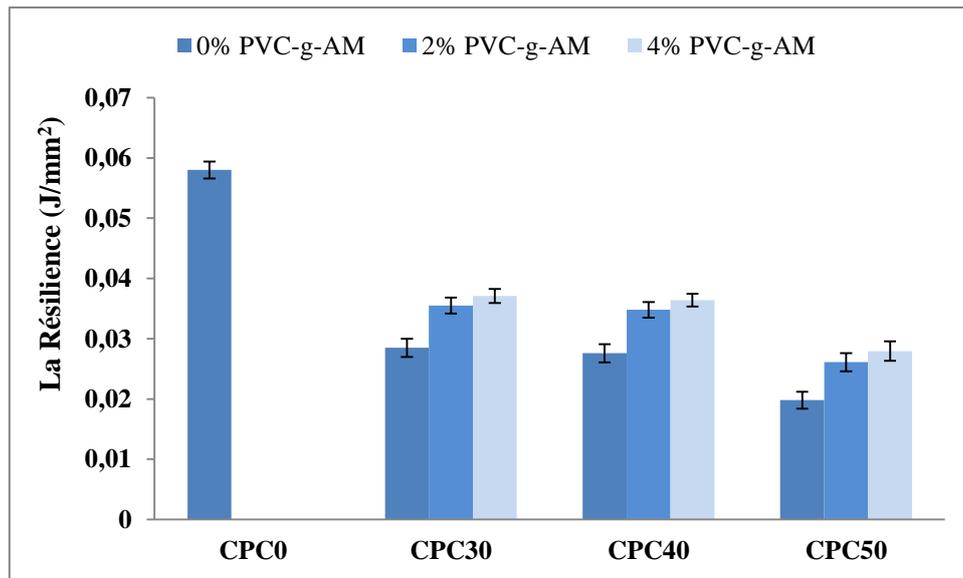


Figure IV.26 : Effet de taux de PVC-g-MA sur la résilience des composites CPL30, CPL40 et CPL50.

IV.4.6. Analyse MEB sur les faciès de rupture après essai de traction et sur la surface des composites :

a) Effet de taux de charge

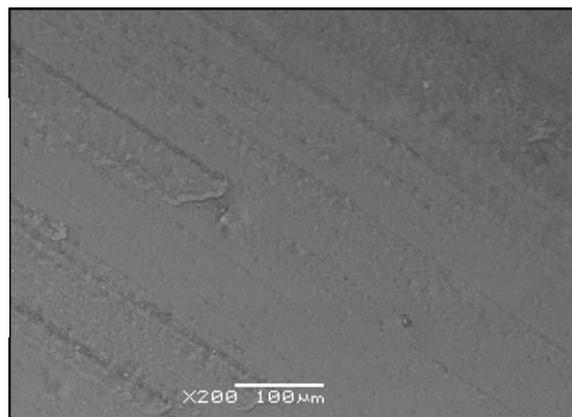
La dispersion des particules de liège dans des matrices polymériques et leur compatibilité sont des aspects importants pour la conception de nouveaux matériaux composites, et l'amélioration de leurs propriétés finales car ils jouent un rôle central sur l'homogénéité et sur les propriétés mécanique des composites. Une sélection des micrographies MEB de la surface de différents composites (PVC/Poudre de liège), est présentée sur la figure IV.27.

Pour chaque matériau, deux grossissements différents ont été utilisés pour afficher, à la fois, la dispersion des particules de liège dans la matrice et l'adhérence interfaciale entre les deux composants.

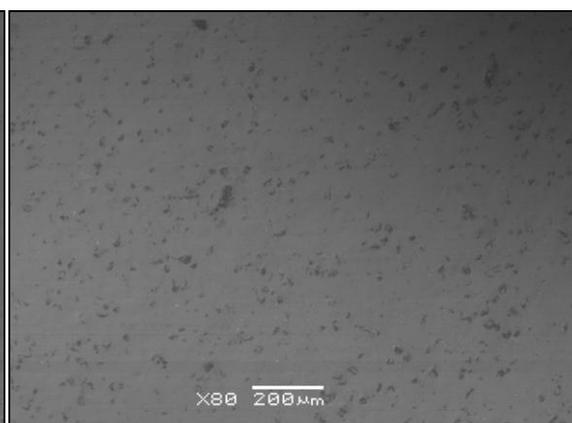
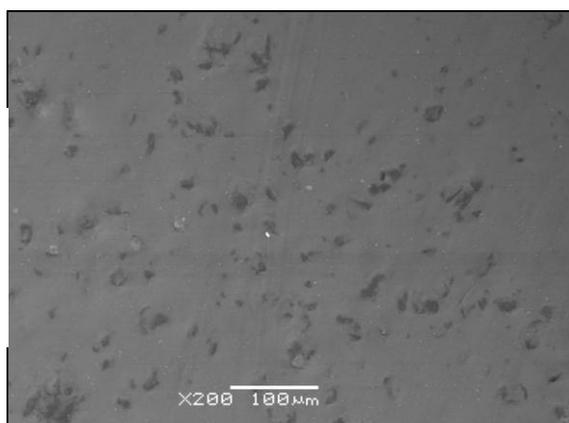
Pour le micrographe de la surface du PVC vierge (CPL0), il révèle un état de surface homogène.

Les micrographes des composites relatifs à l'incorporation de 10, 20, 30, 40 et 50% en masse de la poudre de liège dans la matrice PVC, décrivent nettement une surface hétérogène, irrégulière, rugueuse et la présence des masses de poudre de liège non mélangées avec la matrice de polychlorure de vinyle en formant des agrégats. Ceci est observé avec l'accroissement du taux de poudre de liège incorporé dans la matrice du PVC.

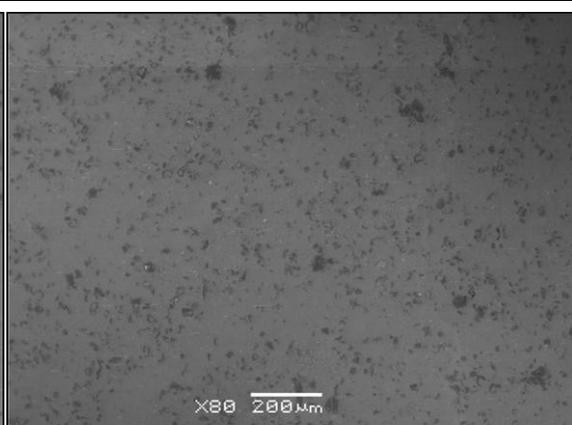
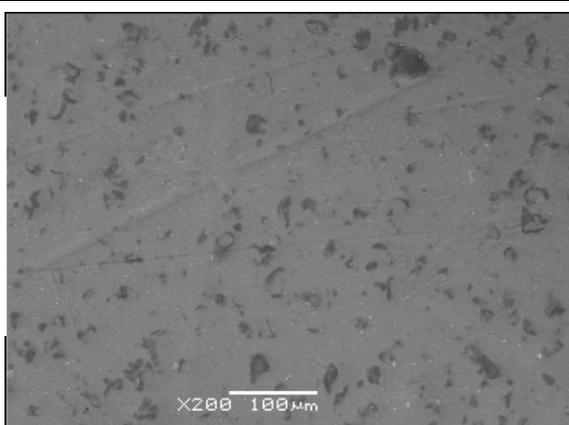
CPL0



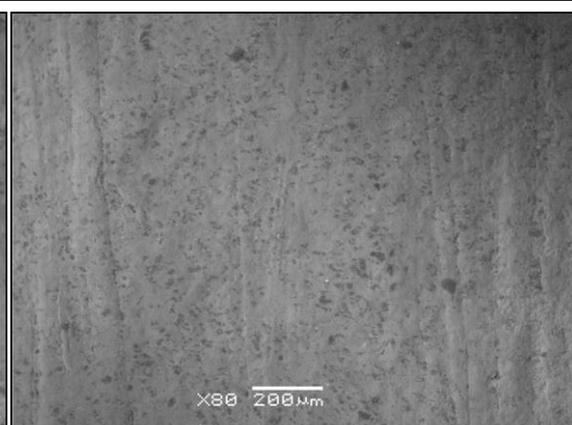
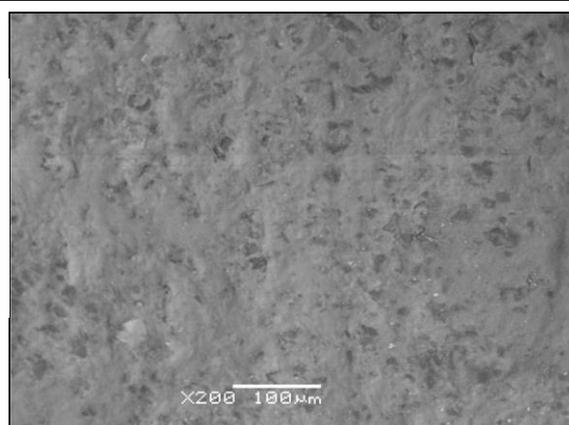
CPL10



CPL20



CPL30



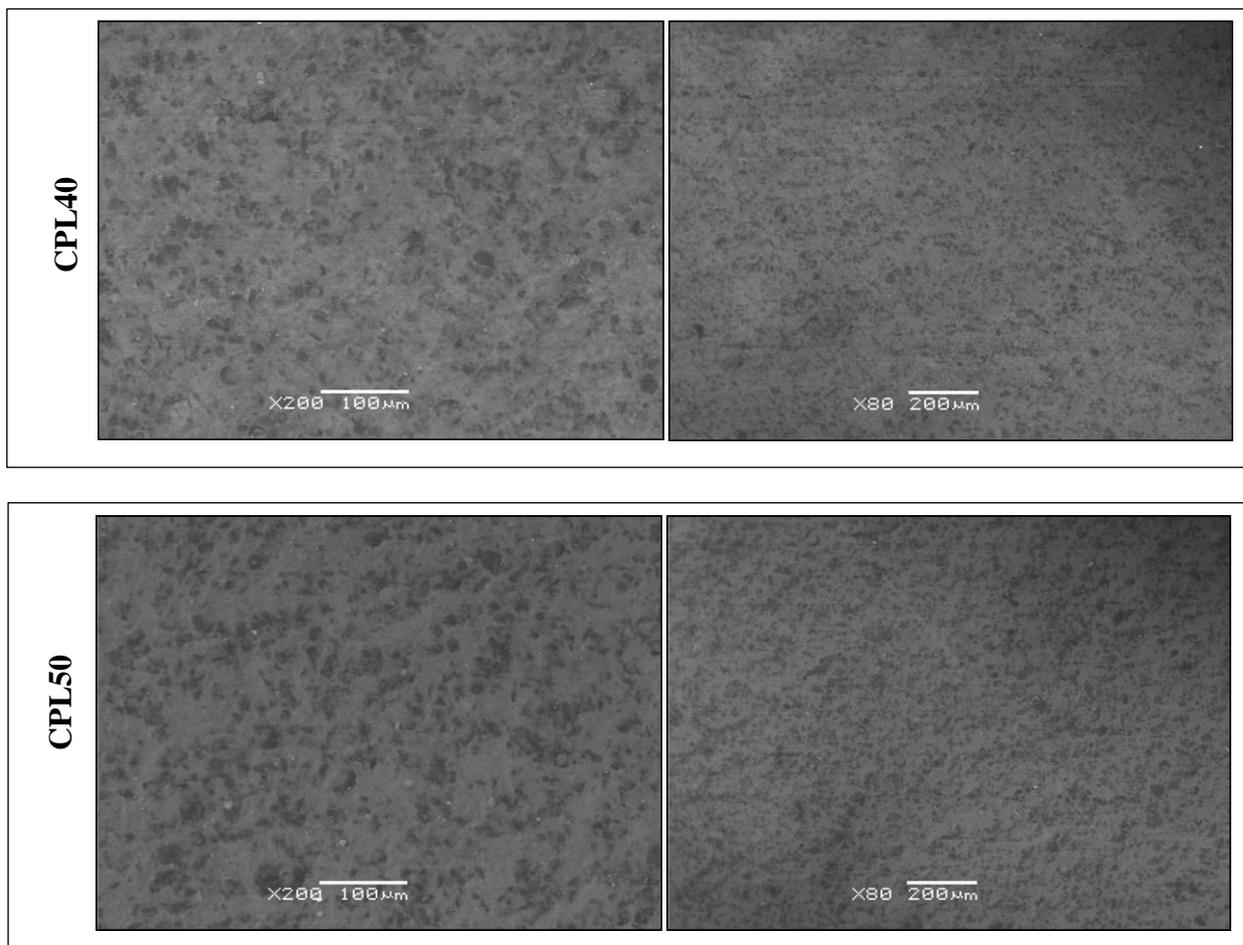


Figure IV.27 : Micrographe en surface des composites montrant l'effet du taux de charge

Les micrographes des composites sur les figures IV.28 (a, b, c, d, e, f) correspondent aux faciès de rupture PVC vierge et PVC chargé de poudre de liège (10, 20, 30, 40 et 50) % après essai de traction.

Ceci nous permet d'apprécier la qualité de l'adhésion entre le couple charge-matrice. L'incorporation de la poudre de liège dans la matrice PVC décrit une rugosité de surface qui tend à s'accroître en fonction de l'évolution du taux de charge. Ceci est dû à la mauvaise dispersion de la poudre ;

En outre, on observe l'apparition des microvides et des fissurations qui montrent l'incompatibilité des deux phases, laquelle est due à la faible adhésion interfaciale entre la poudre de liège à caractère hydrophile et le PVC à caractère hydrophobe,

Ces résultats sont confirmés par un bon nombre d'auteurs [135] ; d'où la diminution de la contrainte et l'allongement à la traction.

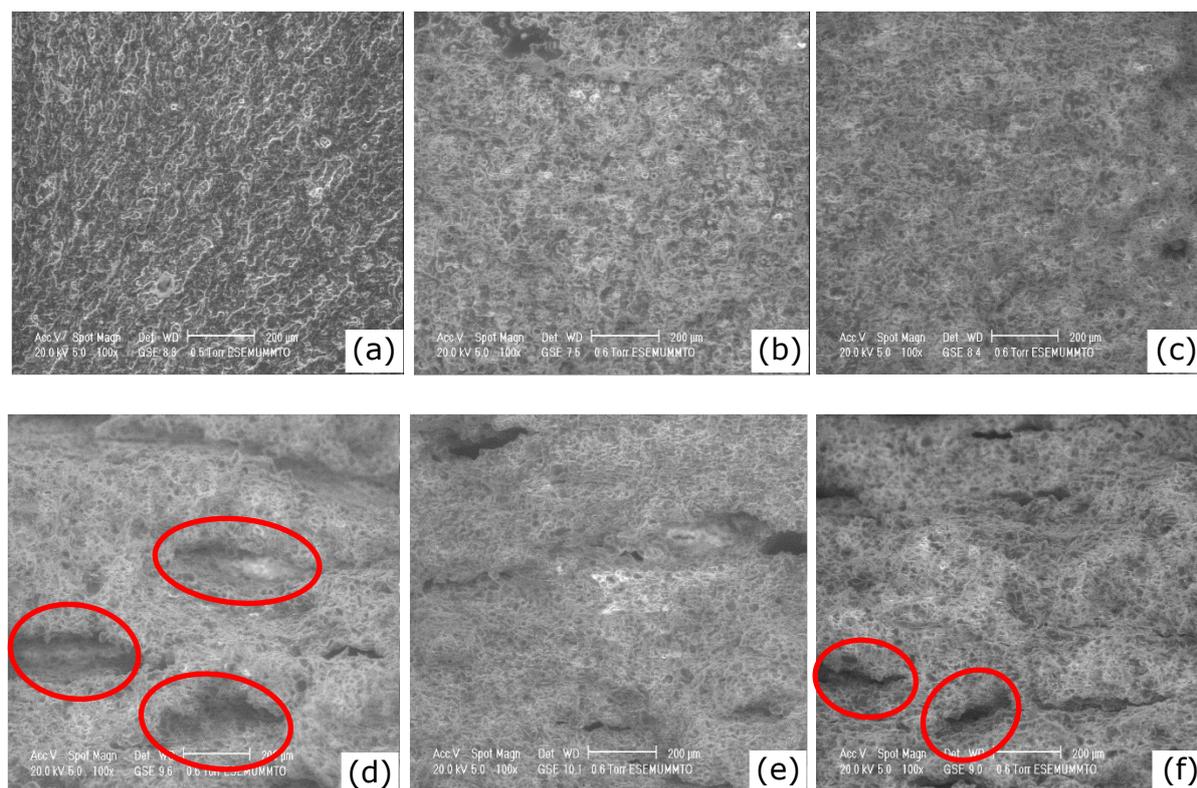
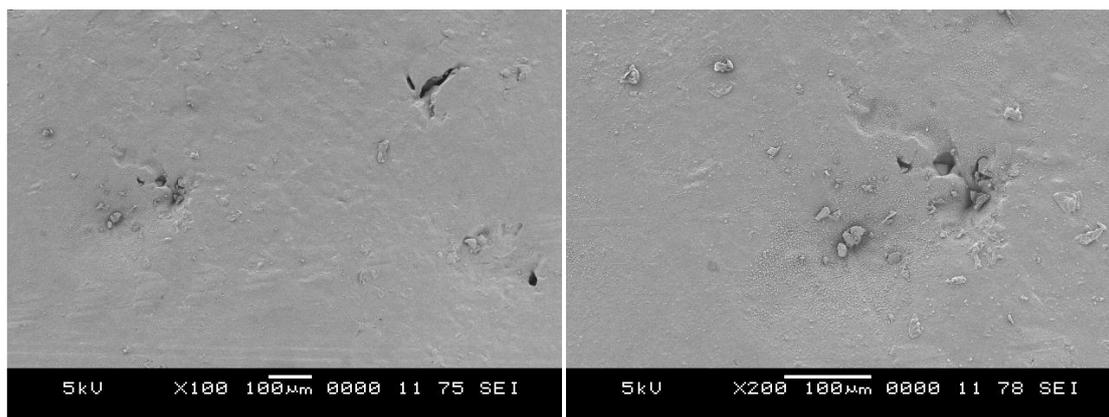


Figure IV.28 : Micrographe des faciès de rupture des composites, (a) CPL0,(b) CPL10, (c) CPL20, (d) CPL30, (e) CPL40, (f) CPL50 à 200 μ m d'agrandissement.

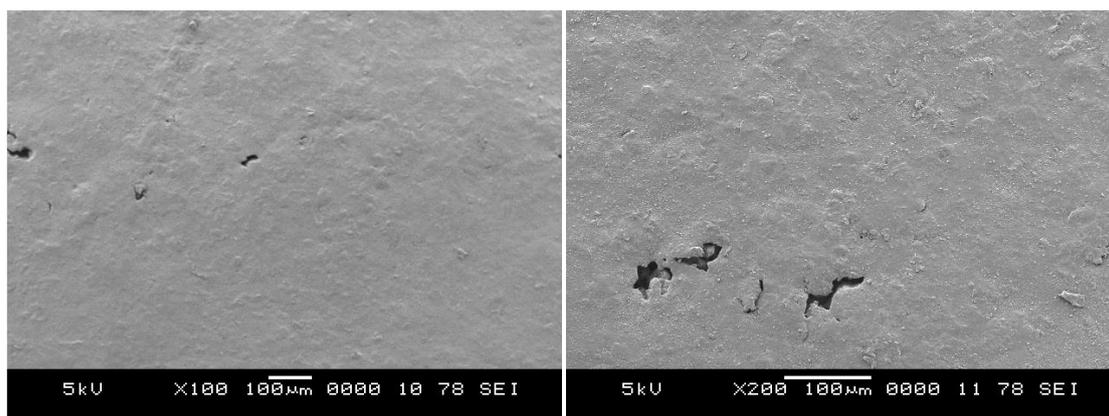
b) Effet de taux de PVC-g-AM

La morphologie des composites en liège dans l'ensemble, est maintenue après l'incorporation de l'agent de couplage. Cet aspect est très important en raison des propriétés intrinsèques qui pourraient découler de cette morphologie particulière : très faible densité, l'élasticité et propriétés d'isolation. On observe une dispersion homogène de la poudre à l'intérieur de la matrice PVC, qui est une preuve d'une bonne adhérence interfaciale entre les deux composants, comme ont témoigné les particules de poudre de liège qui sont entièrement noyées dans la matrice thermoplastique. Donc, ça confirme que le PVC-g-AM a donné une bonne compatibilité et une bonne adhésion interfaciale. Ce comportement est une conséquence de la modification de surface qui confère un caractère hydrophobe de PVC qui devient plus hydrophile. Des résultats analogues déjà trouvés par réf. [39] pour les composites PP / liège. Ce qui explique l'amélioration de la contrainte et l'allongement en traction [136].

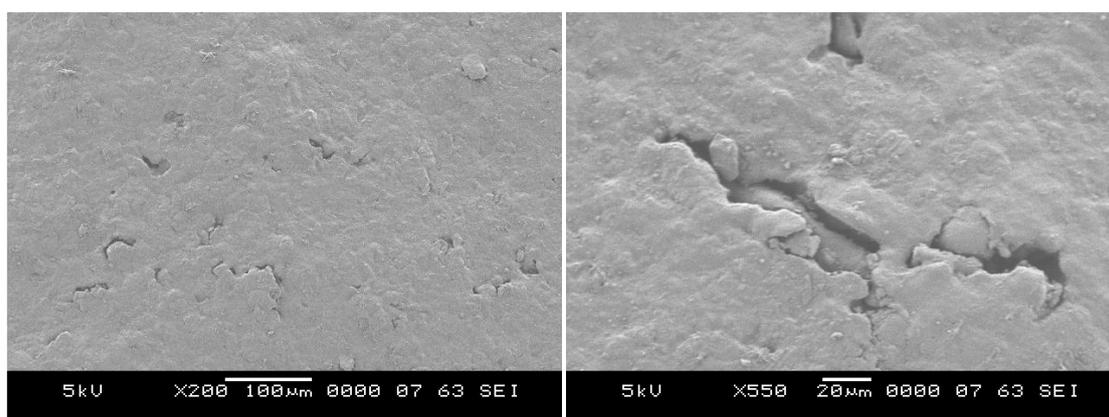
CPL30, 2% AM



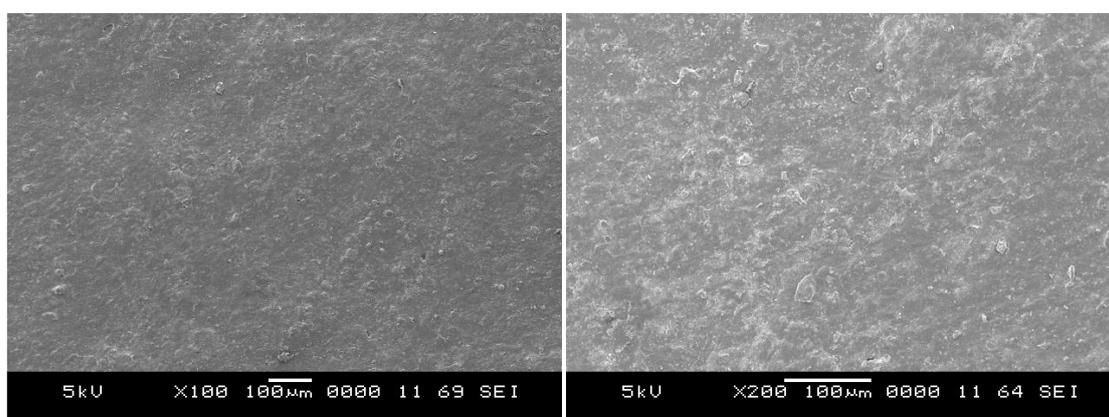
CPL30, 4% AM



CPL40, 2% AM



CPL40, 4% AM



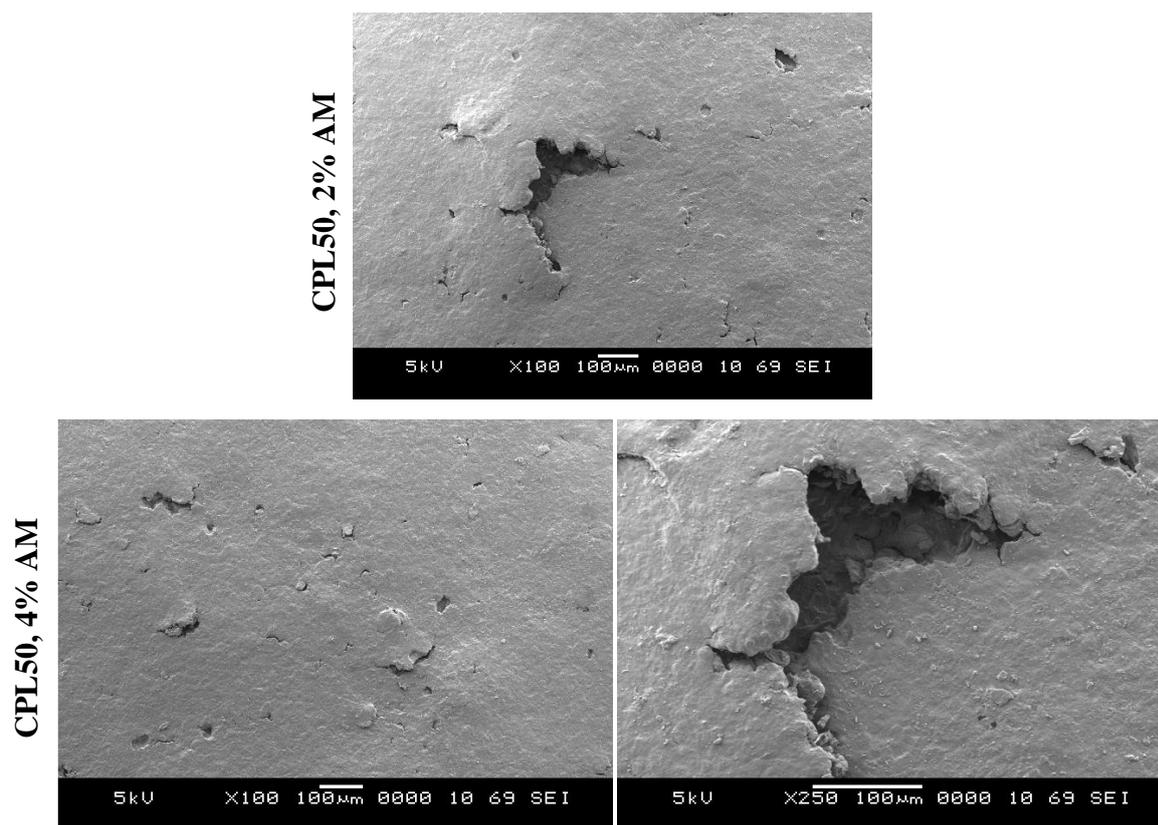


Figure IV.29 : Effet de taux de PVC-g-AM sur l'état de surface des composites

IV.4.7. DRX

a) Effet de taux de charge

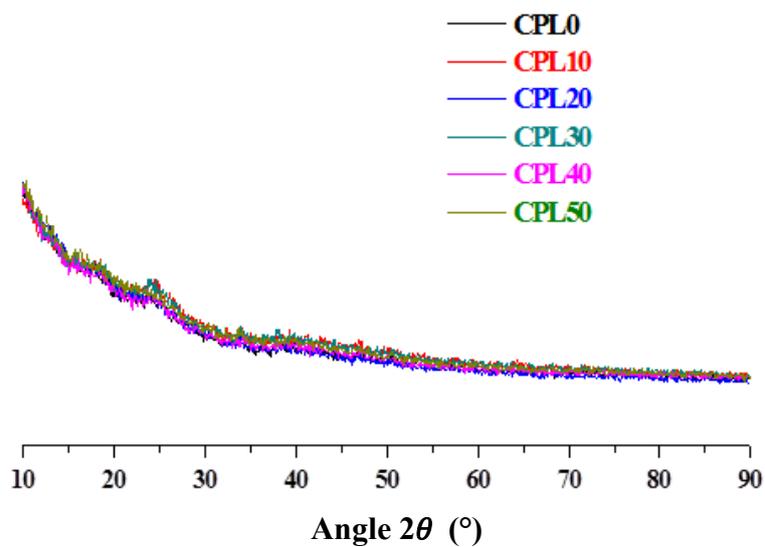


Figure IV.30: Spectres de diffraction des RX du PVC et des composites sans agent de couplage.

b) Effet de taux de PVC-g-AM

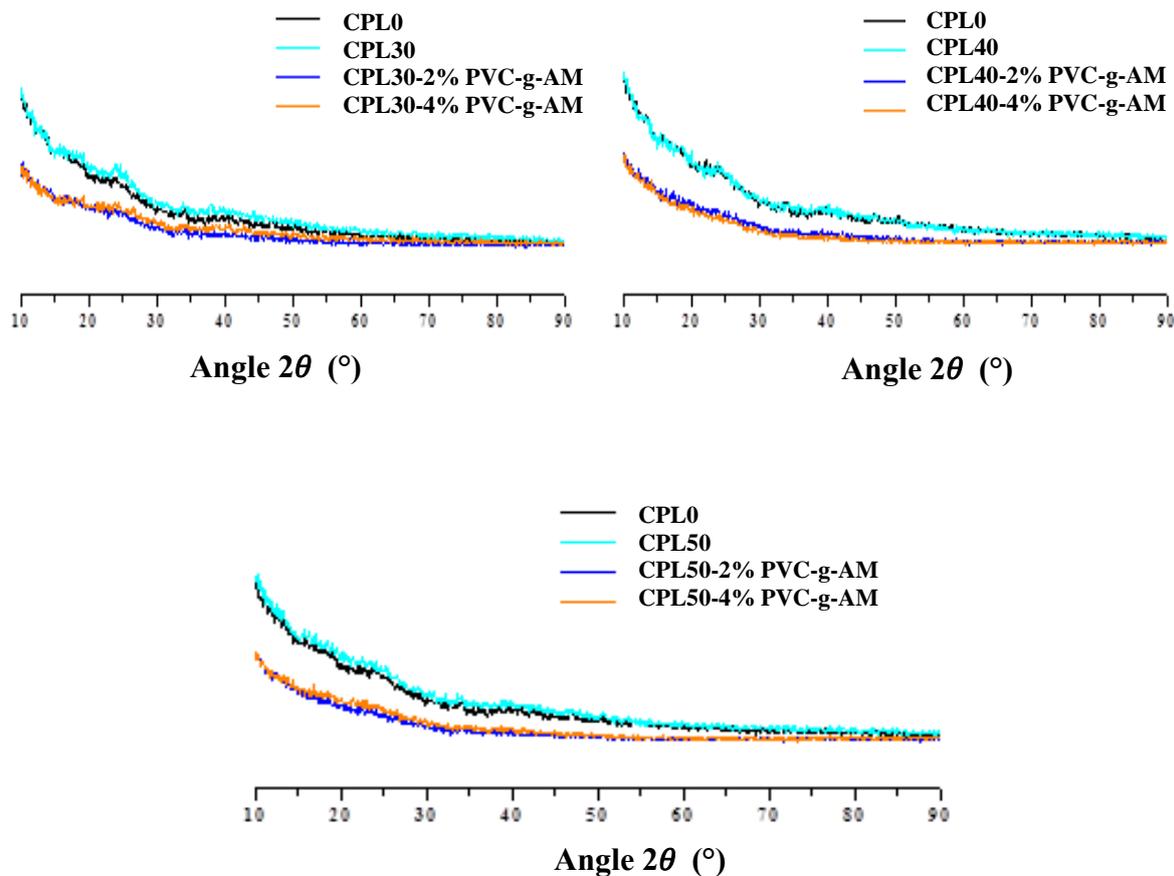


Figure IV.31: Spectres de diffraction des RX du PVC et des composites CPL30, CPL40 et CPL50 avec agent de couplage.

Les courbes de diffraction des rayons X (DRX) de la matrice PVC et des composites élaborés sont représentées sur les figure IV (30 et 31). Il n'y a aucun signe de cristallinité dans les composites. Tous les échantillons sont amorphes, vu l'absence d'un pic pointu. On observe un large pic pour tous les échantillons entre 23° et 24° (semblable au pic de la matrice polymère). Cela caractérise un matériau désordonné [137], et selon [138], la complexation a eu lieu dans la phase amorphe.

IV.5. Vieillessement thermique des matériaux composites

Les applications visées pour les composites PVC/poudre de liège, développées dans le cadre de ce projet sont les parties intérieures non structurales dans le secteur du bâtiment : revêtement des murs et sol, etc. Après avoir étudié les différents paramètres de formulation influant sur les propriétés mécaniques et la résistance thermique du composite, il est également nécessaire d'évaluer la tenue de ces propriétés dans le temps, dans les conditions d'utilisation du produit final. Ceci nous permettra également de définir la meilleure formulation pour une application donnée.

Peu d'études sont disponibles dans la littérature sur la durabilité des composites PVC/poudre de liège [74, 139] : vis-à-vis des rayons ultraviolets, de l'eau ou encore des champignons voire des insectes.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons, en particulier, à la dégradation par l'action de la chaleur.

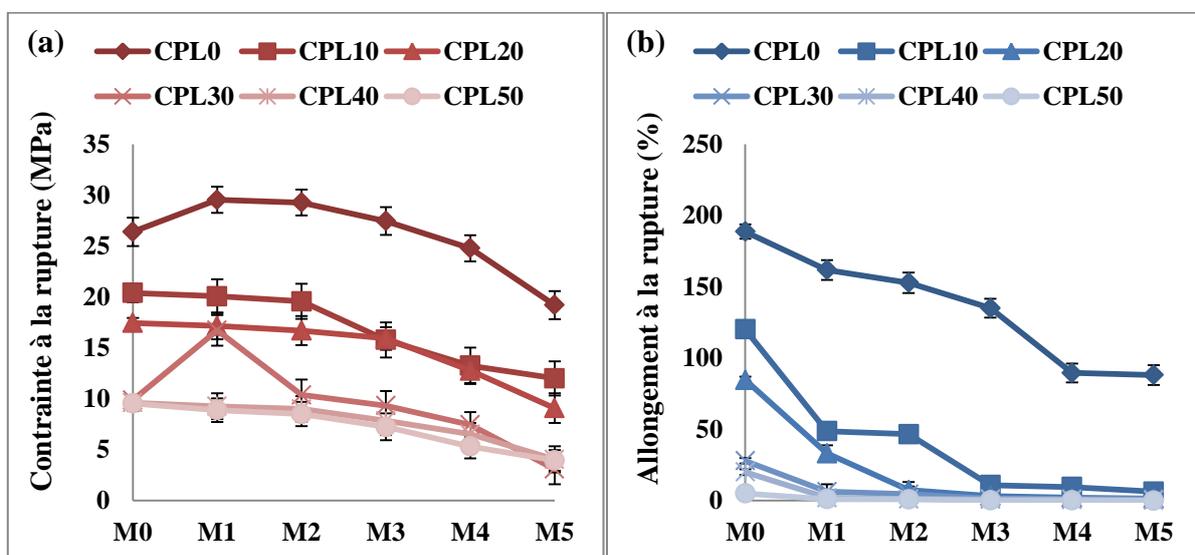
Comme mentionné dans le chapitre I, la dégradation des composites polymères/charge végétale, augmente avec la teneur en charge.

Les effets évalués sont : l'aspect de surface, la couleur du matériau ainsi que les propriétés mécaniques et analyse spectroscopie infrarouge. Pour réaliser cette étude, les différentes formulations des composites élaborés ont subi le test de vieillissement dans une étuve chauffée à 100°C pour une durée de 5 mois ; on fait un prélèvement, chaque mois.

IV.5.1. Caractérisation mécanique

Composites (PVC/Poudre de liège) et (PVC + PVC-g-AM)/Poudre de liège

a) Effet de taux charge



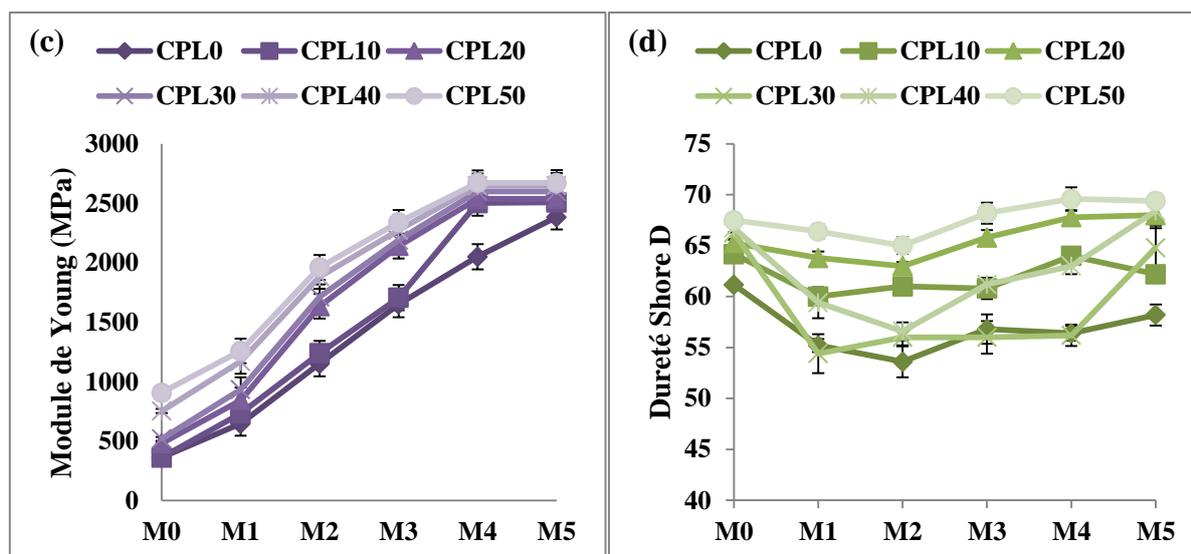


Figure IV.32 : Effet de vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques des composites PVC/Poudre de liège en fonction de temps.

(a) contrainte à la rupture, (b) allongement à la rupture, (c) module de Young et (d) Dureté shore D.

Tous les composites vieillissent ont été caractérisés par l'essai de traction. Il est à noter que les propriétés à la rupture sont très utilisées pour juger l'état de dégradation d'un matériau et, particulièrement, l'allongement à la rupture qui est très sensible, même à des changements infimes.

D'après les figures IV.32 (a, b, c, et d) qui représentent, respectivement, l'évolution de la contrainte, l'allongement, le module de Young et la dureté Shore D des composites sans agent de couplage et les figures IV.33, pour les composites avec agent de couplage en fonction du temps de vieillissement thermique, il est à noter que les valeurs de l'allongement à la rupture pour les composites, connaissent une chute importante après un mois de vieillissement ; cette diminution est estimée à (59.37, 60.82, 77.67, 90.05, 79,80)% pour CPL10, CPL20, CPL30, CPL40 et CPL50 respectivement, par contre, pour le CPL0 la dégradation est constatée à partir du quatrième mois. Pour les composites avec agent de couplage, leur dégradation est plus marquée en comparaison avec les composites sans agent de couplage. Ceci est dû à l'amélioration de l'adhésion interfaciale et, par la suite, à la formation d'un matériau homogène et facilement dégradé. Il est à noter que la contrainte à la rupture a diminué de façon continue depuis les premiers mois d'exposition. Pour les composites sans agent de couplage cette diminution est évaluée à (34.91, 40.29, 47.20, 81.55, 56.41, 55.56)% pour les composites (CPL0, CPL10, CPL20, CPL30, CPL40, CPL50).

Un effet inverse a été détecté pour les composites avec agent de couplage, donc une augmentation progressive pour 2% de PVC-g-AM, et une stabilité a été remarqué au cinquième mois, pour 4% de PVC-g-AM.

Pour le module de Young une augmentation continue a été notée pour toutes les formulations ; la rigidité du matériau s'accroît de plus en plus sous l'effet de la température, ce qui montre la sensibilité des composites avec l'augmentation de la température.

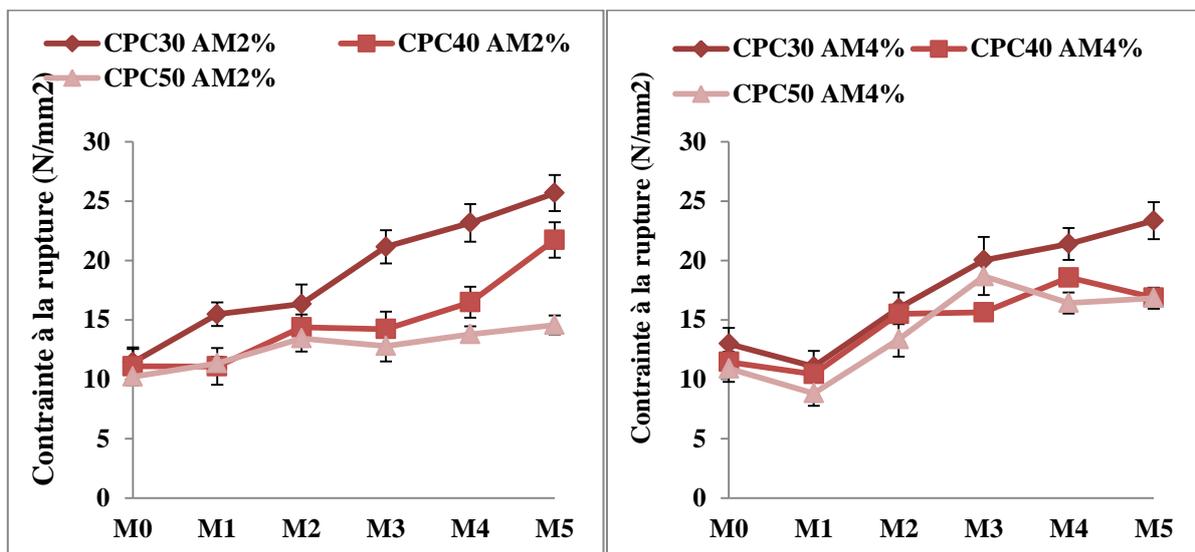
Pour la dureté Shore D, on remarque que les valeurs sont restées pratiquement constantes pendant toute la durée d'étude de vieillissement, pour tous les composites.

La durée de vie d'un matériau est égale au temps durant lequel l'allongement à la rupture est égal à la moitié de celui de l'échantillon initial [140]. Dans ce travail, les composites sans agent de couplage perdent plus de 50% de leur allongement, après 3 mois de vieillissement. Les composites constitués de l'agent de couplage vieillissent dès le premier mois, ce qui nous conduit à affirmer que la poudre de liège a facilité la dégradation de PVC, et cette dernière est plus favorisée par l'ajout de PVC-g-AM.

Il est à noter aussi que la chute des propriétés en traction est due

- ✓ Ala rupture des chaînes multimoléculaires.
- ✓ A l'oxydation qui conduit à l'apparition d'acides carboxyliques

b) Effet de taux de PVC-g-AM



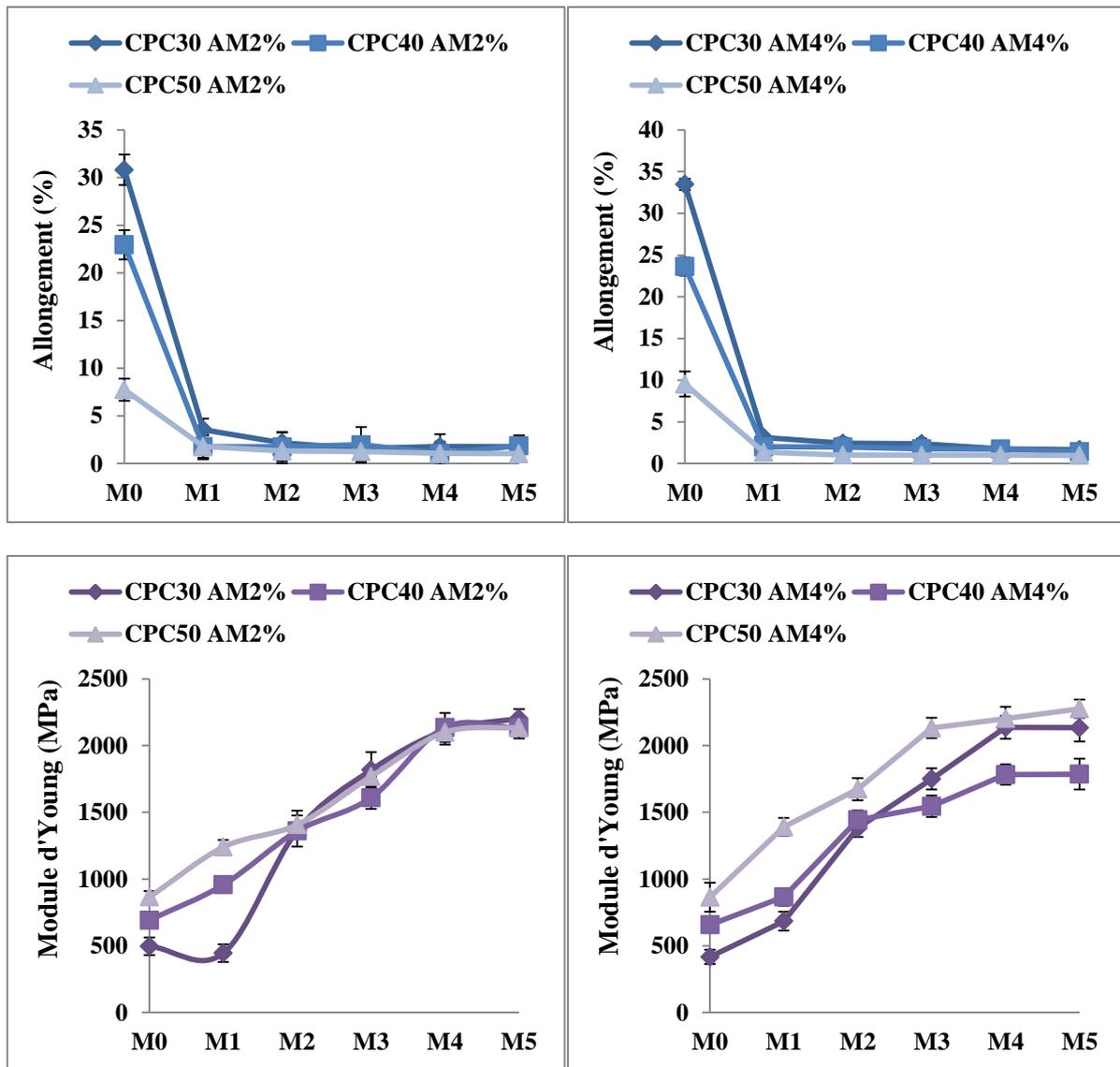
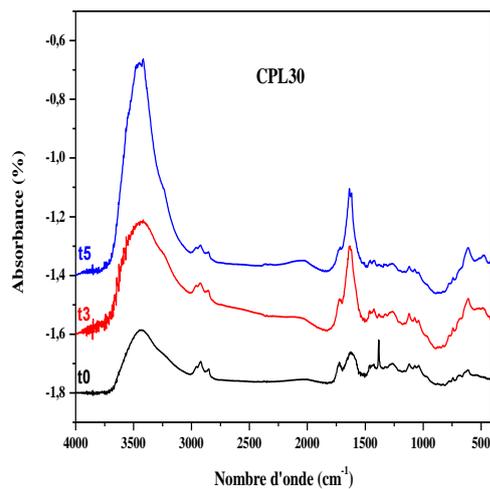
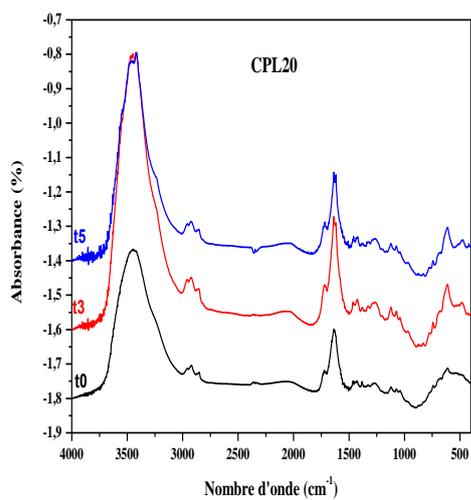
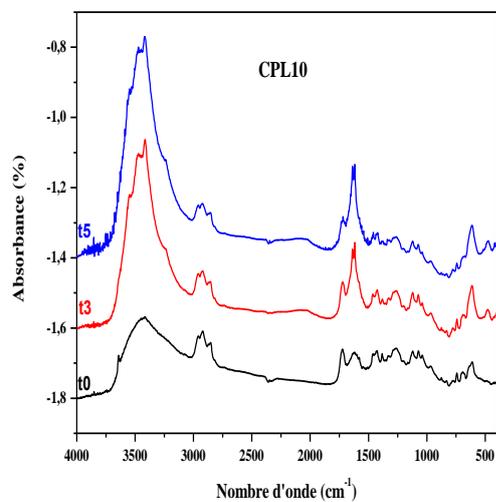
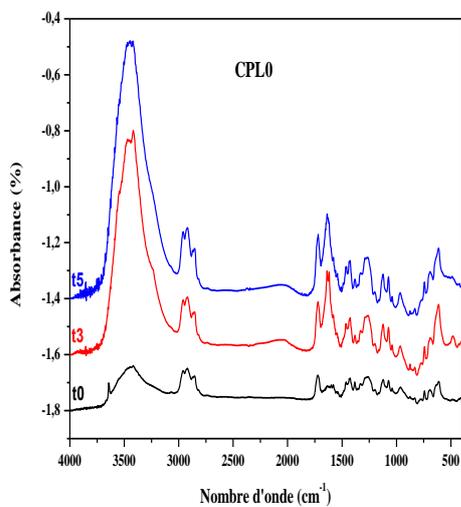


Figure IV.33 : Effet de vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques des composites traités avec l'agent de couplage, en fonction du temps.

IV.5.2. Analyse par IR

a) Effet de taux de charge



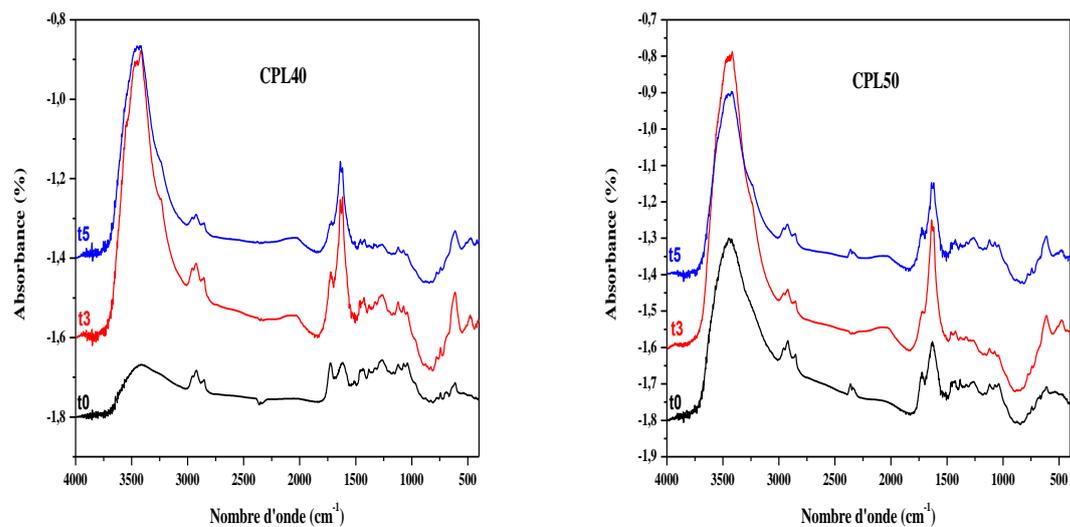
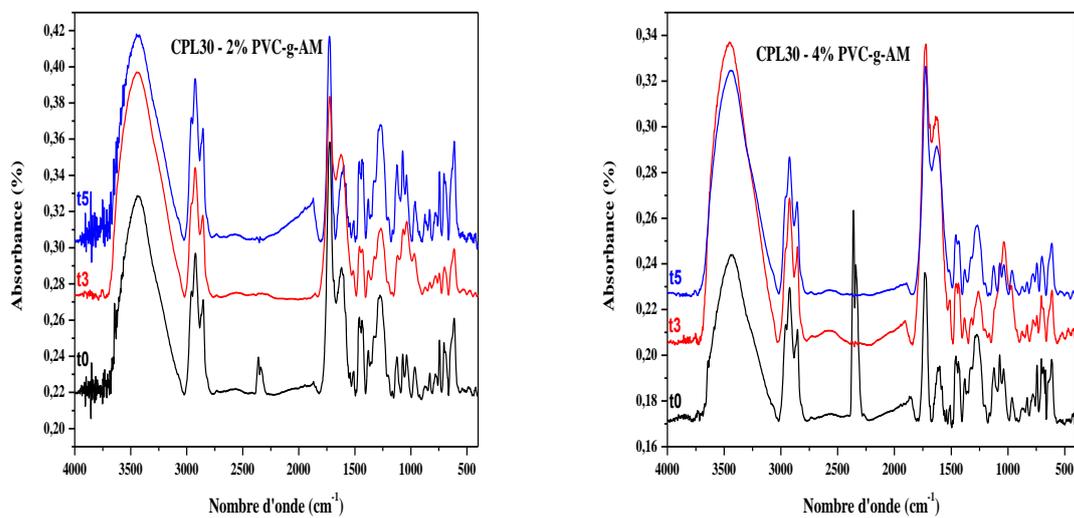


Figure IV.34 : Spectres infrarouge montrant l'effet de vieillissement thermique des composites PVC/Poudre de liège.

b) Effet de taux de PVC-g-AM



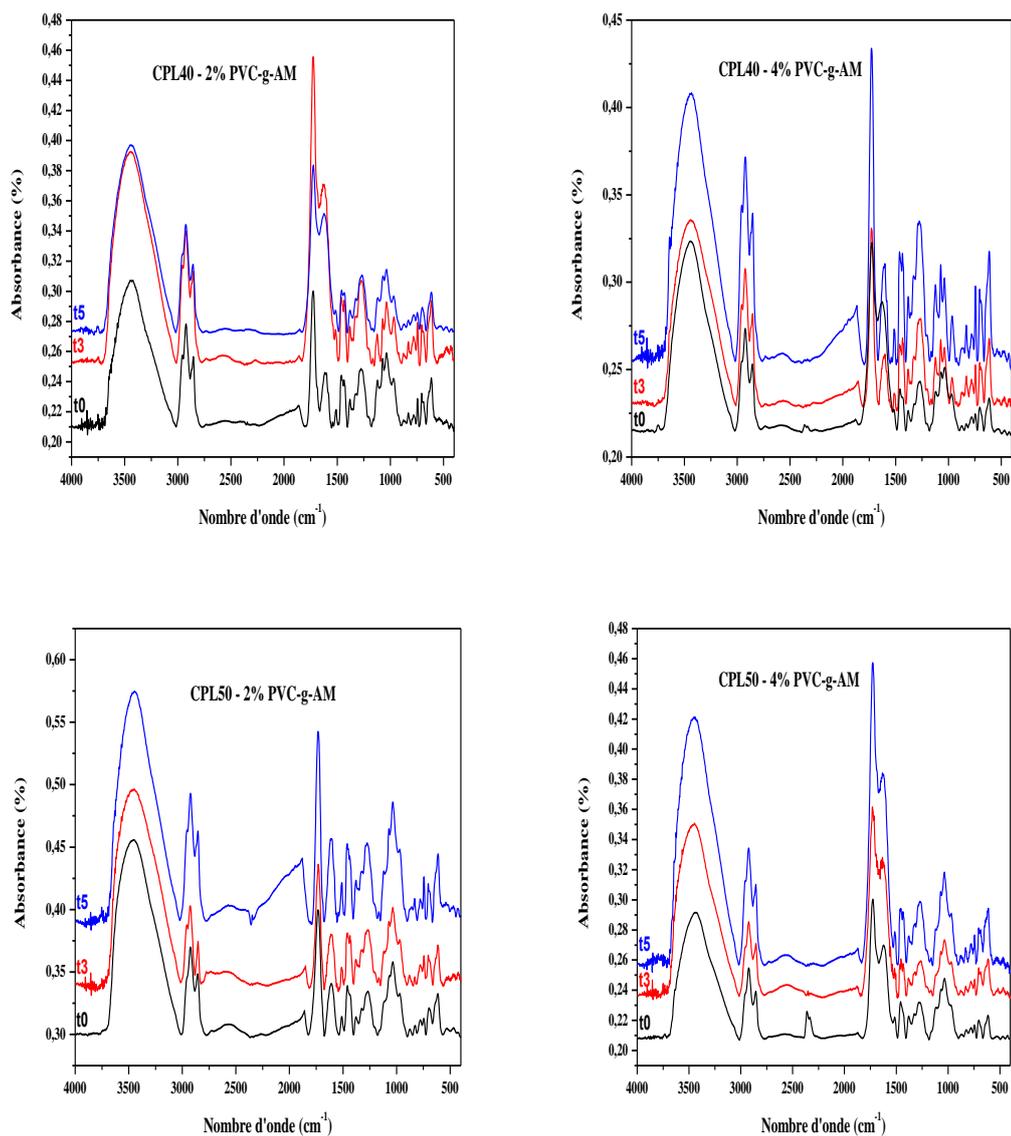


Figure IV.35 : Spectre infrarouge montrant l'effet de vieillissement thermique sur les composites traités par l'agent de couplage, en fonction du temps.

Les spectres infrarouge PVC /poudre de liège des différentes formulations sont présentés dans les figures précédentes et seront utilisés comme références. Dans ces spectres, on y trouve toutes les bandes caractéristiques du PVC et du liège.

Tableau IV.8 : Attribution des bandes IR du PVC vierge

Nombre d'onde (cm⁻¹)	750 - 850	830 - 970	1200 - 1260	2850 - 2970	2970
Mode de vibration et attribution	Elongation C-Cl	Déformation des CH ₂	Déformation des CH	Elongation des CH ₂	Elongation des CH

Pour les charges végétales les bandes caractéristiques sont les suivantes

Tableau IV.9 : Principales bandes infrarouges observées dans les polysaccharides [23].

Bande (cm ⁻¹)	Attribution majeure	Source
3125 – 3600	liaison O-H	Polysaccharides
2885	C-H (élongation symétrique)	Polysaccharides
2850	CH ₂ (élongation symétrique)	Graisses
1730 – 1760	Groupe ester C=O (élongation symétrique)	Xylènes (hémicelluloses)
1630 – 1670	H ₂ O absorbée	Eau
1505	C=C cycle aromatique (élongation symétrique)	Lignines
1425	Déformation dans le plan de groupes C-H et vibration aromatique	Pectines, lignines, hémicelluloses,
1375	Déformation dans le plan de groupe CH ₂	Polysaccharides
1335	C-O cycle aliphatique	Cellulose
1240	Déformation des groupes acétyles (xylènes)	Lignine
1162	C-O-C (élongation antisymétrique)	Cellulose, hémicelluloses
895	Vibration des liaisons glycosidiques	Polysaccharides
670	C-OH de déformation	Cellulose

La figure IV.34 illustre la superposition des spectres PVC / liège avec différents taux de charges pendant 5 mois, à 100°C. Une nette diminution de l'intensité des bandes caractéristiques est observée, ce qui indique que des modifications importantes ont eu lieu. L'ajout de liège favorise la dégradation de la chaîne polymérique de PVC (augmentation du nombre d'insaturation par séquence polyène).

IV.5.3. Test de colorimétrie

Tous les échantillons ayant subi le test de vieillissement thermique ont été analysés, soit cinq échantillons par formulation.

La figure IV. (36 et 37) illustre les changements de couleur observés en surface, des matériaux, après chaque mois de vieillissement et la figure IV.38 présente l'évolution de L^* , a^* , b^* pour chaque formulation, en fonction du temps de vieillissement.

On remarque, tout d'abord, que la matrice le PVC sans charge, présente de grandes variations de a^* et L^* : a^* augmente de près de 20% et L^* diminue de 30% par rapport à leur valeur initiale. Cela correspond respectivement à une couleur tendant vers le rouge et devenant plus sombre (Figure IV.36) ; cela est dû au dégagement de chlore dans le PVC, ce qui provoque sa dégradation.

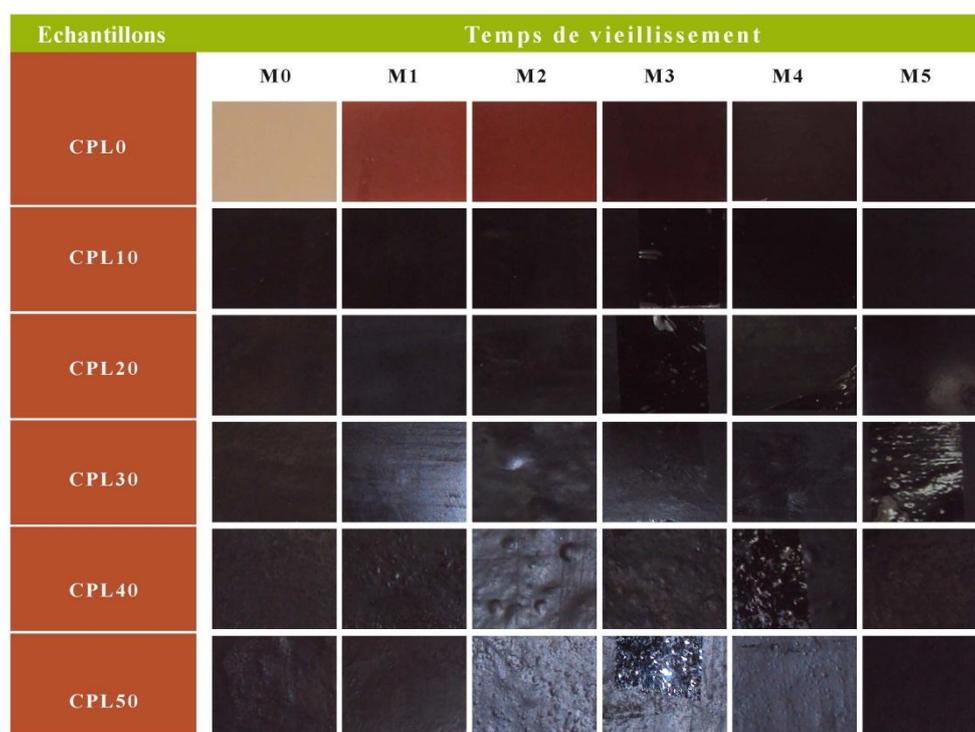


Figure IV.36 : Aperçu des couleurs relatives aux composites PVC/Poudre de liège (avant et après vieillissement thermique).

Par contre, les composites chargés avec la poudre de liège, présentent de très faibles variations (presque nulles) pour a^* , L^* et b^* , donc y a pas de changement de couleur durant toute la durée du vieillissement. Ceci nous conduit à déduire que la poudre de liège confère au PVC une bonne stabilité thermique.

En ce qui concerne les composites avec agent de couplage, une stabilité dans leur coloration (Figure IV.37) pendant toute la durée de vieillissement est confirmée par les paramètres a^* , L^* et b^* .



Figure IV.37 : Aperçu des couleurs relatives aux composites constitués de PVC-g-AM, (avant et après vieillissement thermique).

La stabilité globale de la couleur de surface des matériaux est appréciée en comparant les variations de E^* (Figure IV (39 et 41)). On remarque que le PVC sans poudre de liège est le matériau qui subit la plus grande variation globale de couleur ($\Delta E > 35\%$). Par contre, les autres formulations sont stables durant toute la durée du vieillissement.

Ceci peut s'expliquer par la composition chimique de la poudre de liège comprenant la subérine (polymère aliphatique) plus stable thermiquement, ce qui confère cette stabilité aux composites chargés.

a) Effet de taux de la poudre de liège

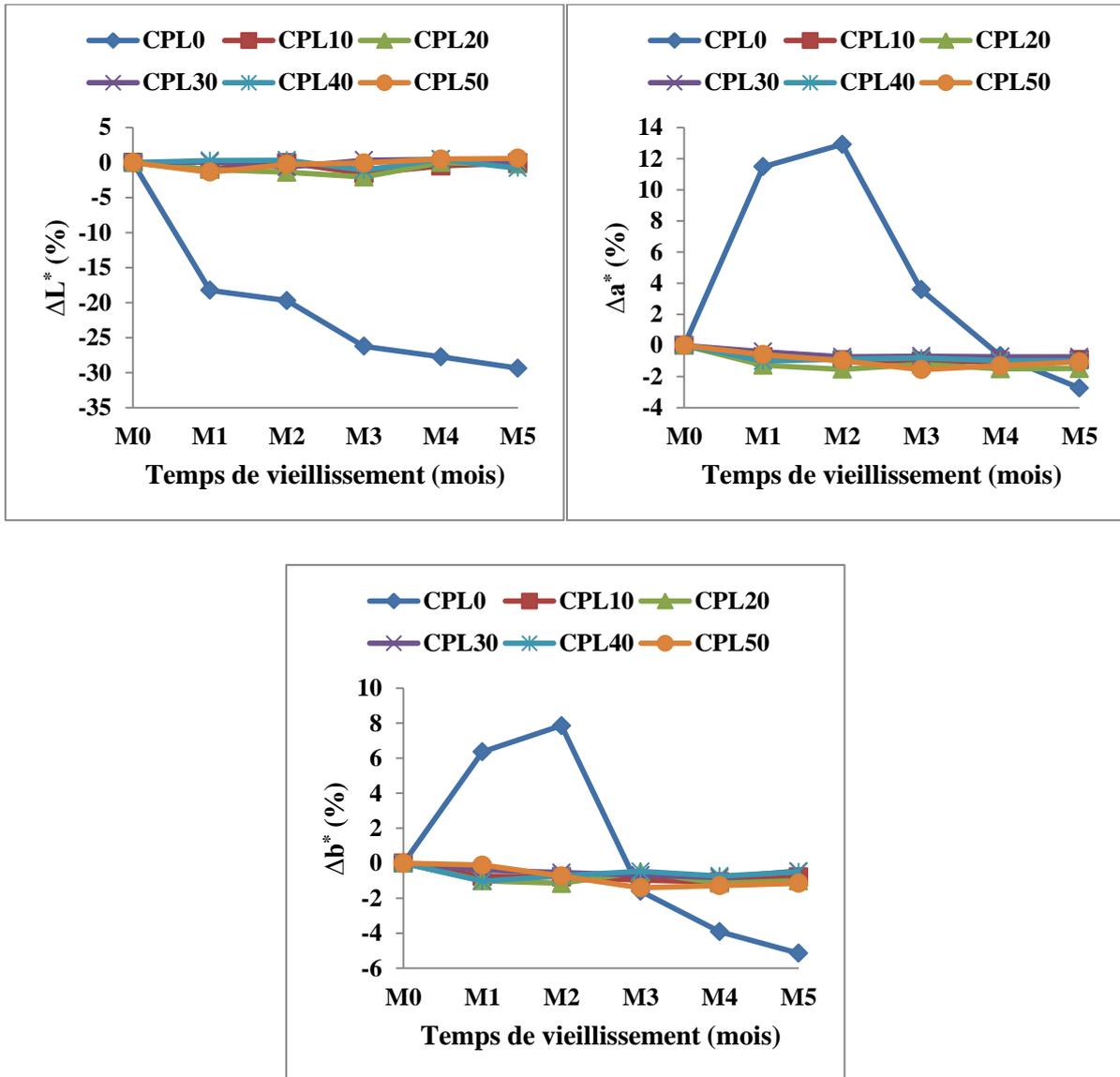


Figure IV.38 : Evolution des paramètres ΔL^* , Δa^* et Δb^* en fonction de la durée de vieillissement, pour les composites PVC/Poudre de liège

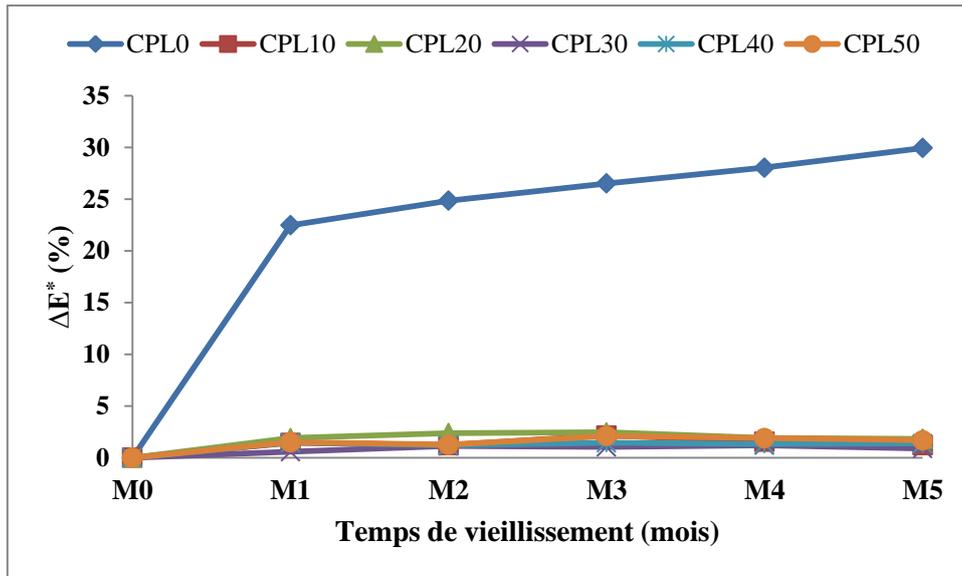
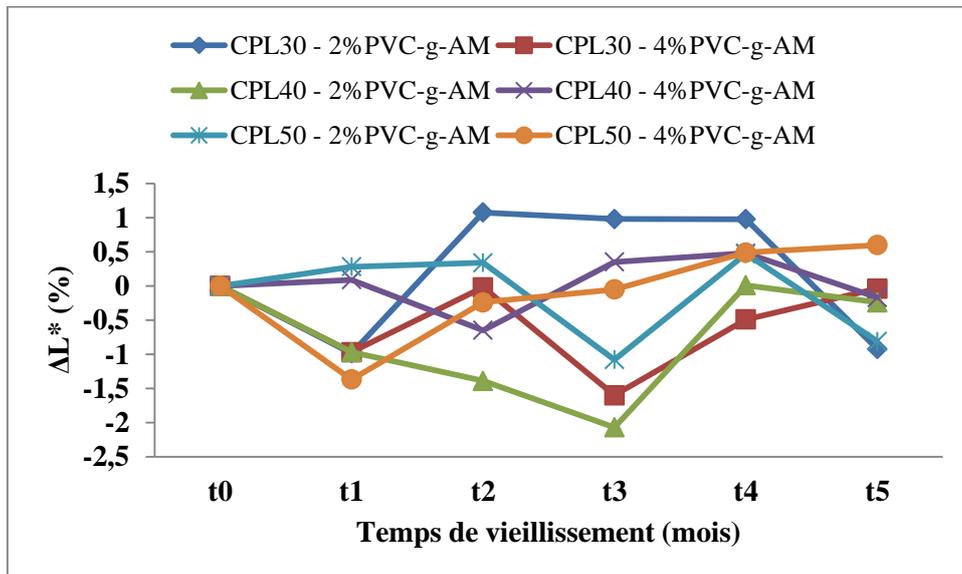


Figure IV.39 : Evolution de ΔE^* en fonction de la durée de vieillissement pour les composites PVC/Poudre de liège.

b) Effet de taux de PVC-g-AM



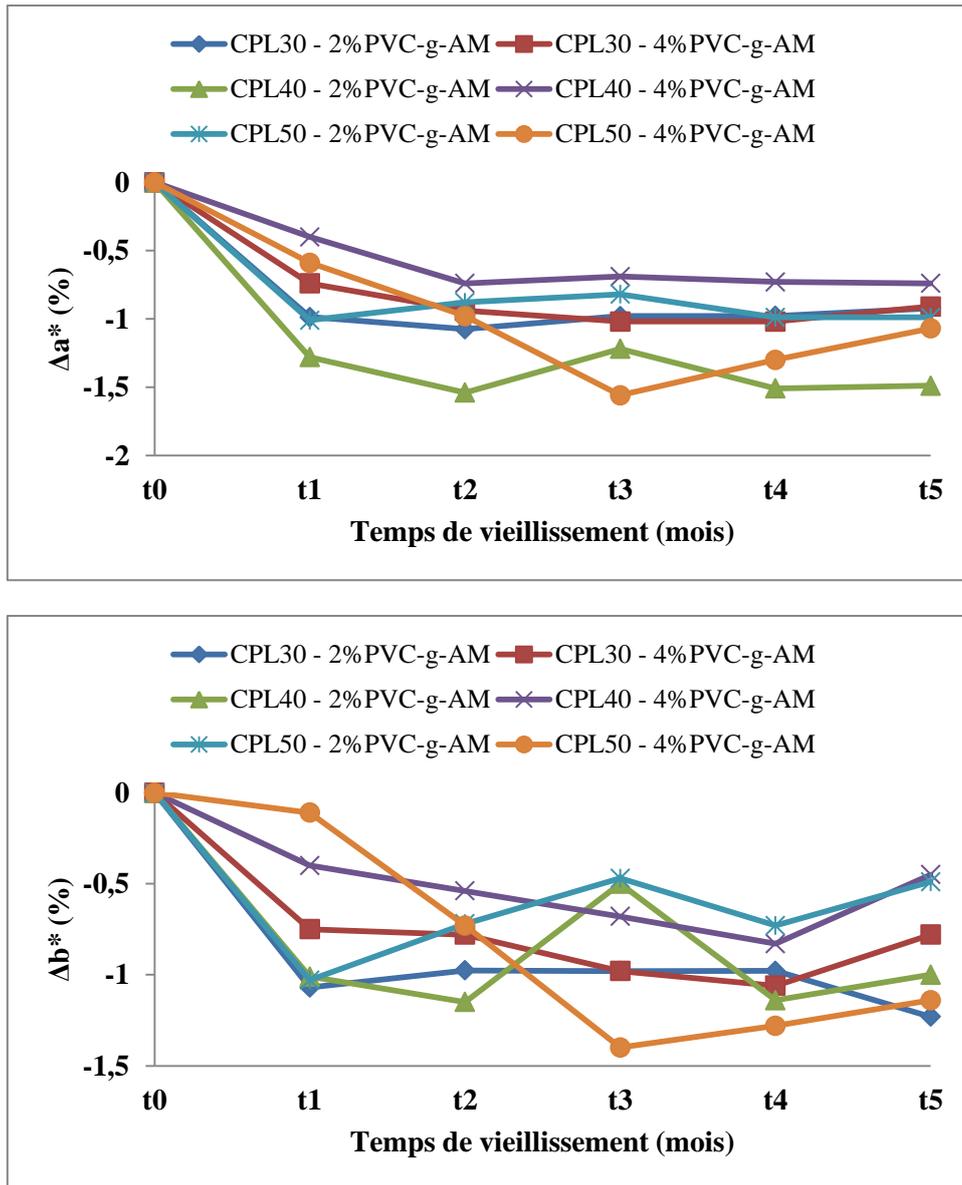


Figure IV.40 : Evolution des paramètres ΔL^* , Δa^* et Δb^* en fonction de la durée de vieillissement, pour les composites constitués PVC-g-MA.

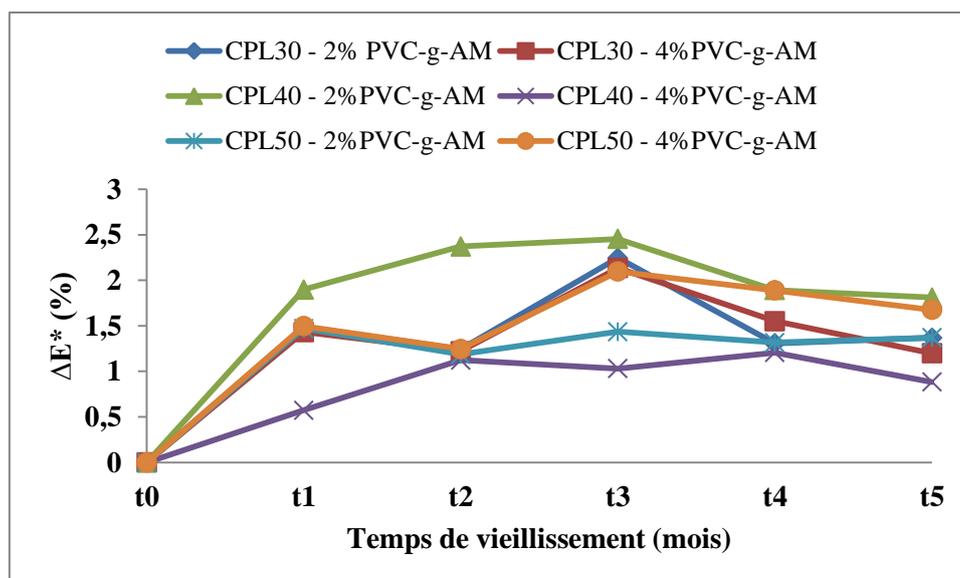


Figure IV.41 : Evolution de ΔE^* en fonction de la durée de vieillissement, pour les composites PVC/Poudre de liège.

IV.6. Etude de la variation de la température dans le matériau composite

IV.6.1. Simulation numérique par « FLUENT 6.3 »

Dans ce qui suit, nous présentons une simulation numérique effectuée sur le matériau retenu dans le but d'étudier la propagation de la chaleur à l'intérieur de ce dernier. Il est à noter que, pour cette initiative, nous avons utilisé le logiciel « FLUENT 6.3 ».

Afin d'établir cette simulation, nous avons procédé comme suit:

IV.6.1.1. Maillage sous Gambit

On introduit les dimensions de la plaque (épaisseur, largeur, et longueur).

On se retrouvera avec deux zones pour les conditions aux limites (voir figure 42) :

- Les parois supérieures et les parois inférieures, de types Wall ;
- L'entrée et la sortie, de type Wall ;

Le domaine est maillé en éléments Quad, $\Delta x = \Delta y = 3/1000$ mm.

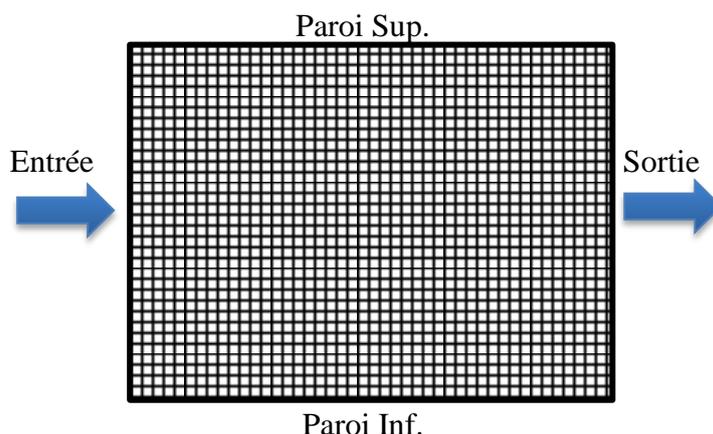


Figure IV.42 : Domaine à mailler sous Gambit

IV.6.1.2. Sous fluent

On introduit les conditions aux limites

Les caractéristiques du matériau

La densité

La conductivité thermique

La chaleur spécifique

On suppose que le régime soit stationnaire ;

Pour notre simulation, la plaque est soumise à différents climats

1^{er} cas : Climat chaud pour assurer la température ambiante

2^{ème} cas : Climat froid pour assurer la température ambiante

3^{ème} cas : Climat chaud pour assurer une température très froide

On se trouvera avec les cartes suivantes :

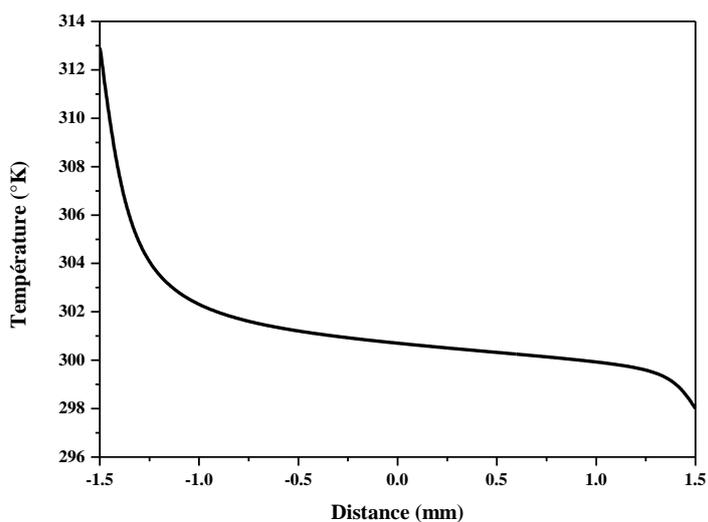
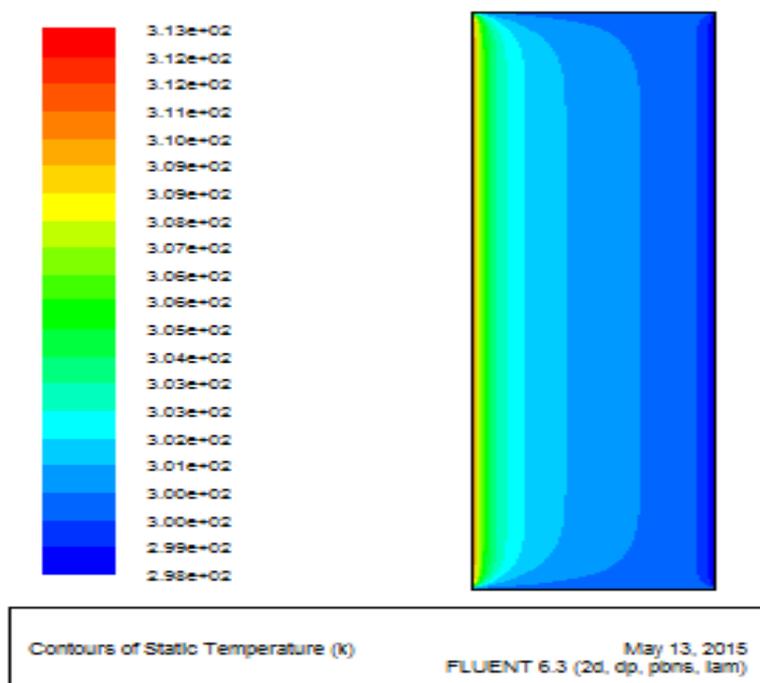


Figure IV.43 : Variation de la température dans le matériau dans un intervalle
(40 – 25)°C.

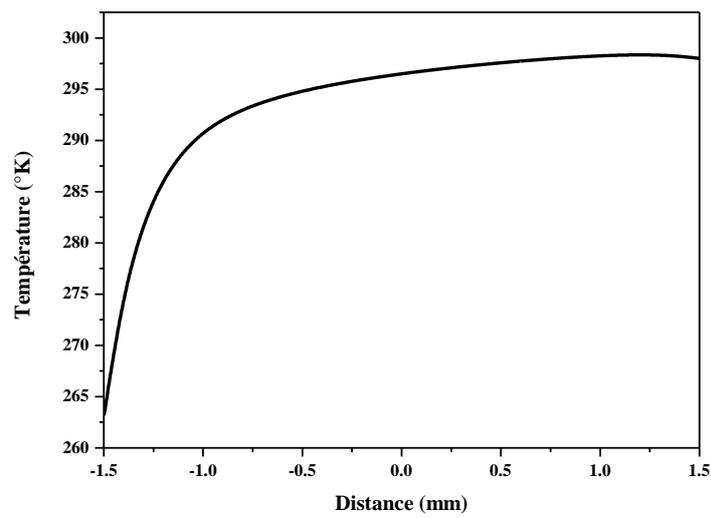
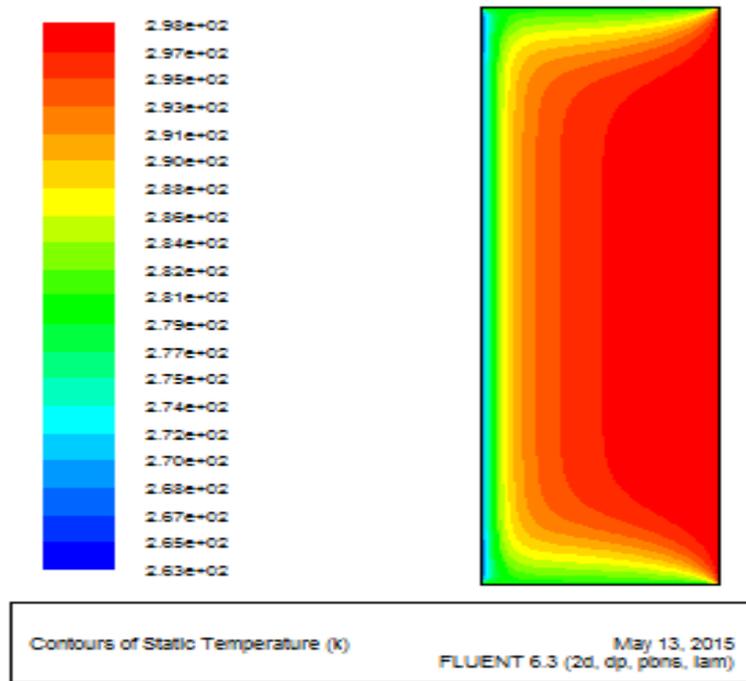


Figure IV.44 : Variation de la température dans le matériau dans un intervalle
 (25 – (-10)°C

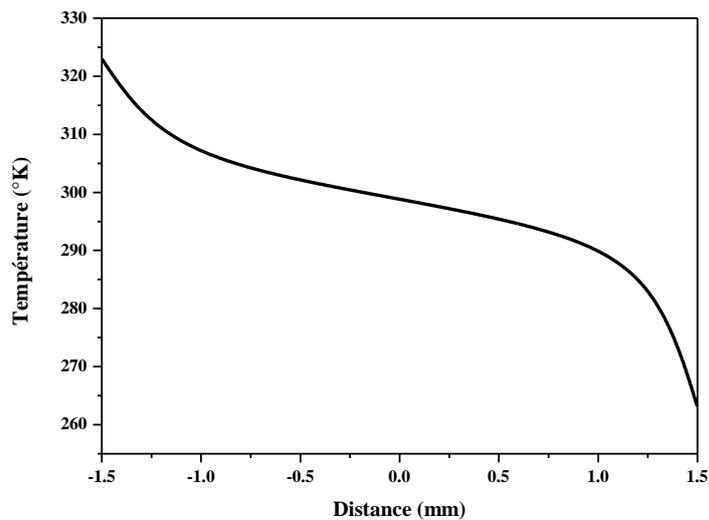
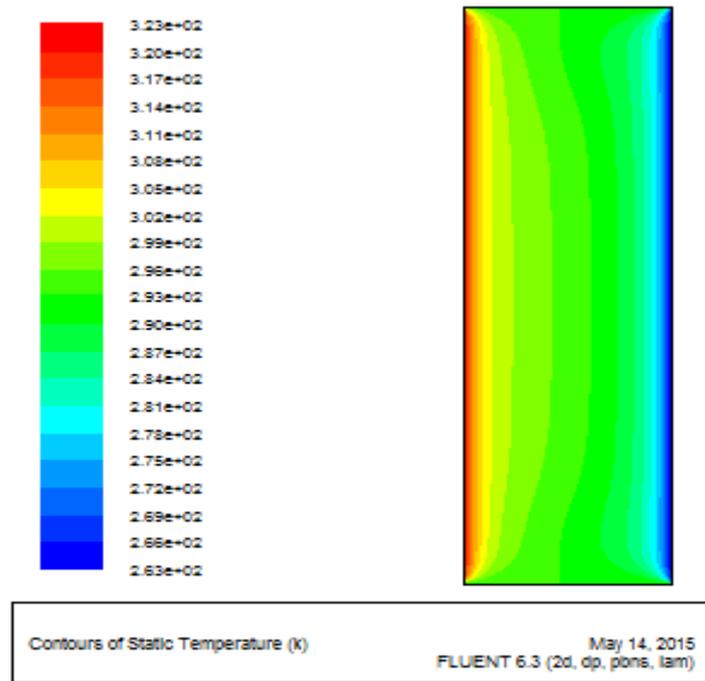


Figure IV.45 : Variation de la température dans le matériau dans un intervalle $(40 - (-10)^{\circ}\text{C}$.

Pour la démarche, on s'est fixé sur le composite CPL40 – 4% PVC-g-AM, qui nous a permis d'effectuer la simulation. Il est à noter, de cette analyse, que le matériau utilisé (plaque) possède un pouvoir d'isolation thermique important car, il est constitué d'une poudre de liège qui améliore l'isolation thermique du PVC lequel est le constituant initial du matériau. Ceci

est confirmé par le fait que la conductivité thermique du composite CPL40 – 4% PVC-g-AM, est la plus faible par rapport aux conductivités thermiques des autres composites.

Les résultats fournis par la simulation montre clairement que ce matériau présente une grande capacité d'isolation thermique car sa conductivité thermique est faible (0,09) et sa chaleur spécifique est élevée en comparaison avec les autres formulations on peut donc affirmer que ce matériau offre un très bon confort thermique, et peut être l'utilisé dans la construction comme revêtement de mur. De même, on peut l'utiliser pour l'isolation des chambres froides. Alors le matériau élaboré possède des propriétés très intéressantes: une bonne légèreté, un bon pouvoir d'isolation thermique, une capacité de résister au choc (élément non structurel) lesquelles favorisent l'utilisation de ce matériau dans le domaine de la construction.

Conclusion

et

Perspectives

Conclusion

L'objectif principal de ce travail visait principalement à valoriser la poudre de liège en la combinant au PVC.

A cet effet, nous avons procédé à l'élaboration d'un composite constitué d'une matrice de polychlorure de vinyle (PVC) et de poudre de liège (granulométrie 31 μ m) dont les taux variaient de 0% à 50 %, par pas de 10%. Ceci a permis de faciliter l'explication de certaines caractéristiques mesurées sur la résine thermoplastique obtenue par calandrage.

Par ailleurs, étant donné que la poudre de liège et le PVC ont présenté une mauvaise adhésion, nous avons procédé à la synthèse d'un agent de couplage (PVC-g-AM) dans lequel différents taux (2% et 4%) ont été incorporés pour l'élaboration de composites (PVC et poudre de liège) à des pourcentages de 30%, 40% et 50% de la charge. Ceci nous a permis, grâce aux techniques de caractérisations, de recueillir des informations intéressantes relatives à l'effet du taux de charge et celui de l'agent de couplage sur les propriétés des composites élaborés.

L'analyse des résultats expérimentaux nous conduisons donc à affirmer que :

Les analyses IRTF et MEB du PVC-g-AM synthétisé, ont confirmé l'efficacité du greffage de l'anhydride maléique sur les chaînes macromoléculaires de polychlorure de vinyle, avec un taux de 2.9% : la spectroscopie IRTF révèle la présence de bandes d'absorption à 1757 cm^{-1} et 1797 cm^{-1} , caractéristiques aux groupements carbonyles (C=O), tandis que l'absence de la bande d'absorption à 1600 cm^{-1} – 1500 cm^{-1} , caractéristique des doubles liaisons, a confirmé l'absence de l'AM qui n'a pas réagi, car éliminé par des lavages.

Le taux d'absorption d'eau des composites augmente avec le temps d'immersion et la teneur en poudre de liège. Cependant, l'ajout de (2% et 4%) de PVC-g-AM réduit ce taux d'absorption de manière significative, pour les composites.

Un effet négatif sur la contrainte et l'allongement à la rupture en raison de l'augmentation du taux de charge dû au défaut de compatibilité à l'interface. Par contre, le module d'élasticité et la dureté shore D évoluent progressivement avec le taux de charge, d'où une diminution de la flexibilité et une augmentation de la rigidité des matériaux composites, confirmés au MEB par l'analyse des faciès de rupture

Les composites constituants de l'agent de couplage, ont présenté de meilleurs résultats mécaniques par rapport à ceux sans agent de couplage.

L'agent de couplage a contribué à l'amélioration des propriétés interfaciales PVC/Poudre de liège. Cela s'est traduit par l'obtention de meilleures propriétés mécaniques (module d'Young plus important). En revanche, l'allongement à la rupture a subi une nette diminution, quelque soit le taux de charge et malgré l'incorporation de l'agent de couplage.

L'ensemble des données recueillies sur les propriétés thermiques des composites par ATG/DTG, montrent que la charge lignocellulosique retarde sensiblement la décomposition du polychlorure de vinyle. Autrement dit, elle joue le rôle d'inhibiteur de la dégradation thermique. Par ailleurs, il apparaît que l'ajout de l'agent de couplage a un effet important sur la stabilité thermique des composites élaborés.

La conductivité thermique et la résistance d'isolation ont montré que l'incorporation de la poudre de liège contribue à l'obtention d'un matériau isolant thermiquement, propriété favorisée par l'ajout de PVC-g-AM.

Pour ce qui est test de vieillissement, la poudre de liège facilite la dégradation du composite ; et que cette dernière est accentuée en présence de PVC-g-AM, résultats confirmés par des analyses mécaniques et de spectrométrie IR.

Pour la rubrique simulation numérique, on peut noter que ce matériau possède un pouvoir d'isolation thermique important, même à de faibles épaisseurs, favorisant alors son utilisation dans la construction.

Perspectives

Il serait intéressant de poursuivre ce travail en :

Elaborant des matériaux composites à base de PVC/poudre de liège à différentes tailles par les procédés d'extrusion ou d'injection.

Utilisant d'autres techniques de traitement (corona, plasma) que nous n'avons pas pu essayer, afin d'apporter des éléments de réponse au problème d'adhésion à l'interface fibre/matrice.

Etudiant la biodégradabilité et la durabilité de ces matériaux pour mieux préciser leurs domaines d'application.

*Références
bibliographiques*

- [1] Franck M., (2003), Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique: Aptitude au postformage». Thèse de doctorat, Université Laval, Québec.
- [2] Varela M.C., (2004), Le liège et le système de chêne-liège. Station de recherche forestière nationale d'Oeiras, Portugal. H.D.E écrit "
- [3] Gil L., Moiteiro, C., (2002), Cork. Dans : Ullmann encyclopedia of industrial chemistry, Weinheim, Wiley-VCH, 9: 503-522.
- [4] Yalaoui M., (2004), L'industrie du liège en difficulté. Copyright © algerie-dz.com.
- [5] Moiteiro C., Marcelo Curto M.J., Mohamed N., Bailen M., Martinez D.R., Gonzalez C.A., (2006), Biovalorization of friedelane triterpenes derived from cork processing industry byproducts. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54: 3566-3571.
- [6] Villaescusa I., Fiol N., Cristiani F., Floris C., Lai S., Nurchi V.M., (2002), Copper (II) and nickel (II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: A NMR and potentiometric study. Polyhedron, 21: 1363-1367.
- [7] Domingues V., Alves A., Cabral M., Delerue M.C., (2005), Sorption behaviour of bifenthrin on cork. Journal of Chromatography A, 1069: 127-132.
- [8] Natividade J.V., (1956) : Subériculture, Edition Française de l'ouvrage Portugais subéricultura, Nancy, école national des eaux et forêts, 303.
- [9] Yalaoui M., (2000), La production du liège brute. Colloque de chêne liège, 15 et 16 Juin 2000- France.
- [10] Barbero M. ; Quezel P., (1979), Contribution à l'étude des groupements forestiers de Chypre. Phytosociologiques N.S., VI, 9-34.
- [11] DGF., (2003), Direction générale des forêts.
- [12] Cobra J., (2000), Le future de chêne liège, la réalité présente et les incertitudes de demain. Colloque de chêne liège, 15 et 16 Juin 2000- France
- [13] Cantat R., Piazzettar R., (2005), La levée du liège ; Guide technique et de vulgarisation, Institut Méditerranéen du Liège.
- [14] Charte de bonnes pratiques de la récolte de liège en Aquitain, (2006).
- [15] Fialho C., Lopes F., Pereira H., (2001), The effect of cork removal on the radial growth and phenology of young cork oak trees. Forest Ecology and Management, 141: 251-258.
- [16] Gil A.M., Lopes M.H., Pascoal N.C., Callaghan P.T., (2000), An NMR microscopy study of water absorption in cork. Journal of Materials Science, 35: 1891-1900.

- [17] Kolattukudy P.E., (1980), Biopolyester membranes of plants: Cutin and suberin. *Science*, 208: 990-1000.
- [18] Plastics Europe, (2006), An analysis of plastics production, demand and recovery in Europe. *Plastics Europe*, P 22.
- [19] Silva S.P., Sabino M.A., Fernandes E.M., Correlo V.M., Boesel L.F., Reis R.L., (2005), Cork: Properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50: 345-365.
- [20] Marques A.V., Pereira H., Meier D., Faix O., (1994), Quantitative analysis of cork (*Quercus suber* L.) and milled cork lignin by FTIR spectroscopy, analytical pyrolysis, and total hydrolysis. *Holzforschung*, 48: 43-50.
- [21] Asensio A., Seoane E., (1987), Polysaccharides from the cork of *quercus suber*, I. Holocellulose and cellulose. *Journal of Natural Products*, 50: 811-814.
- [22] Pereira H., (1988), Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Science and Technology*, 22: 211-218.
- [23] Pereira H., (2007), Density and moisture relations. Dans : *Cork*. 1ère Ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam. 187-205.
- [24] Rosa M., Pereira H., Fortes M., (1990), Effects of hot water treatment on the structure and properties of cork. *Wood and Fiber Science*, 22: 149-164.
- [25] Rosa M.E., Fortes M.A., (1988), Thermogravimetric analysis of cork. *Journal of Materials Science Letters*, 7: 1064-1065.
- [26] LeVan S.L., (1989), Thermal degradation. *Concise Encyclopedia of Wood & Wood-Based Materials*, 1ère Ed; Schniewind, Arno P., Elmsford, 271-273.
- [27] Rosa M., Fortes M., (1989), Effects of water vapour heating on structure and properties of cork. *Wood Science and Technology*, 23: 27-34.
- [28] Assor C., Placet V., Chabbert B., Habrant A., Lapierre C., Pollet B., Perré P., (2009), Concomitant changes in viscoelastic properties and amorphous polymers during the hydrothermal treatment of hardwood and softwood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 6830-6837.
- [29] Anjos O., Pereira H., Rosa M.E., (2008), Effect of quality, porosity and density on the compression properties of cork. *European Journal of Wood and Wood Products*, 66: 295-301.
- [30] Rosa M.E., Fortes M.A., (2009), Recovery of used cork stoppers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 344: 97-100.
- [31] C.M.C.P.S., Fernandes A.C., de Almeida B.D.J.V.S., (1993), The surface tension of cork from contact angle measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 156: 195-201.

- [32] Cordeiro N., Aurenty P., Belgacem M.N., Gandini A., Neto C.P., (1997), Surface properties of suberin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187: 498-508.
- [33] Wu S., (1971), Calculation of interfacial tension in polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 34: 19-30.
- [34] Cordeiro N., Neto C.P., Gandini A., Belgacem M.N., (1995), Characterization of the cork surface by inverse gas chromatography. *Journal of Colloid and Interface Science*, 174: 246-249.
- [35] Lança M.C., Wirges W., Neagu E.R., Gerhard R., Marat M.J., (2007), Influence of humidity on the electrical charging properties of cork agglomerates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353: 4501-4505.
- [36] Corticeira Amorim, (2006), Cap sur le développement durable. Rapport de développement durable, www.corticeiraamorim.com.
- [37] Lequin S., Chassagne D., Karbowski T., Gougeon R., Brachais L., Bellat J.P., (2010), Adsorption equilibria of water vapor on cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58: 3438-3445.
- [38] Emanuel M.F., Vitor C.M., José C.A.M., João M.F., Rui L., (2011), Properties of new cork-polymer composites: Advantages and drawbacks as compared with commercially available fibreboard materials *Reisa Composite Structures* 93, 3120-3129.
- [39] Emanuel M.F. , Vitor C.M. , João M.F. , Rui R.L., (2014), Polypropylene-based cork-polymer composites: Processing parameters and properties, *Composites Part B: Engineering* 66, 210-223.
- [40] Graça J., Santos S., (2006), Linear aliphatic dimeric esters from cork suberin. *Biomacromolecules*, 7: 2003-2010.
- [41] Diaz P.A., Diaz D.M.A., Macias-Garcia A., de la Rosa B.P., Gomez Serrano V., (2003), Bending strength of black and composite agglomerates of cork, *Materials Letters* 57, 4004-4008.
- [42] Carla V., Andreia S.F., Carmen F.S.R., Armando S.J.D., Carlos P.N., (2013), Novel sustainable composites prepared from cork residues and biopolymers, *biomass and bioenergy* 55, 148- 155.
- [43] Trotignon J.P., Verdus J., Dobraczynski A., Piperau M., (1996), *Matières plastiques, structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*. Édition Nathan.
- [44] Hans H.K., Nicole H., Christopher J.P., Pierre D., (2001), *Matériaux polymères, Propriétés mécaniques et physiques, Traité des Matériaux*, Presses Polytechniques et Université ROMANDES,

- [45] Barun G.S., Isabela R., Marie P.L.G., (2007), Surface properties and adhesion of wood fiber reinforced thermoplastic composites, *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects*, 302, 388–395.
- [46] Mercier J.P., 1983, *Polymérisation des monomères vinyliques*, Press. Polytechnique, Romandes.
- [47] Saeki Y., Emura J., (2002), Technical progress for PVC production, *Prog. Polym. Sci.* 27, 2055-2131.
- [48] Owen E.D., (1984), *Degradation and stabilization of PVC*. Elsevier Applied Science Publishers Ltd.
- [49] Zdenek H., Patrice G., Christian S., Jean J.C., *Poly (chlorure de vinyle) ou PVC*, am 3325; *Technique d'ingénieur*.
- [50] Seyni A., (2008), propriétés physico-chimiques et d'usage des matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage, thèse de doctorat, université de Toulouse.
- [51] Christophe B., (2002), Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase, *Composites: Part A*, 33 939–948.
- [52] Pouzet S., Le Bolay N., Ricard A., Jousse F., (1993), Chemical sythesis and microwave properties of polypyrrole in polycarbonate matrix, *Synthetic Metals* 55, 1079-1084.
- [53] Nassar M.A., Abdelwahab N.A., Elhalawany N.R., (2009), Contributions of polystyrene to the mechanical properties of blended mixture of old newspaper and wood pulp, *Carbohydrate Polymers*, 76, 417-421.
- [54] De la Orden M.U., Sanchez G.C., Quesada G.M., Urreaga M.J., (2010), Effect of different coupling agents on the browning of cellulose polypropylene composites during melt processing, *Polymer Degradation and Stability* 95, 201-206.
- [55] Baroulaki I., Karakasi O., Pappa G., Tarantilli P.A., Economides D., Magoulas K., (2006), Preparation and stydy of plastic compounds containing polyolefins and post used newspaer fibers, *Composites: Part A* 37, 1613-1625.
- [56] Nygard P., Tanem B.S., Karlsen T., Brachet P., Leinsvang B., (2008), Extrusion-based wood fiber-PP composites: wood powder and pelletized wood fibers-a comparative study *composite science and technology* 68, 3418-3428.
- [57] Bangtsson M., Le Baillif M., Oksman K., (2007), Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fiber-Polypropylène composites, *composites: Part A* 38, 1922-1931.
- [58] Migneault S., Koubaa A., Erchiqui F., Chaala A., Englund K., Wolcott Michael P., (2009), Effect of processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic composites: *Part A*, 40, 80-85.

- [59] Agassant J.F., Hinault R., (2001), *Plastique et composite : le calandrage, technique d'ingénieur.*
- [60] Jiang H., Kamdem D.P. (2004), Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review. *Journal of Vinyl & Additive Technology* 10(2):59-69.
- [61] Kokta B.V., Maldas D., Daneault C., Béland P. (1990), Composites of poly(vinyl chloride) and wood fibers. Part II: Effect of chemical treatment. *Polymer Composites* 11(2):84-89.
- [62] Ouajai S., Shanks R.A.,(2005), Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments, *Polymer Degradation and Stability* 89, 327-335.
- [63] Laurent A.M., (2007), Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité, thèse de doctorat : INPT-France P. 38.
- [64] Gherardi B., (1998), Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse chimie-physique : Université d'Orléans, 160.
- [65] Collin X., (2001), Modélisation Cinétique de la Thermo oxydation de Matériaux Polymères et Composites à Hautes Performances Thermomécaniques, Thèse ENSAM.
- [66] Verdu J., (1980), Vieillesse physique, *Techniques de l'ingénieur.*
- [67] Quet, J.P., (1992), Polyéthylènes linéaires. Volume 4, traité Génie des Procédés.
- [68] Biron M., (1998), Tableaux comparatifs. In *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites, Techniques de l'Ingénieur; Vol. AM 3 306, p 34.*
- [69] Jean P.M., Ernest M., (1996), *Traité des matériaux. Chimie des polymères - Synthèses Réactions dégradations.* Presses Polytechnique Romandes. Lausanne, P 392-438.
- [70] George B., Suttie E., Merlin A., Deglise X., (2005), Photodegradation and photostabilization of wood - the state of the art. *Polymer Degradation and Stability* 88(2): 268-274.
- [71] Colom X., Carrillo F., Nogues F., Garriga P., (2003), Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability* 80(3): 543- 549.
- [72] Kiguchi M., Kataoka Y., Matsui H., (2005), Preliminary study of weathering performance of wood fibre-polymer composites, 2nd Wood Fibre Polymer Composites Symposium Applications and Perspectives, Bordeaux, France, 24-25 March 2005.
- [73] Matuana L.M., Kamdem D.P., (2002), Accelerated ultraviolet weathering of PVC/wood-flour composites. *Polymer Engineering and Science* 42(8): 1657-1666.

- [74] Fabiyi J.S., McDonald A.G., Wolcott M.P., Englund K., (2006), Understanding the chemistry of wood plastic composites weathering. Progress in Wood and BioFibre Plastic Composites International Conference, Toronto, Canada, 01-02 May 2006.
- [75] Bledzki A.K., Reihmanne S., Gassan J., (1996), Properties and modifications methods for vetables fiber for natural fibre composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 59, P.1329-1336.
- [76] Shanahan M.E.R., (1991), Adhesion and Wetting: Similarities and differences, *Rubber World*, P. 28.
- [77] Mcbain J.W., Hopkins D.G., (1925), On Adhesives and Adhesive Action, *J. Phys. Chem.* 29, P. 188.
- [78] Kinloch A.J., (1980), The science of adhesion, *Journal of Materials Science*, 15, P. 2141-2166.
- [79] Voyutskii S.S., (1963), *Autoadhesion and Adhesion of High Polymers*, Wiley and Sons.
- [80] Smith O.W., Parker J.K., Mills P.J., (1994), Tailored Adhesion at Polymer/non Polymer Interfaces, *J. Polym.Sci. Polym. Phys Ed.* 32, P. 1731 – 1744.
- [81] Fowkes F.M., (1963), Additivity of intermolecular forces at interfaces, I. Determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids, *Journal of Physical Chemistry*, 67 (12), 2538-2541
- [82] Kinloch A.J., (1987), *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*, Ed. Chapman and Hall, London.
- [83] James M.E., *Physical Properties of Polymers Handbook Second Edition*, Polymer Research Center and Department of Chemistry University of Cincinnati Cincinnati, Ohio, Springer, P. 480.
- [84] Bataille P., Dufourd M., Sapiéha S., (1994), Copolymerization of styrene on to cellulose activated by Corona. *Polymer International*, 24, 38 P.7-391.
- [85] Lu J.Z., Wu Q., McNabb H.S., (2000), Chemical coupling in wood fiber and polymer composites : A review of coupling agents and treatments. *Wood Fib. Sci.* 32, P.88-104.
- [86] Hua L., Flodin P., Rönnhult T., (1987), Cellulose fiber-polyester composites with reduced water sensitivity (1) - Chemical treatment and mechanical properties. *Polym. Comp.* 8, P.199-202.
- [87] Maldas D., Kotka B.V., (1991), Surface modification of wood fibers using maleic anhydride and isocyanate as coating components and their performance in polystyrene composites. *J. Adh. Sci. Tech.* 5, P.727-740.

- [88] Rozman H.D., Banks W.B., Lawther M.L., (1994), Improvements of fiberboard properties through fiber activation and subsequent copolymerization with vinyl monomer. *J. App. Polym Sci.* 54, P.191-200.
- [89] Gatenholm P., Felix J., Klason C., Kubat J., (1992), Cellulose-polymer composites with improved properties. In J.C Salamone and J.S Riffle, eds. *Contemporary topics in polymer science : Advances in new materials*, Plenum Press, New York, NY, 7, P.75-82.
- [90] Zadorecki P., Flodin P., (1986), An ESCA study of chemical reactions on the surface of cellulose fibers. *J. App. Polym. Sci.* 31, P.1699-1707.
- [91] Zafeiropoulos N.E., Williams D.R., Baillie C.A., Matthews F.L., (2002), Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments. *Compos. Part A*, 33, P.1083-1093.
- [92] Dalvåg H., Klason C., Stromvall H.E., (1985), The efficiency of Cellulosic fillers in common thermoplastics part II, Filling with processing aids and coupling agents. *Int. J. Polymeric Mater*, 11, P.9-38.
- [93] Yackel E.C., Kenyon W.O., (1942), Oxidation of cellulose by nitrogen dioxide, *Journal of the American Chemical Society*, 64, P.121-127.
- [94] Jandura P., Riedl B., Kotka B.V., (2000), Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids. *Polym. Degrad. Stab*, 70, P.387-394.
- [95] Liu F.P., Wolcott M.P., Gardner D.J., Rials T.G., (1994), Characterization of the interface between cellulosic fibers and a thermoplastic matrix. *Compos. Interfaces*, 2, P.419-432.
- [96] Xing C., (2003), Characterization of urea-formaldehyde resin efficiency affected by four factors in the manufacture of medium density fibre board. Thèse de doctorat. Département des sciences du bois et de la forêt de l'Université Laval, Québec, Canada.
- [97] Lange D.A., Jennings H.M., Shah S.P., (1993), Analysis of surface roughness using confocal microscopy. *J. Mater. Sci.* 28, P.3879-3884.
- [98] Boeglin N., Masson D., Pizzi A., (1996), Interfacial mechanical bonding by SEM of wood and plastic composites. *Holz als Roh- und Werk*, 54, P.48-53.
- [99] Colom X., Carrasco F., Pages P., Canavate J., (2003), Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites, *Composites Science and Technology* 63, P. 161-169.
- [100] Kazayawoko M, Balatinecz J.J., Matuana L.M., (1999), Surface modification and adhesion mechanisms in wood fiberpolypropylene composites. *J. Mater. Sci.* 34, p.6189-6199.

- [101] Schreiber H.P., Lloyd D.R., (1989), Overview of inverse gas chromatography, ACS Symposium series, American Chem. Soc. , chap1, 1-10, Washington DC, USA,
- [102] Kamdem D.P., Riedl B., (1992), Inverse gas chromatography of lignocellulosic fibers coated with a thermosetting polymer: Use of peak maximum and conder and young methods. Journal of Colloid and Interface Science, 150, P. 507-516.
- [103] Beckert W., Lauke B., (1997), Critical discussion of the single-fibre pull-out test: Does it measure adhesion? Compos. Sci. Tech, 57, P.1689-1706.
- [104] Simonsen J., Jacobsen R., Rowell R., (1998), Wood-fiber reinforcement of styrene-maleic anhydride copolymers, J. App. Polym. Sci, 68, P.1567-1573.
- [105] Kamoun C., Pizzi A., Garcia R., (1998), The effect of humidity on cross-linked and entanglement networking of formaldehyde-based wood adhesives. Holz als Roh- und Werk-, 56, P.235-243.
- [106] ASTM D 1895 Standard Test Method for Apparent Density
- [107] Pereira H., (2007), The chemical composition of cork. Dans : Cork. 1ère Ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam. 55-99.
- [108] Alteyrac J., (2005), Influence de la densite de peuplement et de la hauteur dans l'arbre sur les proprietes physico-mecaniques du bois d'epinette noire (*Picea Mariana* (MILL.) B.S.P.), These de doctorat ,Faculte des etudes superieures de l'Universite Laval, QUEBEC, .
- [109] Hammiche D., Boukerrou A., Djidjelli H., Corre Y.M., Grohens Y., Pillin I., (2013), Hydrothermal ageing of alfa fiber reinforced polyvinylchloride composites, Construction and Building Materials, 47 :293–300.
- [110] Nakason C., Kaesaman A., Supasanthitikul P., (2004), The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. Polymer Testing 23, 35–41.
- [111] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., (2003), Principes d'analyses instrumentales, 5ème Edition de Boeck, Paris.
- [112] Durier A.L., Derrien K., Gilormini P., (2007), Contraintes et saturation en eau dans un composite à matrice polymère, 18ème Congrès Français de Mécanique, Grenoble, 27-31 août 2007.
- [113] NF T 51-166 (déc. 1981) – Plastiques. Détermination de l'absorption d'eau.
- [114] NF-EN31357-2, plastique. Analyse calorimétrique différentielle
- [115] ASTM D 638 Type V: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- [116]. Meite M., Laanaa A., Famiri A., Yeznasni A., Chergui M., El Ghorba M., Ziani M., (2007), Etude de l'influence des propriétés physiques sur le comportement mécanique des

bois de pin maritime et de pin d'alep -en vue de l'application à l'énergie éolienne-, Revue des Energies Renouvelables CER'07 Oujda, 61 – 65.

[117] NF T 51 109, Standard Test Method for Shore hardness of plastics.

[118] ASTM Designation: D 4812–99, Standard Test Method for Unnotched Cantilever Beam Impact Resistance of Plastics.

[119] Neto C.P., Rocha J., Gil A., Cordeiro N., Esculcas A.P., Rocha S., Delgadillo I., De Jesus J.D.P., Correia A.J.F., (1995), ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 4: 143-151.

[120] Rosa M.E., Fortes M.A., (1988), Thermogravimetric analysis of cork. *J. Mater. Sci Lett.* 7(10): 1064–1065.

[121]. Hee-Soo K., Byoung-Ho L., Seung-Woo C., Sumin K., Hyun-Joong K., (2007), The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. *Composites: Part A* 38, 1473–1482.

[122] Weili L., Mingyong Y., Mujie Y., (2006), Dual-phase polymer electrolyte with enhanced phase compatibility based on Poly (MMA-g-PVC)/PMMA, *European Polymer Journal* 42, 1396–1402.

[123] Wulin Q., Takashi E., Takahiro H., (2005), A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins. *European Polymer Journal* 41, 1979–1984.

[124] Andrzej B.K., Omar F., (2006), Injection moulded microcellular wood fibre polypropylene composites. *Composites, Part A* 37, 1358–1367.

[125] Espert A., Vilaplana F., Karlsson S., (2004), Comparison of water absorption in natural cellulosic fibers from wood and one- year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties, *Compos, Part A*, 35, 1267-1276.

[126] Balga A., (1975), *Les thermoplastiques*, CBD-158-F, IRC, Canada

[127] Sonia N.M.B., Graziela C.S., Simone R.M.L., (2007), New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites, *Polymer Testing* 26, 619–628.

[128] Kim H.S., Yang H.S., Kim H.J., Park H.J., (2004), Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites, *J Therm Anal Calorim*, 76: 395-404.

[129] Sen A., Marques A.V., Gominho J., Periera H., (2012), Study of thermochemical treatments of cork in the 150–400 °C range using colour, analysis and FTIR spectroscopy, *Industrial Crops and Products* ; 38 132–138.

[130] Matuana L.M., Kamdem D.P., Zhang J., (2001), Photoaging and stabilization of rigid PVC/wood fiber composites, *Journal of Applied Polymer Science* 80(11): 1943-1950.

- [131] Bledzki A.K., Gassan J., Theis S., (1999), Wood-filled thermoplastic composites. *Mechanics of Composite Materials* (Translation of *Mekhanika Kompozitnykh Materialov* (Zinatne)) 34(6):563-568.
- [132] Karmaker A.C., Hoffmann A., Hinrichsen G., (1994), Influence of water uptake on the mechanical properties of jute fiber-reinforced polypropylene. *J. App. Polym. Sci*, 54, 1803-1807.
- [133] Acha B.A., Reboredo M.M., Marcovich N.E., (2006), Effect of coupling agents on the thermal and mechanical properties of polypropylene–jute fabric composites, *Polym. Inter*, 55, 1104–1113.
- [134] Georgopoulos S.Th., Tarantili P.A., Avgerinos E., Andreopoulos A.G., Koukios E.G., (2005), Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. *Polymer Degradation and Stability* 90, 303-312.
- [135] Yam K.L., Gogoi B.K., Lai C.C., Selke S.E., (1990), Composites from compounding wood fibers with recycled high density polyethylene, *Poly. Eng. Sci*, 30, 693-699.
- [136] Abdallah F.B., Cheikh R.B., Baklouti M., Denchev Z., Cunha A.M., (2009), Effect of surface treatment in cork reinforced composites. *J Polym. Res*; 17(4):519–528.
- [137] Shekhar S., Prasad V., Subramanyam S.V., (2006), Transport properties of conducting amorphous carbon–poly(vinyl chloride) composite. *Carbon* 44, 334–340.
- [138] Rajendran S., Ravi S.B., Sivakumar P., (2008), Investigations on PVC/PAN composite polymer electrolytes. *Journal of Membrane Science* 315, 67–73.
- [139] Chetanachan W., Sookkho D., Sutthitavil W., Chantasatrasamy N., (2001), Sinsermuksakul R. PVC wood: a new look in construction. *Journal of Vinyl & Additive Technology* 7(3):134-137.
- [140] Martin W.J., Ryntz R.A., Chin J., Dickie R., (2009), *Service Life Prediction of Polymeric Materials global perspectives*, Federation of Societies Coating Technology, New York, P 171-180.