

THÈSE

présentée

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : TYFEP
Spécialité : Sciences des Agroressources

Par **M. Laurent AUGIER**

Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité

Soutenue le 30 août 2007 devant le jury composé de :

Mme Marie-Elisabeth BORREDON.....	Présidente
Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse - Directrice du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle	
M. Carlos VACA-GARCIA.....	Directeur de thèse
Maître de Conférences à l'Institut National Polytechnique de Toulouse	
M. Francesco Paolo la MANTIA.....	Rapporteur
Professeur à l'Université de Palerme	
M. Laurent MATUANA.....	Rapporteur
Professeur à l'Université de l'Etat du Michigan	
Mme Catherine MARIOGE.....	Membre
Ingénieur Procédés de recyclage à l'ADEME	
M. Thierry GAY.....	Membre
Responsable R&D à LAPEYRE	
M. Bernard KUREK.....	Membre
Directeur de Recherche à l'UMR FARE INRA/Université de Reims	
M. Sylvain CORBEL.....	Invité
Technicien R&D à LAPEYRE	
M. Gilles LABAT.....	Invité
Responsable R&D au FCBA Institut Technologique	

REMERCIEMENTS

Ce projet a été sélectionné et financé par l'ADEME dans le cadre de son programme de formation par la recherche. Il a également reçu le soutien industriel et financier de la société LAPEYRE. Le laboratoire de Chimie Agro-industrielle (UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET) a assuré la formation scientifique et le déroulement des activités de recherche. Ainsi, Mme Catherine MARIOGE (ADEME) et MM. Thierry GAY (LAPEYRE) et Carlos VACA-GARCIA (INP Toulouse) ont piloté ce projet tout au long des trois ans.

* * *

Je commencerais par remercier tout particulièrement les rapporteurs de cette thèse : Franco LA MANTIA (Université de Palerme) et Laurent MATUANA (Université de l'Etat du Michigan), pour leur travail réalisé avec sérieux et précision ainsi que les relecteurs et membres du jury : M. Bernard KUREK de l'UMR FARE INRA/Université de Reims, M. Gilles LABAT du FCBA Institut Technologique et Mme Marie-Elisabeth BORREDON, Directrice du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (une reconnaissance particulière pour les corrections finales). A tous, je suis heureux que vos suggestions et remarques aient permis d'initier des discussions intéressantes et je l'espère, porteuses.

Ensuite, je tiens à remercier l'ADEME et en particulier Catherine MARIOGE pour avoir cru en ce dossier et en ses retombées environnementales, industrielles et commerciales. Je salue le proche suivi que vous avez réalisé, Catherine, mais surtout votre grande disponibilité et votre compréhension des priorités techniques/environnementales que vous avez manifestées durant ces trois ans.

Merci également à Thierry GAY qui a investi dans ce projet de recherche et d'innovation. Je soulignerais surtout votre patience et votre compréhension des délais de recherche, qualité très appréciable pour un chercheur. Merci Thierry.

Enfin, il va de soi que ce projet n'aurait pas vu le jour non plus sans celui qui a organisé et eu le recul nécessaire pour faire de ce projet non seulement un bon sujet de recherche appliquée intégrant l'environnement, mais surtout une étude innovante et singulière : Carlos VACA-GARCIA. Un très grand merci Carlos, pour tant de choses qui vont de la disponibilité, de la sympathie, à la pédagogie, à l'esprit scientifique en passant par la confiance et le respect.

* * *

Les pages constituant cette thèse sont certes, le fruit de mon travail, mais celui-ci a été facilité par de nombreuses personnes parmi lesquelles, par ordre chronologique d'apparition :

- Sylvain CORBEL de LAPEYRE : merci Sylvain pour ton aide précieuse qui m'a permis d'acquérir le savoir-faire technique de l'extrusion des thermoplastiques et des composites et, chose qui ne gâche rien : ta sympathie !
- Gianluca SPERONE du Politecnico de Turin : grazie infinitamente per il tuo lavoro sulla parte riciclo. Non potevo augurare di meglio per questo studio. Tanto tanto lavoro sul estrusore o sul macinatore... cosa poco gradevole da fare ma c'è l'hai fatta è con brio! Grazie Gian!
- Silham EL KASMI de POREAUX SA pour m'avoir fourni les déchets de production de l'usine de menuiseries bois,
- Toute l'équipe du TCKT, et en particulier M. Wolfgang STADLBAUER, directeur, et qui nous a permis de réaliser plusieurs séries d'extrusion à grande échelle dans des conditions optimales de travail,
- Jean-François MEUNIER du Laboratoire de Chimie de Coordination pour les analyses ATG... effectuées parfois avec extrême urgence tout au long de ces trois ans,
- Yannick THEBAULT du CIRIMAT pour les observations en microscopie électronique à balayage, réalisées parfois aussi dans l'urgence : merci Yann !
- M. Michel BERAUD de la Station d'essais de vieillissement naturel de Bandol pour les tests et analyses effectuées au cours du vieillissement accéléré ainsi que pour les réponses fournies toujours très précises,
- Toute l'équipe du LCA pour les aides ponctuelles et pour le très grand plaisir d'avoir travaillé ensemble. Bon courage et bonne continuation à toutes et tous !

TABLE DES MATIERES

ABREVIATIONS.....	9
INTRODUCTION.....	11
I. PRESENTATION DES MATERIAUX COMPOSITES PVC/BOIS	13
I.1. GENERALITES : PRODUCTION ET MARCHES DES COMPOSITES THERMOPLASTIQUES/FIBRES VEGETALES.....	17
I.2. PRESENTATION DU PVC.....	19
I.2.1. <i>Rappels sur les plastiques : production et marchés</i>	19
I.2.2. <i>Synthèse du PVC</i>	20
I.2.3. <i>Formulation du PVC rigide</i>	21
I.2.4. <i>Propriétés physico-chimiques du PVC rigide</i>	23
I.3. PRESENTATION DU BOIS.....	25
I.3.1. <i>Composition et structure des fibres de bois</i>	26
I.3.2. <i>Propriétés du bois</i>	30
I.4. ADHESION FIBRE/MATRICE.....	32
I.5. EFFET DU RENFORT FIBREUX.....	38
I.5.1. <i>Facteur de forme de la fibre</i>	38
I.5.2. <i>Taux de renfort et dispersion des fibres</i>	41
I.5.3. <i>Taux d'humidité</i>	43
I.6. DURABILITE.....	46
I.6.1. <i>Photodégradation</i>	46
I.6.2. <i>Attaque fongique</i>	51
I.6.3. <i>Attaque par les insectes</i>	53
I.6.4. <i>Vieillessement par l'action de l'eau</i>	53
I.7. REFERENCES.....	55
II. ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES PVC/BOIS.....	63
II.1. ETUDE DE L'INFLUENCE DES TRAITEMENTS CHIMIQUES SUR L'ADHESION FIBRE/MATRICE.....	69
II.1.1. <i>Présentation des traitements chimiques</i>	70
II.1.2. <i>Matières premières et méthodes</i>	71
II.1.3. <i>Résultats et discussion</i>	73
II.1.3.1. <i>Comportement rhéologique</i>	73
II.1.3.2. <i>Propriétés mécaniques en flexion trois points</i>	74
II.1.3.3. <i>Résistance à l'impact</i>	77
II.1.3.4. <i>Evaluation qualitative de l'adhésion à l'interface fibre/matrice</i>	78
II.1.3.5. <i>Analyses thermiques</i>	81
II.1.3.6. <i>Absorption et gonflement après immersion dans l'eau</i>	83

II.1.4. Validation de l'efficacité du meilleur traitement en fonction du taux de renfort	86
II.2. ETUDE DE L'INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DU RENFORT VEGETAL FIBREUX..	88
II.2.1. Matières premières et méthodes.....	88
II.2.2. Résultats et discussion.....	92
II.2.2.1. Fabrication des profilés	92
II.2.2.2. Propriétés mécaniques en flexion trois points et résistance à l'impact	93
II.2.2.3. Absorption et gonflement après immersion dans l'eau.....	96
II.2.2.4. Influence de la nature des fibres sur les propriétés mécaniques.....	97
II.3. ESSAIS REALISES A L'ECHELLE PILOTE INDUSTRIEL.....	102
II.3.1. Matières premières et méthodes.....	102
II.3.2. Résultats et discussion.....	104
II.3.2.1. Propriétés mécaniques en flexion trois points et résistance à l'impact	104
II.3.2.2. Evaluation qualitative de l'adhésion à l'interface fibre/matrice	105
II.3.2.3. Analyses thermiques.....	106
II.3.2.4. Absorption et gonflement après immersion dans l'eau.....	107
II.3.3. Comparaison des propriétés des matériaux réalisés à l'échelle industrielle et en laboratoire ..	108
II.4. CONCLUSION.....	110
II.5. REFERENCES.....	112
III. ETUDE DU VIEILLISSEMENT CLIMATIQUE DES COMPOSITES PVC/BOIS	115
III.1. VIEILLISSEMENT CLIMATIQUE DES MATERIAUX COMPOSITES	119
III.1.1. Matières premières et méthodes.....	119
III.1.2. Résultats et discussion.....	123
III.1.2.1. Tests de colorimétrie	123
III.1.2.2. Etude de l'aspect de surface	126
III.1.2.3. Etude des propriétés mécaniques en flexion trois points	129
III.1.3. Etude de la température de dégradation thermique	134
III.2. ETUDE DU ROLE DE L'ACIDE GALLIQUE	135
III.2.1. Présentation de l'acide gallique.....	135
III.2.2. Matières premières et méthodes.....	136
III.2.3. Résultats et discussion.....	138
III.2.3.1. Paramètres rhéologiques.....	138
III.2.3.2. Résistance mécanique en flexion trois points	139
III.2.3.3. Résistance au choc Charpy	142
III.2.3.4. Evaluation qualitative de l'adhésion à l'interface fibre/matrice	143
III.2.3.5. Propriétés thermiques	145
III.2.4. Etude du mécanisme d'action de l'acide gallique.....	145
III.2.4.1. Mesure de la masse molaire en masse du PVC.....	146
III.2.4.2. Mesures spectroscopiques	147
III.2.5. Rôle de l'acide gallique au sein des composites à base de feuillus.....	151
III.3. CONCLUSION.....	152
III.4. RÉFÉRENCES.....	153

IV. ETUDE DE LA RECYCLABILITE DES COMPOSITES PVC/BOIS.....	157
IV.1. INFLUENCE OF THE WOOD FIBRE FILLER ON THE INTERNAL RECYCLING OF POLY(VINYL CHLORIDE)-BASED COMPOSITES	162
IV.2. CONCLUSION.....	171
IV.3. REFERENCES.....	171
CONCLUSION GENERALE	173
V. PARTIE EXPERIMENTALE	179
V.1. MATIERES PREMIERES	183
V.1.1. <i>Sélection et traitement mécanique des déchets de menuiserie</i>	184
V.1.2. <i>Caractérisation chimique des déchets de bois utilisés</i>	186
V.1.2.1. Composition des essences de bois	186
V.1.2.2. Concentration en extractibles à l'eau et en polyphénols totaux	188
V.2. PROCEDES DE MISE EN FORME DES COMPOSITES.....	189
V.2.1. <i>Procédé général</i>	189
V.2.2. <i>Procédé de mise en forme pour les essais n°01-17 et 45-51</i>	191
V.2.3. <i>Procédé de mise en forme pour les essais n°18-33</i>	194
V.2.4. <i>Procédé de mise en forme pour les essais n°34-44</i>	195
V.3. TRAITEMENTS D'AMELIORATION DE L'ADHESION FIBRE/MATRICE.....	198
V.3.1. <i>Ajout de MAPP</i>	198
V.3.2. <i>Traitements des fibres à l'amino-silane</i>	199
V.3.3. <i>Ajout de PMPPIC</i>	200
V.3.4. <i>Traitement alcalin des fibres et du PVC</i>	201
V.4. VIEILLISSEMENT CLIMATIQUE ACCELERE DES COMPOSITES.....	202
V.5. CARACTERISATION PHYSIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPOSITES.....	203
V.5.1. <i>Rhéologie de la matière fondue</i>	203
V.5.2. <i>Détermination de la masse volumique</i>	205
V.5.3. <i>Analyse d'images</i>	206
V.5.4. <i>Observations microscopiques</i>	206
V.5.5. <i>Analyses spectroscopiques en rayonnement infrarouge</i>	206
V.5.6. <i>Analyses spectroscopiques en rayonnement ultraviolet</i>	207
V.5.7. <i>Analyses spectroscopiques en rayonnement visible</i>	208
V.5.8. <i>Test d'immersion dans l'eau</i>	208
V.5.9. <i>Chromatographie par exclusion stérique</i>	209
V.5.10. <i>Colorimétrie</i>	210
V.6. CARACTERISATION MECANIQUE DES COMPOSITES	211
V.6.1. <i>Flexion trois points</i>	211
V.6.2. <i>Choc Charpy sans entaille</i>	212
V.7. CARACTERISATION THERMIQUE DES COMPOSITES.....	213
V.7.1. <i>Analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC)</i>	213

V.7.2. Analyse thermo-gravimétrique (ATG).....	214
V.8. REFERENCES.....	215
VI. ANNEXES.....	217
VI.1. RESULTATS GLOBAUX DES TESTS MECANIQUES	221
VI.2. RESULTATS GLOBAUX DES TESTS D'IMMERSION DANS L'EAU PENDANT 24 H	223
VI.3. RESULTATS GLOBAUX DES ANALYSES THERMIQUES.....	225
VI.4. VALORISATION SCIENTIFIQUE DE LA RECHERCHE.....	227
VI.4.1. Communications par affiche avec publication des actes.....	227
VI.4.2. Communications orales avec publication des actes.....	229
VI.4.3. Publications dans des périodiques à comité de lecture.....	234
INDEX.....	235

ABREVIATIONS

α : coefficient de dilatation thermique ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)

ABS : acrylobutadiène styrène

ACR : acrylique

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

CH_4 : méthane

CO_2 : dioxyde de carbone

CPE : polyéthylène chloré

D, d : diamètre

DOP : phtalate de dioctyle

DSC : *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimétrie à balayage différentiel)

DTA : *Differential Thermal Analysis* (Analyse thermique différentielle)

E : module élastique (GPa)

EVA : copolymère éthylène-acétate de vinyle

FAO : *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture)

η : viscosité (Pa.s)

HALS : *Hindered Amine Light Stabilizer* (amine secondaire stabilisant UV)

IR : infrarouge

I_p : indice de polydispersité

k : consistance

MAPP : polypropylène maléinisé

MBS : méthacrylate-butadiène-styrène

M_n : masse molaire en nombre

M_w : masse molaire en poids

n : indice d'écoulement ou indice de pseudoplasticité

n.a. : ne s'applique pas

n.c. : non connu

n.d. : non disponible

N_2O : dioxyde d'azote

NO_x : oxyde d'azote

PC : poly(carbonate)

PE : poly(éthylène)

PEBD : polyéthylène basse densité

PEHD : polyéthylène haute densité

PET : poly(éthylène téréphtalate)

PE-t DB : polyéthylène très basse densité

phr : *parts per hundred parts* (parts pour 100 parts)

PMPPIC : poly[méthylène(isocyanate phényle)]

PP copo : polypropylène copolymère

PP homo : polypropylène homopolymère

PP : poly(propylène)

PS : poly(styrène)

PSU : polysulfone aromatique

PTFE : poly(tétrafluoroéthylène)

PVC : poly(chlorure de vinyle)

PVC_{plast x%} : polychlorure de vinyle plastifié à x%

σ : contrainte (MPa)

SO₂ : dioxyde de soufre

τ : contrainte de cisaillement (MPa)

TGA : *Thermogravimetric Analysis* (Analyse thermogravimétrique)

TiO₂ : dioxyde de titane (par défaut, sous la forme cristalline rutil)

UV : ultraviolet

WPC : *Wood Plastic Composite* (Composite Plastique Bois)

ZnO : oxyde de zinc

INTRODUCTION

L'utilisation de fibres végétales en tant que renfort d'une matrice plastique est une pratique devenue courante notamment en Amérique du Nord, le principal marché étant le platelage (*decking*). En Europe, le secteur automobile développe et conçoit de nouveaux véhicules intégrant ces matériaux offrant un gain technique et environnemental conséquent par rapport aux matériaux composites classiques à base de fibres de verre.

Dans le secteur du bâtiment, les fibres végétales sont utilisées pour leurs capacités isolantes thermique et phonique. Associées à une matrice plastique, elles ne trouvent actuellement que peu d'applications. Pourtant, ces composites pourraient être une alternative écologique pour certaines pièces plastiques ou métalliques des bâtiments : cadres de fenêtres et portails par exemple, répondant ainsi au concept d'éco-conception.

Les matériaux composites plastiques/bois permettent d'associer les avantages du plastique à ceux du bois :

- ils présentent une rigidité supérieure par rapport à celle du plastique,
- il existe des possibilités de mise en forme plus nombreuses que pour le bois,
- les traitements de surface peuvent ne plus être nécessaires,
- le matériau composite peut être conçu pour être potentiellement recyclable.

Ainsi, la fabrication de matériaux composites à base de PVC renforcé par des fibres de bois apporterait en plus, un gain environnemental conséquent à deux niveaux :

- en remplaçant, en partie, une matière issue pour moitié de ressources fossiles par une matière renouvelable,
- et en prolongeant la durée de vie utile du bois qui participe au stockage de carbone.

Partant de cette idée et avec le soutien financier de l'ADEME[♦], le groupe LAPEYRE et le Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA) se sont rapprochés pour mettre en commun leurs compétences et leurs savoir-faire afin de réaliser un projet de recherche sur l'élaboration de matériaux composites PVC/bois. Ceci permettrait au groupe LAPEYRE à la fois de mieux valoriser ses déchets de bois provenant des usines de fabrication de menuiseries bois, actuellement incinérés ou vendus, mais aussi trouver un nouveau domaine de valorisation des déchets de PVC.

[♦] Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

L'association de ces trois partenaires se justifie totalement par le fait que :

- l'ADEME représente l'établissement public français de référence dans le domaine de la valorisation des déchets et de la mise en place de filières de recyclage,
- le groupe LAPEYRE apporte, quant à lui, toutes ses compétences technologiques et industrielles sur les produits de menuiserie, notamment en PVC et en bois,
- le LCA, unité mixte de recherche INRA/INP-ENSIACET, développe depuis plus de 30 ans de nouvelles valorisations des produits issus de la biomasse, en particulier dans le domaine des fibres ligno-cellulosiques et des agromatériaux. C'est dans ce laboratoire que la plupart des recherches ont été menées.

L'objectif général de cette recherche est de mettre en place une formulation optimale et un procédé adéquat pour l'élaboration d'un matériau composite à base de PVC et de déchets de menuiserie destiné au secteur du bâtiment comme pièce non structurale exposée en extérieur.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, est présenté l'état de l'art de la recherche sur les matériaux composites PVC/bois : méthodes de fabrication, propriétés recherchées.

Le deuxième chapitre se focalise sur l'optimisation des propriétés mécaniques des composites PVC/bois : d'une part en comparant les traitements connus pour l'amélioration de l'adhésion fibre/matrice, et d'autre part en étudiant l'influence du type de renfort ligno-cellulosique. Une étude de l'extrusion à l'échelle semi-industrielle a également été réalisée afin de valider les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire.

Un aspect important du développement des composites PVC/bois dans le secteur du bâtiment est de maintenir des propriétés mécaniques et esthétiques stables dans le temps. Ainsi, le troisième chapitre de ce rapport sera axé sur l'étude de la photodégradation et de la stabilisation des composites PVC/bois vis-à-vis du vieillissement climatique.

Enfin, le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de la recyclabilité du composite PVC/bois en donnant ses contraintes et ses limites puis en présentant une étude de vieillissement thermomécanique extrusion/broyage du matériau composite et du PVC non chargé.



**PRESENTATION DES MATERIAUX COMPOSITES
PVC/BOIS**

I.	PRESENTATION DES MATERIAUX COMPOSITES PVC/BOIS.....	17
I.1.	GENERALITES : PRODUCTION ET MARCHES DES COMPOSITES THERMOPLASTIQUES/FIBRES VEGETALES ..	17
I.2.	PRESENTATION DU PVC	19
I.2.1.	<i>Rappels sur les plastiques : production et marchés</i>	<i>19</i>
I.2.2.	<i>Synthèse du PVC</i>	<i>20</i>
I.2.3.	<i>Formulation du PVC rigide.....</i>	<i>21</i>
I.2.4.	<i>Propriétés physico-chimiques du PVC rigide</i>	<i>23</i>
I.3.	PRESENTATION DU BOIS.....	25
I.3.1.	<i>Composition et structure des fibres de bois</i>	<i>26</i>
I.3.2.	<i>Propriétés du bois</i>	<i>30</i>
I.4.	ADHESION FIBRE/MATRICE	32
I.5.	EFFET DU RENFORT FIBREUX	38
I.5.1.	<i>Facteur de forme de la fibre.....</i>	<i>38</i>
I.5.2.	<i>Taux de renfort et dispersion des fibres</i>	<i>41</i>
I.5.3.	<i>Taux d'humidité</i>	<i>43</i>
I.6.	DURABILITE	46
I.6.1.	<i>Photodégradation.....</i>	<i>46</i>
I.6.2.	<i>Attaque fongique</i>	<i>51</i>
I.6.3.	<i>Attaque par les insectes.....</i>	<i>53</i>
I.6.4.	<i>Vieillissement par l'action de l'eau.....</i>	<i>53</i>
I.7.	REFERENCES.....	55

I. PRESENTATION DES MATERIAUX COMPOSITES PVC/BOIS

I.1. Généralités : production et marchés des composites thermoplastiques/fibres végétales

Les matériaux composites à matrice polymère thermoplastique de synthèse renforcée par des fibres de bois sont internationalement connus sous le sigle WPC de *Wood Plastic Composites*. Il faut noter que cette dénomination englobe de façon très générale les composites réalisés avec tous les types de polymères et tous les types de fibres végétales. Il s'agit pourtant de matériaux différents tant par leurs caractéristiques physico-chimiques que par leurs procédés de mise en œuvre ou par les solutions de recyclage en fin de vie.

Les WPC sont produits industriellement depuis les années 80 mais le marché a sensiblement augmenté depuis une dizaine d'années à peine, essentiellement aux Etats-Unis[1]. Plusieurs fabricants de composites thermoplastiques/fibres de verre ou de carbone se sont tournés vers les fibres végétales pour plusieurs raisons : ces fibres permettent de réduire l'usure des machines de mise en forme et de diminuer le poids du composite tout en étant une ressource renouvelable, biodégradable et économique.

Le remplacement de fibres minérales ou organiques par des fibres végétales est effectivement très avantageux, notamment dans le domaine des transports, comme le montrent les quelques analyses de cycles de vie de WPC publiées[2, 3]. La consommation énergétique et la participation à l'effet de serre (émissions de CO₂, CH₄, NO₂) lors de la fabrication et l'utilisation d'un composite à base de fibres végétales, sont nettement inférieures à celles du même polymère non chargé ou du composite renforcé par des fibres minérales. Cependant, la fabrication et l'utilisation de composite à base de fibres végétales participent davantage à l'eutrophisation de l'eau et des sols à cause de l'utilisation d'engrais lors de la culture de la plante.

Dans le secteur du bâtiment, un rapport du Ministère de l'agriculture et de la pêche[4] présentant les impacts environnementaux de la production de deux produits à base de chanvre : un composite polypropylène/chanvre et un mur en béton chanvre banché sur ossature bois, indique que la fertilisation lors de la culture du chanvre est responsable de la plupart des impacts environnementaux de la partie « chanvre ». Dans le composite, c'est le polypropylène qui impacte le plus au niveau environnemental sauf sur la production de déchets. Cette étude

souffre toutefois de l'absence de comparaison avec les produits classiques utilisés dans les mêmes applications et aussi du manque d'analyse sur le cycle entier de la vie de chaque produit.

En ce qui concerne la production et le marché des WPC, les principaux fabricants et consommateurs de WPC sont situés en Amérique du Nord. La demande a plus que doublé entre 2001 et 2005 atteignant 700 000 tonnes cette même année (Figure I.1) et les prévisions de croissance sont de 11% par an[5]. En Europe, le marché était considéré comme émergent depuis déjà plusieurs années. Les estimations divergeaient entre 30 000 et 65 000 tonnes pour 2003 selon les sources. Un récent rapport[6] annonce le décollage du marché européen avec une production de près de 100 000 tonnes en 2005 et une prévision de croissance annuelle de 10% pour atteindre 145 000 tonnes en 2009. Au Japon, le marché semble également se développer atteignant 80 000 tonnes en 2005[7]. Il n'était que de 30 000 tonnes en 2003[8].

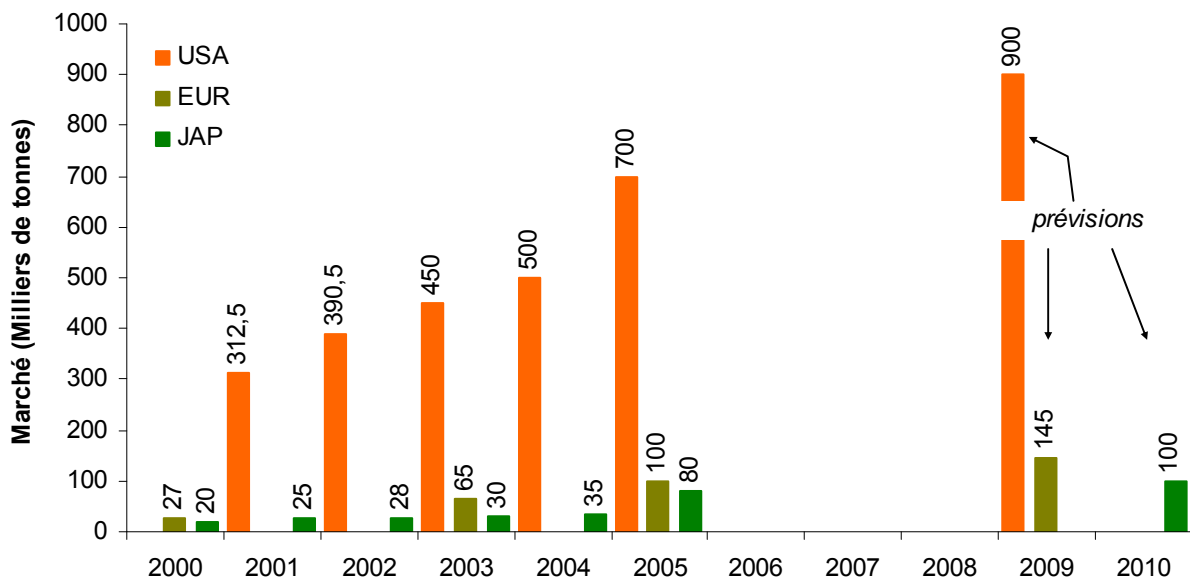


Figure I.1. Evolution des trois principaux marchés mondiaux de WPC de 2000 à 2010[1, 5-7, 9, 10].
USA = Etats-Unis ; EUR = Europe ; JAP = Japon.

Au niveau mondial, les estimations de croissance sont très favorables pour tous les composites, notamment pour ceux à base de PVC : il est attendu une augmentation de 200% entre 2003 et 2010, contre 130% pour le polypropylène (PP) et 40% pour le polyéthylène (PE)[1]. Cependant, la matrice la plus utilisée reste, de loin, le PE, qui représente plus de 80% des utilisations, devant le PVC (9%) et le PP (7%)[1].

En fonction du secteur d'application, une matrice est utilisée en prépondérance : le PE pour le platelage, le PP pour les applications automobiles et le PVC pour les clôtures et portails.

En Amérique du Nord, plus de la moitié du marché correspond au platelage[11, 12]. Les secteurs du bâtiment et de l'automobile sont également des domaines d'application importants pour ces matériaux[1]. En Europe, le secteur automobile est le principal producteur et utilisateur de WPC avec plus de la moitié des applications.

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

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

Avant de détailler chacun de ces paramètres, il est nécessaire de rappeler les caractéristiques les plus importantes des deux constituants majoritaires du matériau composite étudié : le PVC et le bois. Rappelons que le secteur d'application visé pour notre étude est la menuiserie extérieure, ce qui justifie le choix du PVC comme matrice de base.

I.2. Présentation du PVC

I.2.1. Rappels sur les plastiques : production et marchés

Les polymères de synthèse, familièrement appelés « plastiques », représentent la catégorie de matériaux les plus utilisés dans le monde grâce notamment à leur faible coût et au large éventail d'applications possibles. Il en existe trois grandes catégories : les thermoplastiques, les thermodurcissables, et les élastomères.

Grâce à leur facilité de mise en œuvre et à leur possibilité d'être fondus plusieurs fois, les thermoplastiques correspondent à environ 80% du marché mondial. Les thermoplastiques de grand tonnage sont :

- le polyéthylène (PE),
- le polypropylène (PP),
- le polychlorure de vinyle (PVC),
- le polystyrène (PS).

Un récent rapport de PlasticsEurope[13], association européenne de producteurs de matières plastiques, montre que la production de plastiques a augmenté de 2,3% entre 2003 et 2004 atteignant un peu plus de 50 millions de tonnes en 2004 (soit 24% de la production mondiale). Le polyéthylène (tous grades confondus) représente à lui seul 12,2 millions de tonnes, le polypropylène et le polychlorure de vinyle : 8,9 et 7,0 millions de tonnes respectivement. L'Allemagne est le plus gros producteur de matières plastiques en Europe (8% de la production mondiale) suivi du Bénélux (5%) et de la France (3%). Le chiffre d'affaires annuel de l'ensemble de la filière plastique européenne est estimé à 160 milliards d'euro.

En ce qui concerne la production européenne de PVC, elle a reculé de 2,1% en 2005 s'établissant à 6,8 millions de tonnes. Il en est de même pour la demande qui se situe à 6,2 millions de tonnes[14]. Les applications principales du PVC sont les tubes, les tuyaux, les portes, les cadres de fenêtres et les films. Le secteur d'applications majoritaire est celui du bâtiment (70% environ), suivent ensuite l'emballage et le secteur électrique/électronique.

I.2.2. Synthèse du PVC

Le monomère employé lors de la réaction de polymérisation est le chlorure de vinyle, gaz incolore, liquide à -14°C sous 4 bar. Le chlorure de sodium, de source marine ou minérale, est utilisé comme matière première principale dans la fabrication de ce monomère.

La polymérisation la plus utilisée aujourd'hui est la polymérisation en suspension (80%). Le monomère de chlorure de vinyle est dispersé en fines gouttelettes dans l'eau puis la réaction est activée par des amorceurs solubles dans le monomère (peroxydes de diacétyle, peroxydicarbonates, peroxyesters d'alkyle). Le PVC est séparé du milieu par centrifugation et décantation puis séché. La morphologie des particules finales peut être contrôlée (porosité, densité et taille (100-180 μm))[15, 16]. Il est alors possible définir la valeur de K-wert du PVC dont le calcul inclut, notamment, le nombre d'amorceurs utilisés et la température de la réaction. Plus cette valeur est élevée, plus la masse molaire en poids moyenne est importante.

La polymérisation en émulsion est également utilisée mais uniquement dans 12% des cas. Le monomère est alors maintenu en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants. La

polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Des fines particules de 0,1-3,0 µm de diamètre se forment puis s'agglomèrent au séchage (particules de 1 à 100 µm de diamètre). Après broyage, leur taille est comprise entre 5 et 15 µm de diamètre[15, 16].

Enfin, la polymérisation en masse (8% des cas) requiert le mélange du monomère et de l'initiateur fraîchement préparé, puis une fraction des produits est introduite dans un réacteur afin de « l'ensemencer » pendant qu'on effectue une agitation mécanique énergique. Cette méthode permet d'éviter l'utilisation d'eau et de dispersants – la difficulté étant, par contre, d'évacuer la chaleur de la réaction. Le PVC ainsi obtenu se présente sous forme de grains de diamètre compris entre 130 à 160 µm[15, 16].

I.2.3. Formulation du PVC rigide

Quel que soit le procédé utilisé, à la suite de la polymérisation, la poudre de PVC doit subir une pré-gélification afin de la rendre utilisable. Lors de cette pré-gélification, des stabilisants, des lubrifiants, des plastifiants et autres additifs sont ajoutés[17] en fonction du processus de mise en forme ultérieure et de l'application visée. La pré-gélification est réalisée en mélangeant à très haute vitesse les différents composants de la formulation qui, par friction avec les éléments du mélangeur, vont se ramollir et s'agglomérer. Une fine poudre homogène est ainsi obtenue. Selon la teneur et la nature des additifs et la masse moléculaire du PVC, différents *compounds** de PVC peuvent être obtenus. On distingue souvent le PVC souple (plastifié) et le PVC rigide. Les formulations sont très diverses au sein même de chaque grade. Dans cette étude, nous nous intéresserons tout particulièrement au PVC rigide, utilisé pour la fabrication de profilés de menuiserie et matière première majoritairement mise en forme par le partenaire industriel. Un exemple de formulation est donné pour le PVC rigide (Figure I.2).

* Compound : la terminologie anglaise signifie « mélange, composition ». En France, l'usage tend à déformer ce mot en le spécialisant au domaine des produits solides, pâteux, ou pulvérulents, à l'exclusion des liquides. Il représente souvent un stade intermédiaire de commercialisation, un point de départ d'une autre transformation qui en fera un produit fini.

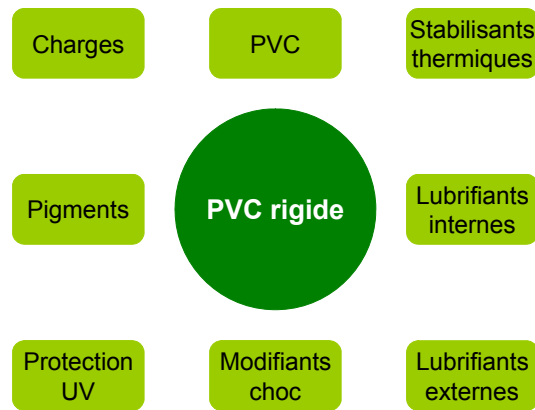


Figure I.2. Exemple de formulation du PVC rigide[18-22].

Le PVC est majoritaire dans la formulation du PVC rigide. Il est possible de choisir plusieurs valeurs de K-wert (cf. paragraphe I.2.2) pour le PVC en fonction des propriétés et donc des applications visées. Les additifs qui lui sont ajoutés permettent également de satisfaire aux propriétés souhaitées.

Les stabilisants thermiques permettent de protéger le PVC vis-à-vis des effets de la dégradation chimique due à la chaleur et aux rayonnements ultraviolets. Il en existe plusieurs types : des organo-étains, des métaux mixtes, des stabilisants organiques, à base de plomb (de moins en moins utilisés) ou d'antimoine.

En ce qui concerne **les lubrifiants**, on distingue :

- les lubrifiants internes, qui ont pour rôle de diminuer le frottement interne de la masse plastifiée en abaissant la viscosité à l'état fondu. Il s'agit principalement d'esters d'acide gras, de stéarate de calcium ou d'alcools gras,
- les lubrifiants externes, qui évitent au PVC de coller aux parois métalliques chaudes des machines de mise en forme. Les cires de lignite, les cires amide, les paraffines, les cires de polyéthylène oxydé ou encore les acides gras en sont quelques exemples.

Les modifiants choc sont ajoutés à la formulation afin d'augmenter la résistance à l'impact du matériau. Ce sont des copolymères dont la température de transition vitreuse est basse. Ils sont dispersés en fines particules au sein du PVC. Le copolymère méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène, des copolymères acryliques ou le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène sont les plus utilisés.

La protection aux UV est assurée par l'emploi de pigments (rôle écran), d'antioxydants et/ou de stabilisants (inhibition de la réaction de dégradation). **Les pigments et autres colorants** jouent également un rôle esthétique. Par exemple, le dioxyde de titane, sous sa forme

crystalline rutile, donne une couleur blanche au matériau et représente également un écran efficace aux rayonnements ultraviolets.

Enfin, **des charges** sont ajoutées au PVC et, dans le cas du PVC rigide, il s'agit très majoritairement du carbonate de calcium. Cela permet de diminuer le coût du matériau, d'augmenter les propriétés à l'impact, la rigidité et d'améliorer l'état de surface.

Remarque : Les plastifiants ne sont pas utilisés dans la formulation du PVC rigide mais seulement dans celle du PVC plastifié. Ils espacent les chaînes ce qui diminue les forces de liaison intermoléculaire et permet d'obtenir un matériau très souple. La température de transition vitreuse de ce dernier est alors fortement diminuée.

I.2.4. Propriétés physico-chimiques du PVC rigide

Le PVC rigide, de par l'absence de plastifiant, se distingue par une contrainte à la rupture et un module élastique élevés et une résistance thermique sous contrainte jusqu'à 60-75°C (Tableau I.1).

Propriétés	Unité	PVC rigide	PVC souple
Volumétriques			
Densité		1,38 à 1,40	1,3 à 1,7
Mécaniques			
Contrainte rupture - traction	MPa	45 à 60	10 à 20
Allongement rupture - traction	%	20 à 70	200 à 500
Module élastique - traction	GPa	2,2 à 3,0	n.d.
Module élastique - flexion	GPa	2,0	n.d.
Izod sans entaille	J.cm ⁻¹	240 à pas de rupture	n.d.
Izod avec entaille	J.cm ⁻¹	4 à 6	n.d.
Thermiques			
Température de transition vitreuse	°C	75 à 85	-40 à -10
Température de fléchissement sous charge (1,8 MPa)	°C	60 à 75	n.d.
Electriques			
Résistivité	Ω.cm	10 ¹⁶	1.10 ¹² à 1.10 ¹⁴
Permittivité relative		3,4	3 à 5

Tableau I.1. Principales propriétés physiques du PVC rigide et du PVC souple[23].

Avec une masse volumique avoisinant 1,4 g.cm⁻³, le PVC est l'un des thermoplastiques les plus denses. Cependant, les propriétés mécaniques spécifiques (c'est-à-dire rapportées à sa densité) montrent que celles du PVC rigide sont comparables à celles des polymères les plus courants comme le PP, le PE ou le polyéthylène téréphtalate (PET) (Figure I.3). Des polymères comme le polycarbonate (PC) ou le polystyrène (PS) présentent des propriétés

spécifiques supérieures mais, étant moins économiques, leur secteur d'utilisation est plus restreint.

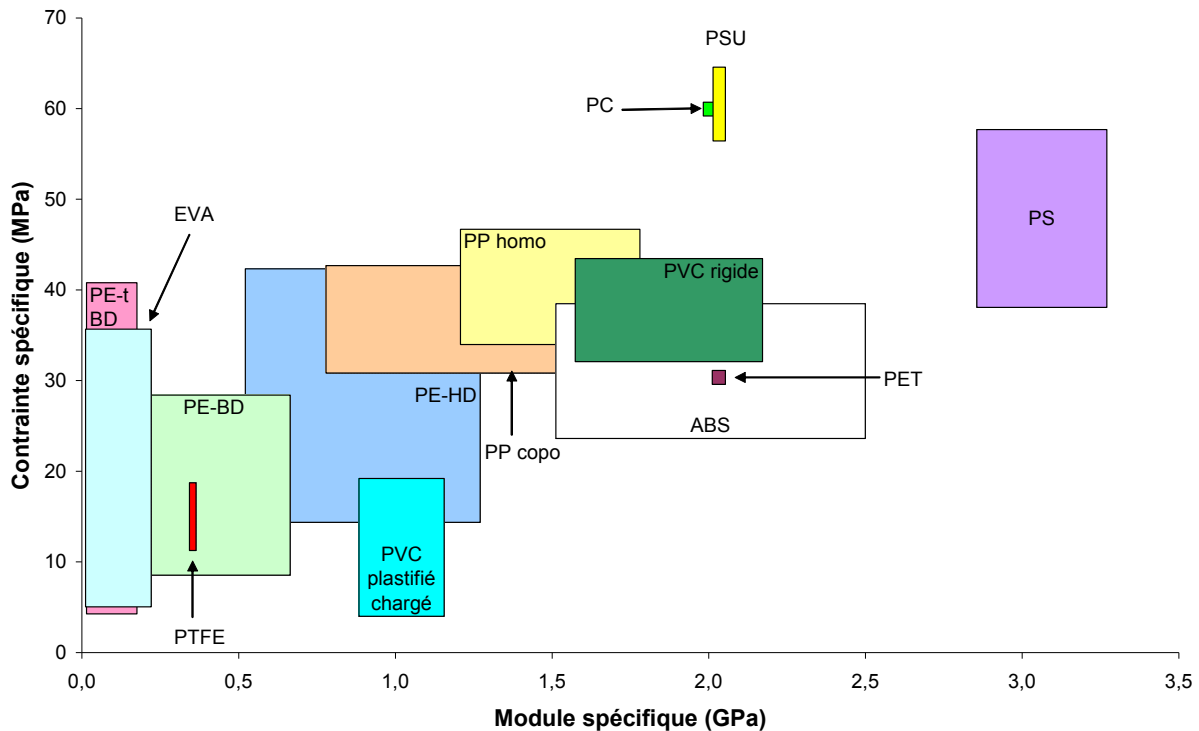


Figure I.3. Propriétés mécaniques spécifiques (rapportées à la densité). Adapté de [24]. La signification des abréviations est donnée en page 9.

De façon générale, le PVC possède de bonnes propriétés mécaniques telles que la rigidité et la résistance à l'abrasion. Cependant, il devient fragile aux chocs à des températures relativement basses (-10°C). De plus, non plastifié, il conserve toutes ces caractéristiques, jusqu'à 60°C , en présence d'acides, de bases, d'huiles, d'alcools ou d'hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il gonfle au contact des hydrocarbures aromatiques ou chlorés, d'esters et de cétones. Il est également sensible à la lumière solaire qui, en l'absence de stabilisant contre les rayons UV ou de composant écran, déclenche une série de réactions de dégradation qui le fragilise et le fait jaunir.

Le PVC est un polymère atactique[†], donc essentiellement amorphe. Mais il arrive, localement, sur de courts segments de chaîne, qu'il soit syndiotactique[‡] et puisse s'organiser en phase cristalline. Néanmoins, le taux de cristallinité se limite généralement à 10-15%, ce qui lui confère une bonne stabilité dimensionnelle[23].

[†] Les groupes Cl sont situés aléatoirement par rapport à un plan défini par la chaîne macromoléculaire.

[‡] Les groupes Cl sont situés alternativement de part et d'autre d'un plan défini par la chaîne macromoléculaire.

Comme tous les thermoplastiques, le PVC peut être mis en forme par de très nombreux procédés. Pour les profilés servant ensuite dans la fabrication des fenêtres ou des tubes, fils, gaines, c'est l'extrusion qui est utilisée. L'enduction est préconisée pour les bâches et les revêtements de sol. Le procédé au trempé est présent pour la préparation de capuchons et de bottes. Les flacons et les bouteilles font appel à l'injection soufflage. Le calandrage est utilisé dans la confection de films d'emballage. Soulignons enfin que, bien que le PVC soit un bon isolant électrique, les pertes électriques dans le polymère sont suffisamment importantes pour permettre le soudage de pièces par hautes fréquences.

* * *

Après avoir fourni les informations nécessaires à la compréhension de l'élaboration du PVC utilisé dans notre étude et donné ses principales propriétés physiques et chimiques, il convient de faire de même pour l'autre composant présent dans les matériaux composites étudiés, à savoir, le bois.

I.3. Présentation du bois

La Suède, l'Allemagne et la Finlande produisent près de la moitié du bois rond de l'Union européenne (Figure I.4). La France se situe au 4^e rang avec une production de bois rond quasiment identique à celle de la Pologne.

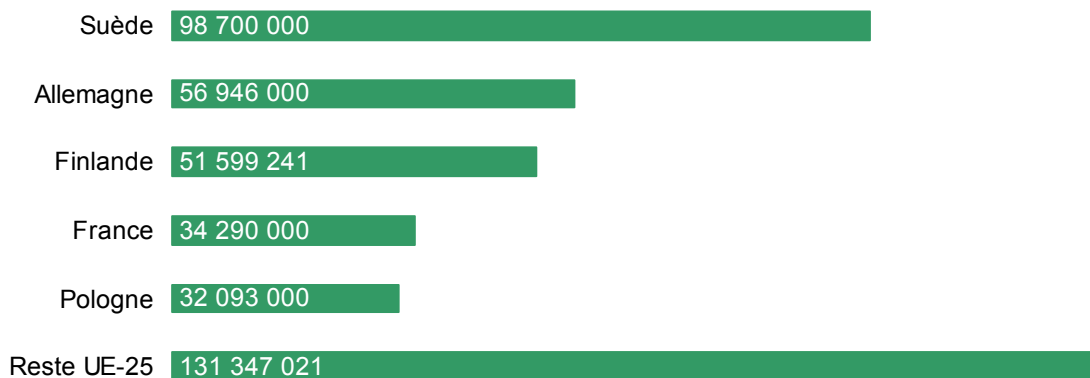


Figure I.4. Production européenne de bois rond (en m³) en 2005. Source : FAO (www.fao.org).

En France, la récolte totale de bois en 2004 était de 35,4 Mm³[25]. Le secteur principal d'utilisation était le bois d'œuvre (20,9 Mm³) suivi du bois de trituration utilisé dans la

fabrication de panneaux de particules et de composites plastiques/bois (12,1 Mm³) et enfin du bois énergie (2,4 Mm³).

I.3.1. Composition et structure des fibres de bois

Quelle que soit l'espèce, le bois anhydre est constitué de carbone (environ 50%), d'oxygène (42%), d'hydrogène (6%), d'azote (1%) et d'autres atomes en quantité moindre (1%). Selon les essences ou le milieu d'origine, le bois aura des teneurs variables en matières minérales : Ca, Mg, Na, Pt, Fe, Si, P, S, etc.

Au niveau moléculaire, le bois est essentiellement constitué de biopolymères : la cellulose (40-50%), la lignine (15-35%) et les hémicelluloses (20% environ). Des minéraux, des extractibles tels que les cires s'ajoutent à ces trois composants principaux.

La cellulose est un homopolysaccharide dont la structure est illustrée par la Figure I.5.

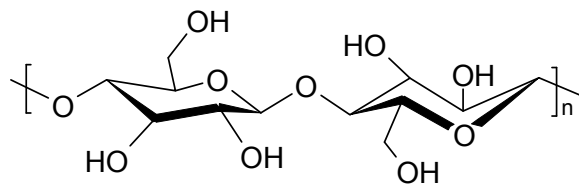


Figure I.5. Structure de la molécule de cellulose.

Le degré de polymérisation ($n/2$ dans la Figure I.5) de la cellulose varie de 7 000 à 15 000 dans le bois mais est réduit à 2 500 après extraction et purification. Les molécules disposées en rangs parallèles de 60 à 70 chaînes de cellulose, en forme de ruban, sont stabilisées par des liaisons hydrogène intermoléculaires et forment des alignements hautement structurés appelés microfibrilles présentant une certaine cristallinité. Ces microfibrilles sont liées entre elles par des liaisons faibles : liaisons hydrogène et de Van der Waals. Leur longueur est de 7 μm environ[26].

La lignine est un biopolymère amorphe et réticulé (Figure I.6).

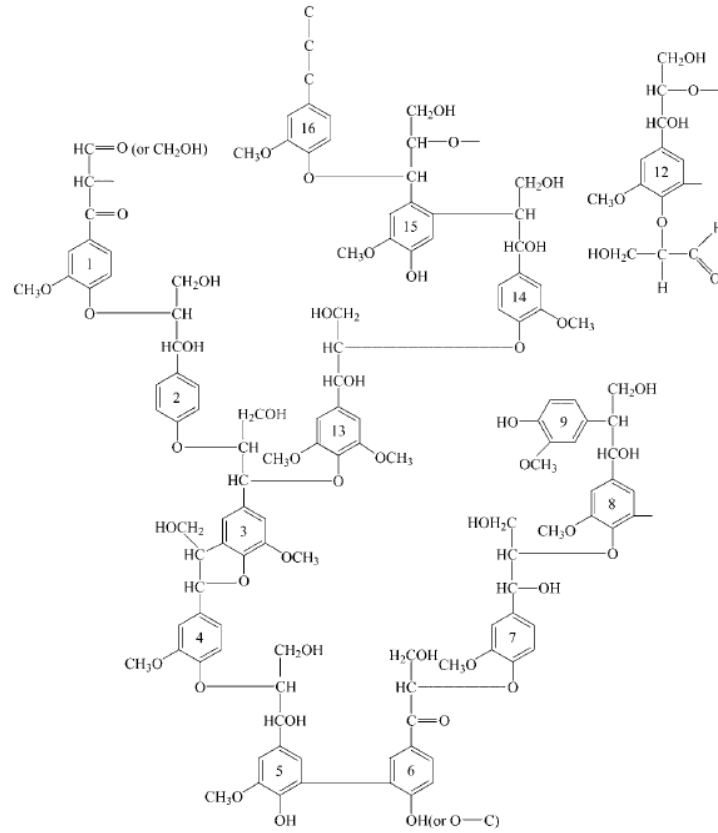


Figure I.6. Structure générale des lignines présentes dans l'épicéa[27].

Dans sa composition, on distingue trois unités phényle propane :

- l'unité guaiacyle, dérivant de l'alcool *trans*-coniférylique (Figure I.7 a), plutôt présente dans les résineux,
- l'unité syringyle, dérivant de l'alcool *trans*-sinapylique (Figure I.7 b) qui, associée à la précédente constitue la lignine des feuillus,
- et l'unité *p*-hydroxyphényle, dérivant de l'alcool *trans*-*p*-coumarylique (Figure I.7 c), présente dans les lignines de graminées.

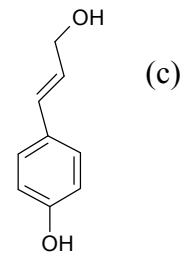
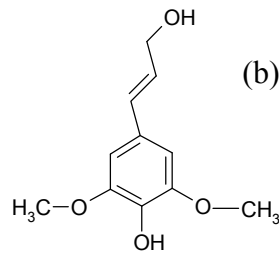
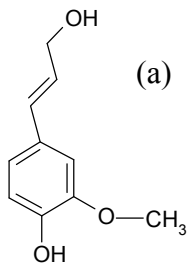


Figure I.7. Alcools dont dérivent les unités de base composant la lignine : alcool *trans*-coniférylique (a), alcool *trans*-sinapylique (b) et alcool *trans-p*-coumarylique (c).

La lignine joue un rôle d'agent de maintien pour la cellulose et confère au bois sa rigidité. Elle contribue également à sa dureté et à sa résistance à la compression.

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides composés d'unités de glucose, xylose, mannose, etc. Leur hétérogénéité et leurs ramifications empêchent la formation significative de zones cristallines. Les hémicelluloses forment des liaisons covalentes ester ou éther avec la lignine et des liaisons hydrogènes avec la cellulose, assurant ainsi un rôle d'interface entre ces deux biopolymères (Figure I.8).

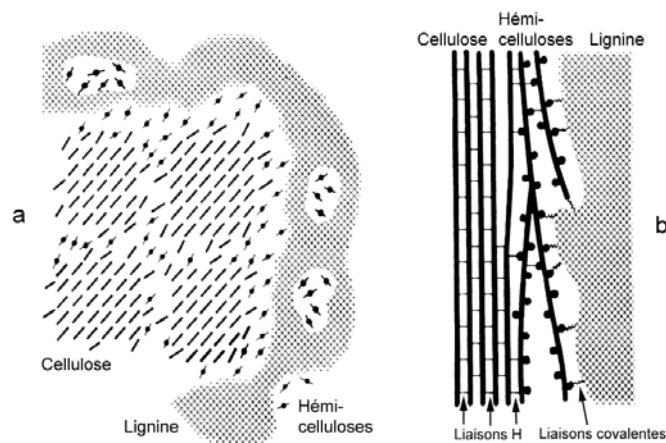


Figure I.8. Interfaces cellulose/hémicelluloses/lignine. a : vue transversale ; b : vue longitudinale.

La paroi cellulaire du bois se divise en deux zones : la paroi primaire et la paroi secondaire (Figure I.9).

La paroi primaire (0,1-0,2 μm) est constituée d'un réseau cellulosique sans orientation privilégiée intégré dans une matrice d'hémicelluloses et de pectines.

La paroi secondaire, qui comporte trois couches : S1, S2 et S3, est composée de microfibrilles de cellulose d'orientations différentes :

- dans la couche S1 (0,2-0,3 μm), les microfibrilles forment un angle de 50 à 70° par rapport à l'axe de la fibre,
- dans la couche S2 (1-5 μm) qui constitue 90% de la masse de la paroi, cet angle n'est plus que de 10 à 30°,
- dans la couche S3 (0,1 μm), les microfibrilles retrouvent la même orientation que dans la couche S1.

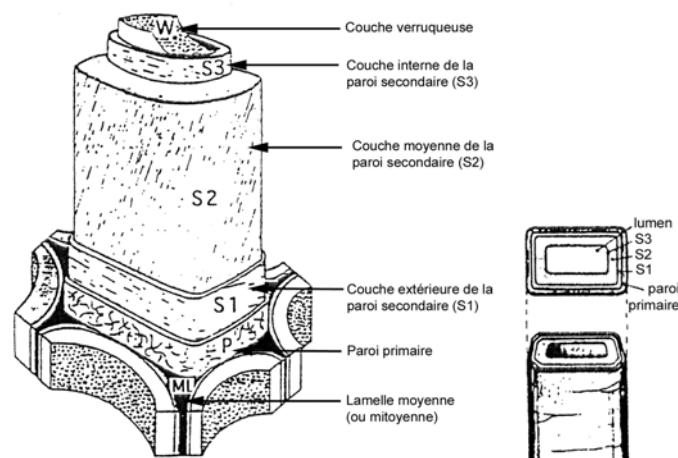


Figure I.9. Coupe de fibre unitaire de bois[28].

Ces angles microfibrillaires dépendent de l'essence et influencent beaucoup les propriétés mécaniques des fibres. Plus l'angle dans la couche S2 est faible, plus la fibre possède une contrainte de rupture et un module élastique élevés et un allongement à la rupture faible.

Les cellules de bois sont séparées entre elles par la lamelle mitoyenne (Figure I.9), constituée majoritairement de matières pectiques et de lignine. Elle sert de lien entre les cellules. Son épaisseur est comprise entre 0,2 et 1,0 μm .

L'organisation cellulaire varie selon les espèces. On distingue sur les coupes transversale, radiale et tangentielle (Figure I.10) :

- des vaisseaux assurant la circulation de la sève,
- des fibres, réparties entre ces vaisseaux,
- des parenchymes qui sont des tissus de réserve de nutriments (graisses et cires),
- des rayons ligneux groupés radialement,

- des perforations et des ponctuations assurant le transfert de fluides entre les différents composants du bois.

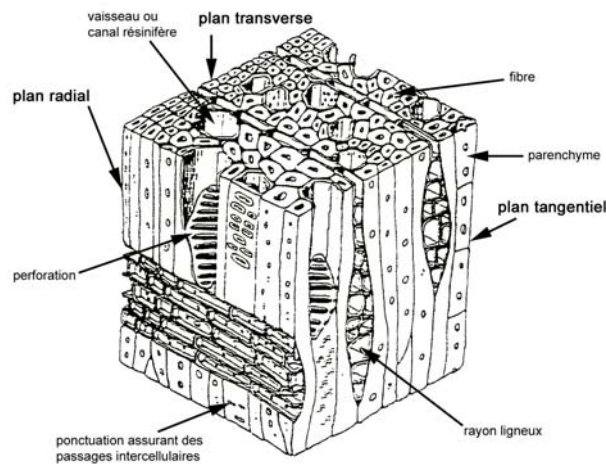


Figure I.10. Organisation cellulaire d'un feuillu[28].

I.3.2. Propriétés du bois

En ce qui concerne les propriétés physiques et mécaniques du bois, elles sont très variables en fonction de l'essence de bois, mais aussi des conditions de croissance, de l'âge du bois et enfin de la zone dans laquelle l'échantillon analysé a été prélevé sur l'arbre. Le Tableau I.2 présente certaines propriétés pour les deux familles de bois : les Angiospermes (feuillus) et les Gymnospermes (résineux).

	Essence	Densité	Longueur fibre (mm)	Contrainte à la rupture* (MPa)			Module flexion (GPa)
				Compression	Traction	Flexion	
Bois gymnospermes	Epicéa, sapin, cèdre rouge	0,3 à 0,9	3 à 7	35 à 45 \parallel 6 à 8 \perp	90 à 100 \parallel 1,2 \perp	50 à 70	8 à 10
	Pin, pin Douglas	0,3 à 0,85	4	40 à 50 \parallel 7,5 à 8 \perp	100 à 120 \parallel 1,8 \perp	80 à 90	9 à 14
	Mélèze	0,4 à 1,0	3,4	40 à 55 \parallel 9 à 10 \perp	100 à 120 \parallel 2 \perp	93	13,5
Bois angiospermes	Acajou, okoumé, peuplier	0,3 à 0,5	1,1	30 à 40 \parallel 7,5 à 10 \perp	80 à 100 \parallel 2 \perp	65 à 85	9 à 11
	Châtaignier, chêne tendre, érable, framiré, frêne, iroko, hêtre	0,3 à 0,95	1,1 à 1,2	40 à 60 \parallel 12 à 15 \perp	100 à 120 \parallel 3 \perp	75 à 130	9 à 12,5
	Charme, chêne dur, doussié, moabi, teck	0,3 à 0,8	0,7 à 1,2	50 à 80 \parallel 18 à 20 \perp	120 à 150 \parallel 4 \perp	100 à 170	11,5 à 15
	Azobé	1,1	n.d.	90 à 100 \parallel >20 \perp	150 à 200 \parallel 5 \perp	227	n.d.

* \parallel : parallèle au grain, \perp : perpendiculaire au grain

Tableau I.2. Propriétés physiques et mécaniques de quelques essences de bois. Propriétés mesurées à 12% d'humidité. Sources : [29] et www.matweb.com.

Les propriétés d'un échantillon de bois varient en fonction de sa teneur en eau et du sens de la sollicitation mécanique. Ce dernier point est parfaitement illustré dans le Tableau I.2 : la contrainte à la rupture en compression ou en traction est bien inférieure (d'un facteur 5 et 30 respectivement) lors d'une sollicitation perpendiculaire au grain que lors d'une sollicitation parallèle à celui-ci. La teneur en eau est également un paramètre influant comme le montre la Figure I.11.

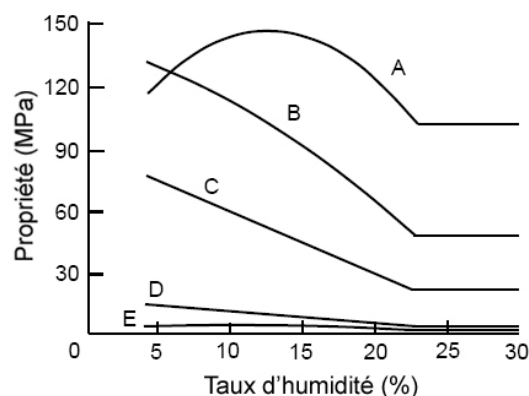


Figure I.11. Influence du taux d'humidité sur les propriétés mécaniques du bois. A : traction parallèle au grain ; B : flexion ; C : compression parallèle au grain ; D : compression perpendiculaire au grain ; E : traction perpendiculaire au grain[30].

Des raisons économiques font que le séchage du bois se réalise généralement par exposition prolongée à l'atmosphère ambiante. L'équilibre atteint est compris entre 10 et 15% en eau. Notons qu'au-delà du point de saturation de la fibre (23% environ sur la Figure I.11), les propriétés mécaniques du bois ne varient plus et restent à leur plus bas niveau.

* * *

Les données relatives aux principales caractéristiques de chacun des constituants de base des matériaux composites étudiés ayant été présentées, il est important de revenir sur certaines données de la littérature, spécifiques à ces composites, à savoir :

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

I.4. Adhésion fibre/matrice

L'adhésion entre les fibres et la matrice est sans doute le point le plus important au niveau des caractéristiques des matériaux composites. En effet, leurs propriétés mécaniques chutent si l'adhésion fibre/matrice est mauvaise. Pour les WPC, ce phénomène est lié au fait que les fibres végétales sont hydrophiles et polaires alors que les polymères thermoplastiques couramment utilisés pour ces composites, sont hydrophobes et apolaires. Les études menées jusqu'à présent ont cherché à renforcer l'affinité de la matrice et des fibres de manière à en augmenter la force d'adhésion.

Plusieurs théories ont été proposées : l'une d'entre elles estime en réaliser la synthèse en énonçant deux critères à la base du phénomène d'adhésion entre deux molécules[31] :

- une distance intermoléculaire inférieure à 9 Å est nécessaire pour que les nuages électroniques des deux molécules commencent à interagir,
- une force d'attraction maximale et une énergie potentielle minimale suffisent pour que les deux molécules se trouvent dans l'état le plus stable.

Dans le cas des WPC, de nombreuses méthodes et procédés sont mis en œuvre pour satisfaire au mieux ces deux critères. Ils peuvent être rassemblés en deux catégories : les traitements physiques et les méthodes chimiques[32-34].

Les traitements physiques modifient les propriétés structurales et superficielles des fibres et influencent surtout l'adhérence mécanique avec la matrice. Ils comprennent en particulier :

- la fibrillation en surface, notamment par mercerisage (traitement alcalin)[35, 36],

- la décharge corona[33],
- et le traitement par plasma froid[33].

Le traitement des fibres végétales par une solution de soude concentrée fait gonfler la cellulose et rend la fibre plus rugueuse. Seul, ce procédé permet d'augmenter les propriétés mécaniques d'un composite à matrice thermoplastique mais il peut aussi être appliqué avant l'ajout d'un agent de liaison ou avant toute réaction chimique sur la cellulose puisqu'il rend les sites de réaction plus disponibles.

Le traitement par décharge corona active l'oxydation en surface de la fibre. Ce procédé modifie l'énergie de surface des fibres cellulosiques et, dans le cas du bois augmente le nombre de groupements aldéhydes.

Le traitement par plasma froid aboutit aux mêmes effets. Une grande variété de modifications de surface peut être mise en œuvre en fonction du type et de la nature du gaz utilisé[33].

Les modifications chimiques des fibres permettent d'augmenter l'affinité chimique entre les fibres et la matrice. A part les agents de liaison, ces modifications comprennent également :

- la copolymérisation avec greffage[32],
- l'acétylation[37],
- l'imprégnation par solvant de polymères.

La copolymérisation avec greffage est réalisée en deux étapes :

- des radicaux provenant de la cellulose sont formés en traitant cette dernière par une solution aqueuse ionique et en l'exposant à un rayonnement de haute énergie,
- la cellulose ainsi activée est traitée par une solution de monomère : méthacrylate de méthyle, acrylonitrile ou chlorure de vinyle par exemple[33, 34].

Pour le PVC, cette méthode est difficile à mettre en œuvre à cause des risques de manipulation, environnementaux et pour la santé[33]. En effet, le chlorure de vinyle est inflammable, toxique, cancérigène et mutagène.

L'acétylation de la fibre lignocellulosique permet d'augmenter sa stabilité thermique et de favoriser le mouillage à l'interface[37]. Ce procédé peut être couplé avec l'emploi d'un agent de liaison comme l' amino-silane[38].

L'imprégnation de polymères en milieu solvant ne permet pas d'obtenir un greffage mais simplement une addition. Cette méthode pose également le problème lié aux impacts environnementaux à cause de l'utilisation de solvants.

Notons que concernant les composites PVC/bois, une étude[39] a montré l'efficacité sur les propriétés mécaniques du composite d'un traitement des fibres de bois par une solution

d'amine de cuivre dans l'éthanol. Dans les conditions optimales de traitement (solution à 0,2-0,6% base cuivre), la résistance à l'impact double, la contrainte augmente également et le module élastique est inchangé. Selon les auteurs, la conductivité thermique du cuivre améliorerait la mouillabilité du PVC fondu sur la fibre ce qui permettrait une meilleure adhésion fibre/matrice et donc de meilleures propriétés mécaniques.

Des modifications chimiques des fibres peuvent également être obtenues grâce à l'**ajout d'agents de liaison**, molécules permettant d'augmenter l'affinité des fibres de bois avec la matrice. L'utilisation d'un ou de plusieurs de ces composés est courante, voire systématique, lorsque la matrice du composite est le PP et le PE. Dans ces derniers cas, on emploie comme agent de liaison le même polymère greffé par de l'anhydride maléique (Figure I.12)[40, 41].

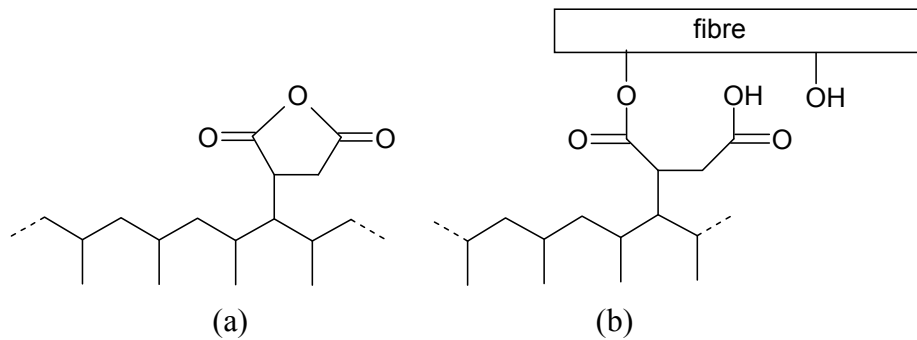


Figure I.12. Formule du polypropylène maléinisé (ou MAPP) brut (a) et greffé sur une fibre végétale (b).

Avec le PVC, l'efficacité des agents de liaison existants n'est pas encore suffisante et leur utilisation n'est pas simple. Par exemple, avec le polypropylène maléinisé, la contrainte de cisaillement à l'interface bois/PVC ne change pas. Il n'y a pas d'augmentation non plus des propriétés mécaniques (Tableau I.3). Ceci s'explique par la polarité supérieure du PVC par rapport à celle du PE et du PP. Même si la fonction anhydride crée des liaisons covalentes et hydrogène avec les fibres, l'affinité entre le PP et le PVC n'est pas encore suffisante.

Agent de liaison	Interface PVC/peuplier[42]	Composite 55 PVC / 45 fibres cellulosiques[43]			
	Contrainte max. cisaillement interface (MPa)	Contrainte max. traction (MPa)	Module traction (GPa)	Elongation rupture (%)	Impact Izod entaillé (J/m)
Aucun	2,2 ± 0,2	28,5 ± 0,8	3,14 ± 0,14	1,35 ± 0,05	34,8 ± 4,7
MAPP E-43	2,0 ± 0,3	29,3 ± 2,2	2,06 ± 0,08	1,21 ± 0,17	36,5 ± 5,8
Silane A-1100	3,9 ± 0,3	38,3 ± 3,1	3,56 ± 0,13	1,30 ± 0,15	28,0 ± 2,4

Tableau I.3. Comparaison de l'efficacité du MAPP et du silane A-1100 sur les propriétés mécaniques de l'interface PVC/peuplier et sur celles d'un composite PVC/fibres cellulosiques[42, 43].

D'autres agents de liaisons ont été étudiés par Matuana et coll. pour les composites à base de PVC[42, 43] : un chloro- et un amino-silane (Figure I.13) dont ils ont comparé les performances avec celles de l'anhydride phtalique et du MAPP.

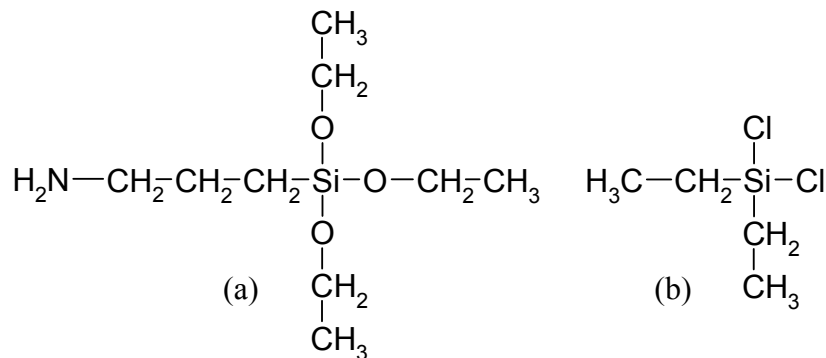


Figure I.13. Formules du γ -aminopropyltriméthoxysilane (ou A-1100) (a) et du dichlorodiéthylsilane (b)[42, 43].

Ces quatre agents modifient la nature de la surface du bois, qui devient plus hydrophobe, et améliorent la contrainte au cisaillement. Mais, seul le composite dont le bois a été traité avec l' amino-silane présente une rupture cohésive (fracture au sein du matériau et non à l'interface fibre/matrice). Il a par ailleurs été montré que cet amino-silane est mieux adapté que le MAPP en tant qu'agent de liaison dans le cas d'un composite à matrice PVC, aussi bien vis-à-vis de son affinité avec le PVC que pour l'efficacité de la réaction avec les fibres végétales[44].

L'effet positif des silanes sur la fibre cellulosique est lié à l'hydrolyse de ces derniers[44-47]. Leur concentration doit cependant rester faible de manière à éviter la réaction de polycondensation[46, 48, 49]. Les groupes hydroxyles des silanols réagissent alors avec ceux de la fibre cellulosique pour former des liaisons éther (Figure I.14a). Des liaisons hydrogène se forment également dans le cas des amino-silanes entre le groupe amine alors protoné et les groupements hydroxyles de la fibre (Figure I.14b)[42, 46].

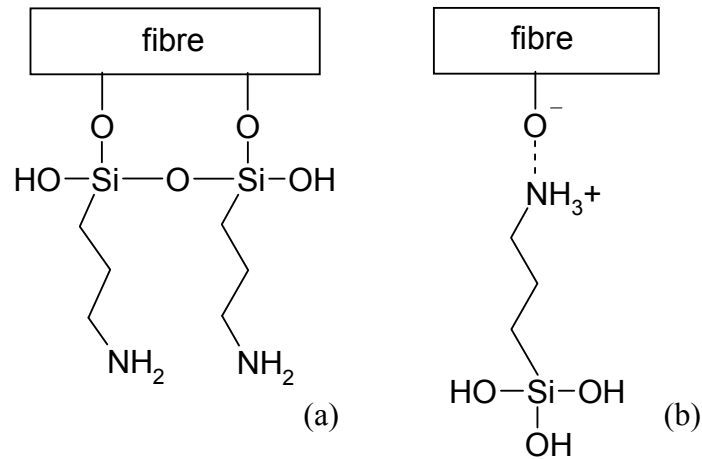


Figure I.14. Représentation des liaisons se formant entre l'amino-silane A-1100 et les groupements hydroxyles de la fibre : liaison covalente (a) et liaison hydrogène (b)[46].

La surface du bois ainsi traitée présente des caractéristiques chimiques différentes due à la présence du groupement amine ce qui renforcerait l'adhésion avec le PVC grâce au développement d'interactions acide-base et/ou ioniques. Cependant, contrairement aux polyoléfines, l'ajustement de l'énergie de surface du bois sur celle du PVC n'est pas suffisant pour obtenir une bonne adhésion.

En général, lorsque l'adhésion fibre/matrice est améliorée, cela se traduit par un module d'élasticité et une contrainte de rupture en traction plus élevés, et par un allongement à la rupture en traction et une résistance à l'impact plus faibles.

Mais, selon Kokta et coll., il est possible de maintenir stables ces deux dernières propriétés en associant l'amino-silane à de l'anhydride maléique et à du peroxyde de lauroyle ; le PVC étant dissout dans la cyclohexanone[47]. L'augmentation du module élastique et de la contrainte maximale en traction est alors importante : de 40 à 100% pour le premier et de 4 à 50% pour le second, selon le taux de fibres. Ces mêmes chercheurs ont également montré l'efficacité d'un isocyanate à longue chaîne : le poly[méthylène(isocyanate phényle)] (PMPPIC, Figure I.15) qui, associé au phtalate de dioctyle (DOP), améliore également les propriétés mécaniques du composite[50].

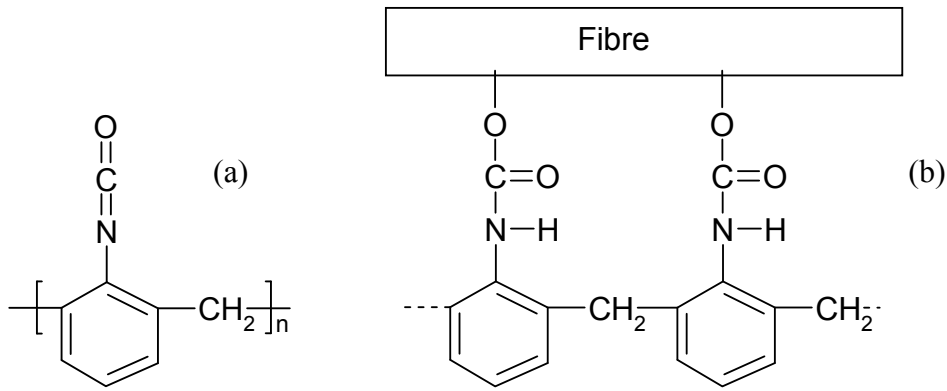


Figure I.15. Formule du poly[méthylène(isocyanate phényle)] pur (PMPPIC) (a) et associé à la fibre (b)[33, 50].

L'amélioration de l'adhésion entre le PVC et la fibre végétale serait due, d'une part, aux liaisons covalentes qui se forment entre le PMPPIC et la fibre, et d'autre part à la meilleure affinité du PVC avec la longue chaîne aromatique du PMPPIC (Figure I.15).

On peut également signaler l'ajout d'acides carboxyliques ou d'anhydrides divers (notamment l'anhydride maléique à raison de 3,2% de fibres) ou de stéarate de cellulose (2% de la masse du composite)[32]. L'anhydride maléique améliorerait directement l'adhésion et le stéarate de cellulose entraînerait une meilleure dispersion des renforts au sein de la matrice. Même si ces traitements entraînent une hausse significative du module élastique, l'allongement à la rupture, la contrainte maximale et l'énergie d'impact chutent nettement ce qui les rendent moins performants que l'amino-silane ou le PMPPIC.

D'autres agents de liaison étudiés ponctuellement et assez novateurs pour les composites PVC/fibres végétales sont mentionnés dans la littérature. Il s'agit de la chitine et du chitosane, deux molécules issues de ressources renouvelables (Figure I.16)[51].

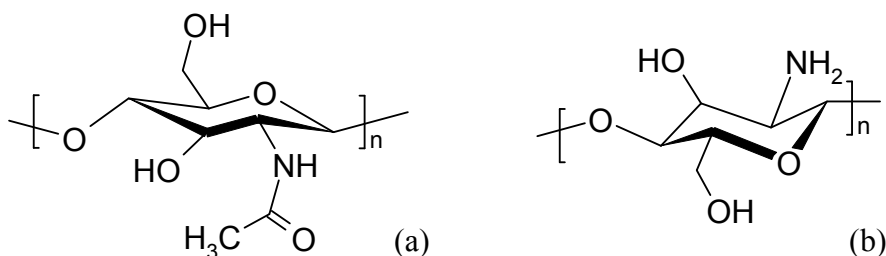


Figure I.16. Formule de la molécule de chitine (a) et chitosane (b).

L'ajout de 0,5% de chitosane ou de 6,67% de chitine permet une augmentation des propriétés mécaniques (module élastique et contrainte). La présence de groupements amides et amines de la chitine et du chitosane en surface de la fibre diminue le caractère acide de la surface de la fibre et augmente ainsi le potentiel d'interactions acide-base avec la matrice PVC, plutôt à caractère acide, ce qui améliore l'adhésion à l'interface fibre/matrice. Cependant, même si l'augmentation moyenne du module élastique et de la contrainte maximale est d'environ 20%, elle est toutefois moins élevée qu'en présence d'amino-silane A-1100 (de 5% à 100% selon les propriétés et les sources).

I.5. Effet du renfort fibreux

Pour tout matériau composite renforcé par des fibres végétales, trois paramètres concernant le renfort ligno-cellulosique peuvent être changés et influencent les propriétés mécaniques :

- le facteur de forme (rapport longueur/diamètre) des fibres,
- le taux et la dispersion du renfort,
- son taux d'humidité.

I.5.1. Facteur de forme de la fibre

L'interface fibre/matrice peut subir des contraintes avant même les sollicitations mécaniques. Par exemple, si les modules élastiques (E) et les coefficients de dilatation thermique (α) sont différents, le processus de mise en forme du composite provoque l'apparition de contraintes locales. Souvent, $E_{\text{fibre}} > E_{\text{matrice}}$ et $\alpha_{\text{fibre}} < \alpha_{\text{matrice}}$, ceci a pour conséquence, après refroidissement, une mise en compression de la fibre par la matrice.

Lors des sollicitations mécaniques, le transfert de charge de la matrice vers la fibre s'effectue aux extrémités des fibres (Figure I.17). Les extrémités de la fibre subissent des forces de cisaillement τ qui diminuent le long de la fibre et disparaissent à une longueur notée $l_c/2$. Si la longueur l de la fibre est inférieure à la longueur critique l_c , ces contraintes de cisaillement ne peuvent s'annuler et une rupture du système fibre/matrice aura lieu à l'interface.

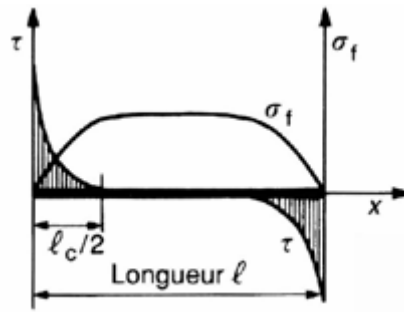


Figure I.17. Représentation graphique du profil de cisaillement aux extrémités d'une fibre de longueur l . σ_f correspond à la contrainte de traction que subit la fibre et τ , sa contrainte de cisaillement[52].

A contrario, si la longueur des fibres est supérieure à l_c , ces dernières pourront être sollicitées et jouer pleinement leur rôle de renfort et il y aura, au final, rupture de la fibre et non de l'interface. Plus la longueur des fibres sera importante, plus ce phénomène de chargement puis rupture des fibres pourra avoir lieu : les deux parties d'une fibre rompue pourront de nouveau être pleinement sollicitées si leur longueur est supérieure à la longueur critique et ainsi de suite. Le facteur de forme critique (rapport de la longueur critique sur le diamètre de

la fibre) peut s'exprimer ainsi : $\frac{l_c}{D} = \frac{\sigma_{Tf,rupture}}{2 \cdot \tau_{interface}}$

avec $\sigma_{Tf,rupture}$: contrainte de rupture de la fibre en traction (MPa)

et $\tau_{interface}$: contrainte de cisaillement de l'interface à la rupture (MPa).

D'après l'équation précédente, on remarque que plus la contrainte de cisaillement de l'interface à la rupture est grande, plus le facteur de forme critique est faible et la possibilité d'utiliser des fibres de toute géométrie augmente. Tout l'intérêt du système fibre/matrice est donc porté sur l'augmentation de $\tau_{interface}$. Matuana et coll.[42] ont mesuré la contrainte de cisaillement à l'interface du couple PVC/peuplier par décollement d'une couche de PVC sur une lamelle de peuplier (Tableau I.3, page 35). La contrainte de rupture à l'interface sans aucun traitement (2,2 MPa) a pratiquement été doublée (3,9 MPa) lors du traitement du bois par une solution d'amino-silane. Ainsi, l'ajout d'un agent de liaison ou de tout autre traitement permettant d'augmenter la contrainte de cisaillement à la rupture de l'interface fibre/matrice permet d'utiliser, en tant que renfort mécanique, des fibres de facteur de forme plus réduit.

En général, des renforts possédant une contrainte en traction élevée sont recherchés. Cette contrainte varie entre 100 MPa et 2 000 MPa selon le type de fibre utilisée (Tableau I.4).

Fibre	Contrainte maximale en traction (MPa)	Références
Bois	80-200	[29]
Lin	343-1035	[33, 53, 54]
	600-2000	[55]
Chanvre	580-1110	[33, 53, 54]
Coton	287-597	[33, 53, 54]
Abaca	980	[33, 53, 54]
Kénaf	295-930	[33, 53, 54]
Sisal	507-855	[33, 53, 54]

Tableau I.4. Contrainte maximale en traction de fibres végétales.

Dans le cas des WPC, le renfort principalement utilisé est la farine ou les fibres de bois. Or, le facteur de forme de tels renforts varie respectivement entre 1-5 et 10-20[56]. Un simple calcul permet de montrer qu'en conséquence, le renfort ne peut remplir pleinement son rôle dans la plupart des cas. Par exemple, pour le peuplier, avec une contrainte à la rupture en traction comprise entre 80 et 160 MPa, dans une matrice PVC, le facteur de forme critique est compris entre 20 et 35.

Plus généralement, comme l'influence du facteur de forme sur les propriétés mécaniques est très souvent fonction de la granulométrie des fibres, il est difficile de les faire varier indépendamment. Il est souvent d'usage de penser que plus la granulométrie des fibres sera fine, mieux les fibres seront dispersées au sein de la matrice. Or, la diminution de la granulométrie s'accompagne souvent d'une augmentation du facteur de forme des fibres, il devient alors difficile de savoir quel facteur influence majoritairement les propriétés mécaniques du matériau.

Les études effectuées sur l'influence de la granulométrie sur les propriétés mécaniques des WPC (y compris matrices therm durcissables) n'aboutissent pas aux mêmes conclusions. Aucune ligne directrice générale ne s'en dégage (Tableau I.5). Il semble que chaque système matrice/fibre soit un cas particulier et qu'il convient de l'étudier comme tel si l'on souhaite optimiser le choix du renfort.

Matrice	Renfort végétal	Granulométrie / Facteur de forme (FF)	Remarques sur les propriétés mécaniques	Réf.
PVC	Fibres de bambou Fibres de pin	90 et 125 μm	E, σ_m (traction) supérieurs avec fibres de 125 μm que 90 μm	[57]
PVC	Divers	250 et 400 μm FF(250 μm) = 11,9 FF(400 μm) = 17,7	Pas d'influence ni de la granulométrie, ni du facteur de forme	[58]
PP	Copeaux de bois Fibres de bois	150-500 μm 4-25 mm	Pas de différence	[59]
PP	Fibres de bois	75, 105, 125, 150, 175, 250, 400 et 840 μm	E, σ_m (traction, flexion) maximum avec fibres de 250 μm Pas d'influence du facteur de forme	[60]
PP	Fibres de bois	65, 130, 215 et 515 μm FF compris entre 3,35 et 4,53. FF plus élevés pour 150-180 μm	Influence prépondérante du facteur de forme par rapport à la granulométrie. L'influence augmente avec le taux renfort	[61]
PP	Fibres de bois	75 à 250-595 μm	σ_m (traction) maximum avec fibres de 100-150 μm E(traction) augmente quand granulométrie diminue	[62]
PP, PE	Divers	150, 205 et 355 μm	Aucune tendance claire sauf avec PE : E, σ_m (traction, flexion) maximum avec fibres de 205 μm	[63]
PP, PE recyclés	Divers	150, 250 et 400 μm	σ_m (traction) augmente quand granulométrie diminue σ_m (traction) augmente quand taux renfort augmente E(traction) augmente quand granulométrie augmente E(traction) augmente quand taux renfort augmente REMARQUE : Evolution moins marquée pour composites PP recyclé	[64]
HDPE	Fibres de bois Copeaux de bois	<0,59 mm 0,59-0,74 mm 0,74-1,18 mm >1,18 mm	E, σ_m (traction) supérieurs avec grosses particules (>1,18 mm) E, σ_m (traction) supérieurs à fort taux renfort (>60%) REMARQUE : Utilisation d'un liant thermodurcissable (thermopressage)	[65]
Epoxy	Chanvre	10-90 μm , 10-30 μm et 10 μm	E, σ_m (traction, flexion) augmentent quand granulométrie diminue	[66]
Résol	Sisal	FF compris entre 1 et 230	E, σ_m (flexion) maximum avec FF=100-150 (longueur des fibres = 24 mm)	[67]

Tableau I.5. Influence de la granulométrie et du facteur de forme des fibres sur les propriétés mécaniques des WPC. E : module élastique ; σ_m : contrainte maximale.

I.5.2. Taux de renfort et dispersion des fibres

Comme il a déjà été mentionné, l'ajout de fibres végétales au sein d'une matrice présente plusieurs intérêts :

- économique : les fibres sont généralement peu chères par rapport à d'autres renforts ou charges[1],
- mécanique : dans un système optimal, les fibres augmentent la rigidité et la contrainte maximale du matériau,
- physique : le matériau composite est souvent plus léger,
- technologique : l'usure des machines de mise en forme est réduite,
- écologique : la substitution d'une partie de la matrice d'origine pétrochimique, ou celle de renforts ou de charges d'origine minérale ou organique par des fibres d'origine végétale permet de diminuer l'empreinte écologique du matériau.

Il entraîne cependant quelques points négatifs comme :

- l'augmentation de la viscosité du matériau fondu rendant la mise en forme plus délicate[68],
- une sensibilité accrue à l'eau et aux rayonnements UV,
- la diminution de la température de dégradation thermique du matériau[69, 70],
- une résistance à l'impact du matériau beaucoup plus faible.

Il est difficile de dresser une ligne directrice de l'effet du renfort lignocellulosique sur les propriétés physiques et chimiques du matériau composite dans la mesure où d'autres paramètres influent également sur ces propriétés : adhésion fibre/matrice, granulométrie, facteur de forme des fibres, processus de mise en forme, etc. L'ajout de fibres végétales permettra d'atteindre un ou plusieurs des quatre avantages cités ci-dessus mais l'optimisation sera conditionnée par certains points négatifs également cités. Plusieurs théories[56, 71] ont été proposées afin de prévoir le comportement d'un matériau composite connaissant les propriétés de ces composants principaux. L'expérimentation reste cependant obligatoire tant les conditions de préparations d'un WPC sont délicates, notamment à cause de la disparité des fibres végétales.

La dispersion des fibres est aussi mentionnée comme étant un paramètre essentiel pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques[32, 72]. L'utilisation de certains agents de liaison permet de mieux disperser les fibres dans la matrice. L'effet dispersif prévaut sur l'adhésion fibre/matrice à partir de 40% de renfort environ. Une bonne dispersion des fibres entraîne une augmentation de la résistance à l'impact. Cependant, un additif est généralement utilisé pour améliorer significativement cette résistance sévèrement diminuée par l'ajout de fibres végétales. Ainsi, l'addition d'un modifiant choc permet d'augmenter la résistance à l'impact du matériau tout en maintenant le module élastique et la contrainte maximale constants (Figure I.18)[73].

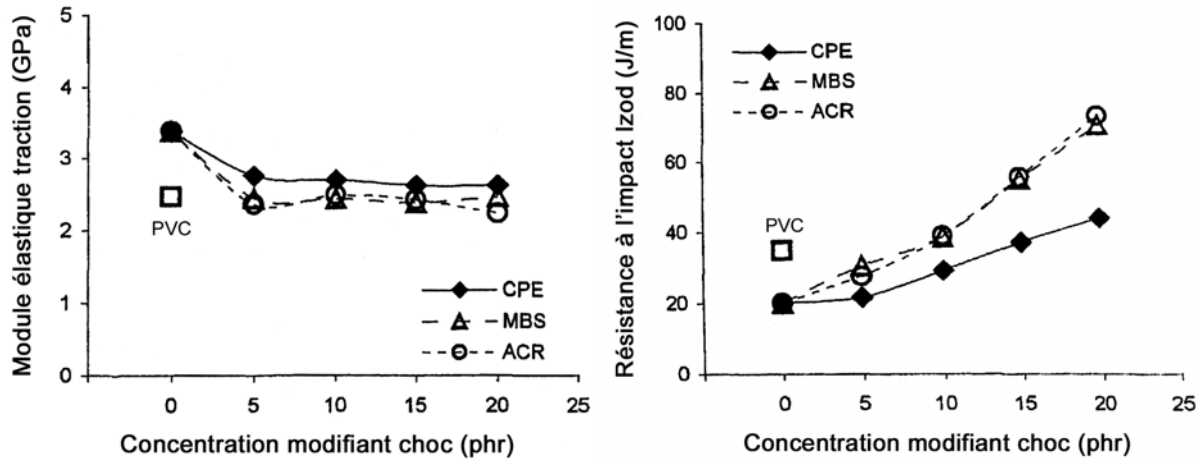


Figure I.18. Evolution du module élastique en traction et de la résistance à l'impact en fonction du type et de la concentration en modifiant choc. ACR : acrylique ; MBS : méthacrylate-butadiène-styrène ; CPE : PE chloré. phr : parts pour 100 parts de PVC[73].

L'addition de modifiant choc augmente aussi la viscosité du composite fondu[68].

Enfin, un taux de renfort supérieur à 70% est difficile à mettre en forme correctement par extrusion pour le PVC rigide. Le taux de renfort moyen des composites PVC/fibres végétales mis en forme par extrusion se situe entre 30 et 50%.

I.5.3. Taux d'humidité

Les molécules d'eau dans les composites PVC/fibres végétales sont localisées au sein des fibres végétales, à caractère hydrophile.

En amont de la fabrication du composite, plus le taux d'humidité des fibres sera élevé, plus le module élastique, la contrainte maximale et la stabilité thermique du composite diminueront ; ceci à cause de la formation de bulles, de la dégradation thermique, de la mauvaise adhésion fibres/matrice, etc. Généralement, les fibres doivent être les plus sèches possibles avant la mise en forme. La plupart des publications fait état d'un taux d'humidité inférieur à 8% mais il est conseillé de travailler avec un taux inférieur à 5%[70]. En revanche, en extrusion, une ou deux zones de dégazage pour évaporer l'humidité résiduelle des fibres peuvent être prévues, ce qui permet d'utiliser ces fibres jusqu'à une humidité résiduelle de 10%.

Sombatsompop et Chaochanchaikul[74] ont montré que les propriétés mécaniques du matériau varient de façon complexe selon le taux d'humidité des fibres et le taux de renfort. Pour un faible taux d'humidité (0,5-1% du composite), le module élastique en traction et la contrainte à la rupture chutent et l'allongement à la rupture augmente. Pour des taux d'humidité plus élevés (2-3% du composite), l'effet contraire est observé. De plus, ces

variations dépendent du taux de renfort. Par exemple, la résistance à l'impact augmente si le taux d'humidité est faible et s'il est associé à un bas taux de renfort (16,7% du composite). Ceci s'explique, d'une part, par le gonflement des fibres pour un fort taux d'humidité ce qui augmenterait le module élastique et la contrainte à la rupture, et d'autre part, par la création de liaisons hydrogène entre l'eau et les fibres diminuant ainsi les interactions dipôle-dipôle des fibres avec le PVC.

Les caractéristiques mécaniques des composites PVC/fibres végétales disponibles dans la littérature sont résumées dans le Tableau I.6[1].

	Composition PVC/fibres (wt%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Module élastique (GPa)	Traction		Flexion		Impact Izod		Réf.
				Contrainte max (MPa)	Déformation rupture (%)	Module élastique (GPa)	Contrainte max (MPa)	non entaillé (J.m ⁻¹)	entaillé (J.m ⁻¹)	
PVC/fibres bois tendre	50/50 à 70/30	1,383 à 1,528	4,8 à 7,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[75]
PVC _{plast 30%} /fibres olivier	93/07 à 82/18	n.d.	n.d.	1,6 à 2,6	45 à 120	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[69]
PVC/pin PVC/bambou	91/09 à 67/33	n.d.	1,9 à 2,3	46 à 24	1 à 32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[57]
PVC/chêne	60/40 à 40/60	1,21 à 1,31	n.d.	n.d.	n.d.	3,8 à 5,0	n.d.	30 à 80	30 à 80	[39]
PVC _{plast 20%} /CTMP* peuplier tremble PVC/farine peuplier tremble	90/10 à 70/30	n.d.	0,004 à 0,86	3,8 à 29,1	4,8 à 382,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[32, 47, 50]
PVC _{plast 20%} /diverses fibres végétales	90/10 à 70/30	n.d.	0,004 à 0,062	3,8 à 11,4	25,4 à 330	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[58]
PVC/farine érable	87/13 à 69/31	n.d.	2,9 à 3,5	30,3 à 32,2	1,1 à 1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[76]
PVC _{plast 7,5%} /fibres papier journal	70/30	n.d.	2,06 à 3,56	28,5 à 38,3	1,21 à 1,76	n.d.	n.d.	n.d.	28,0 à 37,6	[43]
PVC/fibres érable	72/28 à 68/32	n.d.	2,3 à 2,8	22 à 28	0,9 à 1,3	n.d.	n.d.	n.d.	22 à 75	[73]
PVC/farine bois dur	61/39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,2 à 3,7	46 à 54	n.d.	n.d.	[51]

*CTMP : *ChemiThermoMechanical Pulp*. Pâte chimico-thermomécanique.

Tableau I.6. Caractéristiques mécaniques de composites PVC/fibres végétales d'après la littérature.

I.6. Durabilité

I.6.1. Photodégradation

Les rayons ultraviolets sont responsables de la photodégradation du PVC et du bois. Le domaine de longueurs d'ondes de ces rayons est compris entre 10 et 400 nm mais, sur Terre, le spectre n'est que 280-400 nm. L'énergie associée à ce rayonnement est suffisante pour rompre certaines liaisons chimiques présentes (Figure I.19).

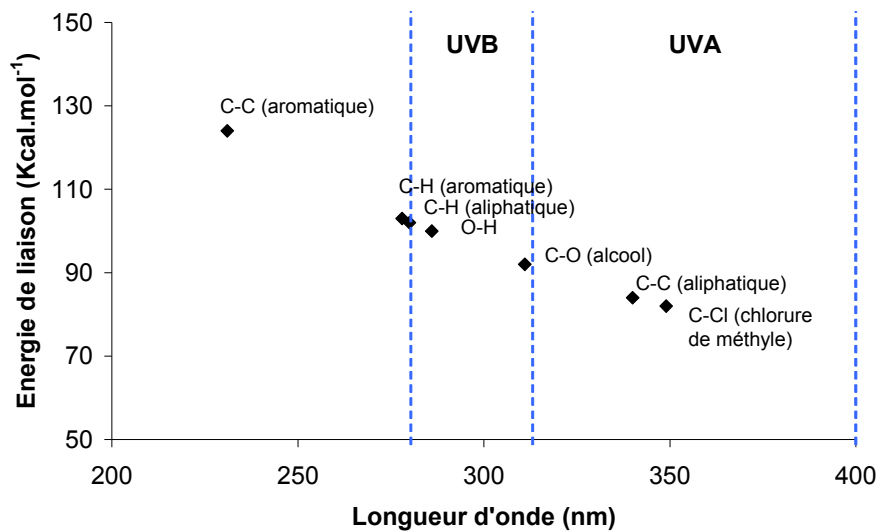


Figure I.19. Energies de liaison et longueurs d'ondes de certaines liaisons chimiques[77].

Les mécanismes généraux de la photodégradation et les différentes solutions de protection sont présentés dans la Figure I.20.

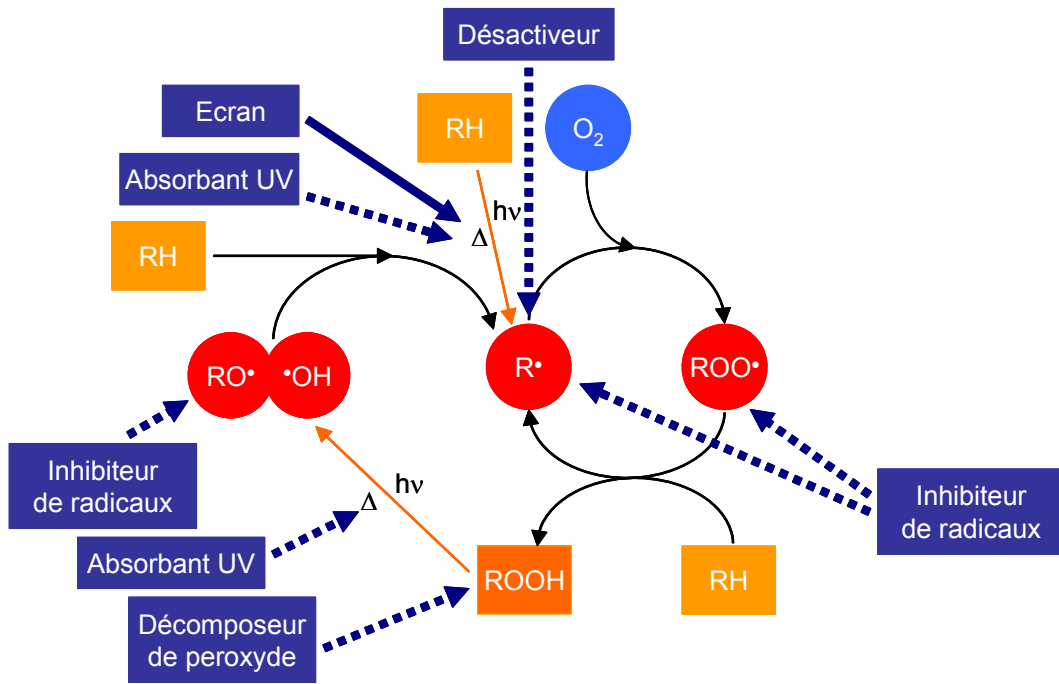


Figure I.20. Représentation graphique des mécanismes de photodégradation et des protections possibles (encadrées en bleu) [18, 22, 78, 79].

Afin de protéger durablement un matériau, il existe plusieurs solutions. La protection primaire consiste à empêcher les radiations UV d'atteindre les molécules cibles : l'utilisation de composés écran (également appelés *screeners*) tels que des pigments permet de rendre le polymère opaque à ces radiations.

D'autres moyens de protection plus élaborés existent :

- l'utilisation de molécules chromophores qui absorbent les rayons UV et qui ont la possibilité de rester stables en transformant l'énergie UV en chaleur : ce sont les absorbants UV.
- l'utilisation de désactivateurs (appelés aussi *quenchers* ou *radical scavengers*) afin de désamorcer des radicaux libres,
- l'utilisation de molécules réagissant avec les peroxydes afin de les décomposer en molécules stables (nommés aussi *peroxide decomposers*).

Le rôle de toutes ces molécules est de stabiliser tout composé actif participant à l'amorçage ou à la propagation de la réaction de photodégradation.

Le PVC absorbe peu les radiations UV mais il reste néanmoins très sensible à celles-ci. Les effets macroscopiques de la photodégradation du PVC sont le changement de couleur et la

fragilisation. L'apparition d'une couleur jaune est due à la déshydrochloruration (libération de HCl) et à la formation subséquente d'insaturations, responsables de la couleur (Figure I.21).

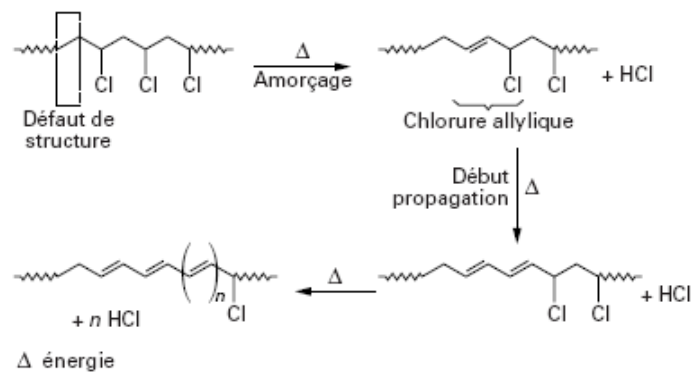


Figure I.21. Déshydrochloruration du PVC sous l'effet d'une source d'énergie[24].

La fragilisation du matériau, quant à elle, est due à l'oxydation des groupes terminaux ou des défauts de structure de la chaîne faisant apparaître des groupements carbonyles ou peroxydes et conduisant à la coupure de la chaîne. Les produits issus de ces dégradations peuvent réticuler augmentant ainsi la masse moléculaire de la chaîne[80-85].

Les irrégularités structurales (notamment les atomes de chlore allylique) constituent des lieux privilégiés d'initiation de la dégradation. Le chlorure d'hydrogène libéré catalyse de surcroît la réaction de dégradation et augmente le nombre moyen de doubles liaisons formant ainsi des séquences polyènes. Ces dernières peuvent atteindre jusqu'à trente doubles liaisons[86-90].

Après exposition du PVC non stabilisé aux rayons UV, deux zones de dégradation apparaissent[81, 84, 85] :

- la première, externe, jusqu'à 50 μm de profondeur concentre les produits d'oxydation. La masse molaire du PVC est alors diminuée,
- la seconde, entre 200 et 300 μm environ, contient essentiellement des polyènes issus de la déshydrochloruration du PVC. Des liaisons entre chaînes dégradées ont également lieu (réticulation) augmentant ainsi la masse molaire du PVC. Le matériau est décoloré.

En dessous de 400 μm , le matériau n'est plus dégradé. Ceci serait la conséquence d'un effet écran lié à la présence de polyènes dans la couche supérieure.

Dans le cas du PVC stabilisé, la formation de polyènes débute dès la fin de la consommation des stabilisants. S'ensuit une rapide perte de masse traduisant que l'émission de HCl est beaucoup plus rapide que l'oxydation de la chaîne macromoléculaire. La vitesse de formation

de groupements carbonyles et hydroxyles n'est pas influencée par l'augmentation de la concentration en polyènes ni par l'évolution de la concentration en chlorure d'hydrogène. Ce phénomène d'oxydation est un processus contrôlé par diffusion[83].

Comme cela a été succinctement mentionné précédemment, les écrans et les stabilisants (*radical scavengers*) sont les principaux composés utilisés pour la protection du PVC. Le dioxyde de titane (sous sa forme cristalline rutile, 5 parts pour 100 parts de PVC[82]) est très utilisé car c'est à la fois un excellent écran aux rayons UV et un excellent pigment blanc, idéal d'un point de vue commercial pour les applications extérieures[91]. L'oxyde de zinc et le noir de carbone sont également cités. Ils sont très stables et ne se dégradent pas lors de leur activité écran.

Les mécanismes de dégradation thermique et photochimique étant similaires dans le PVC, les stabilisants thermiques : ceux à base de plomb, les organoétains ou les métaux mixtes (zinc/baryum ou zinc/calcium) sont aussi efficaces face à la dégradation photochimique. A cause de leur toxicité, les stabilisants à base de plomb sont peu à peu remplacés par ceux à base de calcium et de zinc[19, 20].

Contrairement au PVC, **le bois** comporte des groupements chromophores, notamment dans la lignine, qui absorbent les rayons UV de longueur d'onde comprise entre 250 et 320 nm (Figure I.22). La lignine est le premier et le principal composant dégradé : elle contient notamment le groupe guaiacyle, très chromophore qui forme, par dégradation, le radical guaiacoxyde (Figure I.23). Ce radical est à l'origine de la réaction de dégradation.

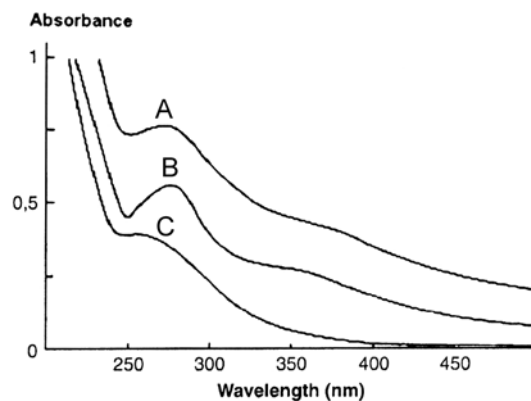


Figure I.22. Spectre d'absorption en spectrométrie UV-visible du bois (A), de la lignine (B) et de la cellulose (C)[92].

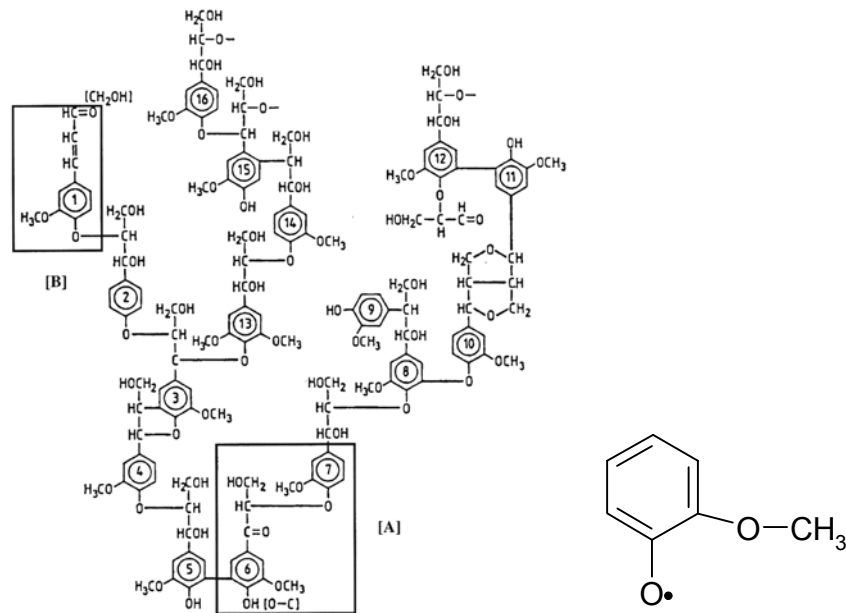


Figure I.23. Modèle de la structure de la lignine pour un résineux, groupes chromophores [A] et [B] et radical guaiacoxyle[93, 94].

La cellulose, quant à elle, absorbe peu de rayonnements UV (Figure I.22) mais peut être dégradée en présence d'oxygène. Cette dégradation est lente et provoque la rupture des liaisons C-O, ce qui aboutit à une diminution du degré de polymérisation et à une perte des propriétés mécaniques [92].

Le principal effet de la photodégradation du bois est un changement de couleur, dû également à la dégradation des extractibles du bois[95-97]. Les effets de la photodégradation sont accélérés par l'eau qui délave les produits de dégradation par lixiviation et permet une dégradation supplémentaire de nouveaux groupements chimiques. Ce phénomène a notamment été étudié par Anderson et coll.[98, 99] qui montrent qu'une exposition aux rayons UV seuls est beaucoup moins néfaste que si elle est associée à une exposition périodique d'eau ou d'humidité. De même, l'eau seule n'a quasiment pas d'effet sur la dégradation du bois. Ils montrent également que les effets du vieillissement climatique dépendent plus de la densité du bois que de sa composition : un bois dense, comme les feuillus, sera moins dégradé. La profondeur de dégradation peut d'ailleurs varier entre 75 et 850 μm selon le bois[77, 100]. Cui et coll.[97] montrent pourtant que la photodégradation du bois dans les premières 24 h de vieillissement aux rayons UV et à l'eau est dépendante de l'essence de bois mais la densité des bois étudiés n'a pas été mesurée. Selon ces mêmes auteurs, le changement de couleur dû à la photodégradation dépend linéairement de l'apparition de groupements carbonyles en surface du matériau mais pas de la disparition du noyau benzénique de la lignine.

Pour protéger le bois contre la photodégradation, plusieurs moyens sont utilisés[77, 101, 102] :

- l'application de films écran UV[79],
- l'application de film ou vernis contenant des absorbants UV de type phénoliques ou HALS (*hindered amine light stabilizer*)[103, 104],
- l'ajout de pigments en surface tels que le dioxyde de fer, de titane ou de zinc[105],
- la modification chimique du bois notamment l'acétylation.

L'association des deux matériaux, PVC et fibres végétales, favorise les réactions de dégradation dues aux rayons ultraviolets. En effet, en l'absence de tout additif contre la photodégradation, la lignine présente à la surface du composite subit les effets des rayons ultraviolets. La formation de radicaux entraîne la propagation de la dégradation au sein des fibres végétales mais aussi du PVC. L'enchaînement de ces réactions va rapidement provoquer une fragilisation et une décoloration du matériau.

En général, le renfort ligno-cellulosique augmente fortement la formation de produits de photodégradation au sein du composite. Ceci a été constaté sur plusieurs matrices thermoplastiques telles que le HDPE[106, 107], le PP[108] et le PVC[76, 109]. Le changement de couleur est plus marqué pour les composites de matrice PVC que pour ceux à base de PP et ce, dès les 200 premières heures de vieillissement climatique[110].

Tout particulièrement, Matuana et coll.[76, 109] ont montré que pour les composites à base de PVC, la photodégradation de la matrice et du composite augmente avec le taux de renfort. Elle se traduit par un assombrissement du matériau et par une surface plus hydrophile. L'incorporation de 10 parts de dioxyde de titane (pour 100 parts de PVC et 30 de fibres de bois) ralentit la photodégradation de la matrice sans l'éliminer totalement. L'utilisation de pigments sombres dans le cas de matrices polyoléfiniques a permis de stabiliser la couleur du composite sans toutefois, là non plus, stopper la photodégradation[108, 111].

I.6.2. Attaque fongique

Le PVC est insensible à l'attaque fongique, cependant, même insérées dans une matrice plastique, les fibres végétales ne sont pas entièrement protégées de l'attaque des champignons. En règle générale, la formation de champignons à la surface d'un substrat ne peut avoir lieu que sous certaines conditions[112] :

- humidité supérieure à 25%,
- présence d'oxygène,

- température comprise entre 15 et 45°C,
- pH compris entre 3 et 6,
- présence d'un substrat digérable (bois),
- présence d'autres nutriments (azote, vitamines...).

La sensibilité à la pourriture du bois est certes beaucoup moins élevée pour les composites thermoplastiques/fibres végétales que pour le bois seul, mais elle existe et la connaissance des processus de formation, croissance et protection est nécessaire pour quantifier la tenue et la stabilité dans le temps des propriétés du matériau. Placés en extérieur, les composites peuvent facilement se trouver dans les conditions favorables à l'attaque fongique, en particulier le développement de la pourriture brune.

Même si le taux de renfort n'a pas d'influence sur la colonisation des champignons en surface de l'échantillon, ce phénomène est favorisé par les fibres non recouvertes par la matrice en contact avec les champignons. Ces fibres deviennent un lieu de colonisation privilégiée ainsi qu'un point d'entrée de la pourriture au sein du matériau si le réseau végétal est continu[113]. En conséquence, la perte de masse du matériau due à l'attaque fongique est d'autant plus importante que le taux de renfort est grand[114].

Dans le cas de tests en contact avec du sol activé[§], la pourriture est surtout présente sur la face de l'échantillon en contact avec ce sol[113]. L'attaque biologique est plus prononcée pour les échantillons exposés aux rayons UV et la résistance est associée à la nature des fibres : par exemple, un composite renforcé avec des fibres de pin est moins sensible qu'un composite renforcé avec des fibres d'érable[113, 115]. L'enveloppe de riz est aussi un renfort qui permet au composite de bien résister à l'attaque des champignons contrairement aux fibres de chanvre[116].

L'incorporation d'un agent biocide à la formulation est le plus souvent nécessaire afin d'éviter l'attaque fongique. Le borate de zinc (1 à 3%) permet de diminuer très fortement le développement des pourritures blanche et brune[112, 117-119]. Il est stable aux températures de mise en forme des composites, peu soluble dans l'eau et également insecticide.

Ce composé s'est imposé comme agent biocide phare des composites thermoplastiques/fibres de bois grâce à son utilisation dans la préservation biologique d'autres types de matériaux : une concentration de 1% suffit, notamment contre la pourriture brune qui est la plus active sur les WPC[120]. La durée d'efficacité du borate de zinc est estimée à 20 ans car peu lixiviable[121]. Néanmoins, il apparaît que des molécules d'origine végétale sont beaucoup

[§] Sol stérilisé puis activé par l'inoculation d'une ou de plusieurs souches bactériennes afin d'en étudier le comportement vis-à-vis des matériaux testés.

plus stables et plus efficaces que celui-ci. Par exemple, certains extractibles à l'eau du bois comme le dichloro-isothiazolone (Figure I.24a) sont photostables[122] et possèdent d'excellentes propriétés biocides. Un dérivé de cette molécule, le dichloro-octyl-isothiazolone (Figure I.24b) est actif contre certains types de moisissures quand le borate de zinc ne l'est pas[123]. En plus d'être photostable, il est peu toxique, très peu soluble dans l'eau, stable thermiquement ($>200^{\circ}\text{C}$) et très actif, ce qui permet de l'utiliser en très petite quantité (0,1%).

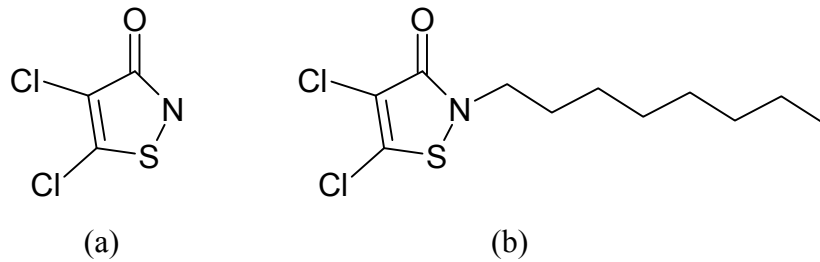


Figure I.24. Formules du dichloro -isothiazolone (a) et de dichloro-octyl-isothiazolone (b).

Certains biocides cités plus haut risquent d'être mis en cause par la directive européenne 98/8/CE concernant la mise sur le marché des produits biocides à partir de 2008. Ils ne devront pas présenter d'impacts négatifs sur l'environnement, la santé de l'homme et des animaux pour bénéficier d'une autorisation de mise sur le marché.

I.6.3. Attaque par les insectes

Très peu d'informations sont disponibles sur le comportement des composites thermoplastiques/fibres végétales face aux insectes xylophages. Chetanachan et coll.[124] ont étudié les propriétés du PVC/bois en construction, en présence de termites. Le composite PVC/bois n'est pas attaqué après six mois, même chargé à 80 parts de bois pour 100 parts de PVC et sans ajout d'additif : dans ce cas, le PVC enveloppant les fibres ou les particules de bois, est en fait une barrière contre les termites.

I.6.4. Vieillessement par l'action de l'eau

En aval de la fabrication du composite, la prise d'humidité du composite sera favorisée par un taux de renfort élevé (fibres hydrophiles). Lorsque le taux de renfort dépasse 40%, les propriétés mécaniques du composite sont diminuées après stockage en atmosphère humide alors qu'à des taux de renfort voisins de 20%, ces propriétés restent inchangées[125].

La reprise d'humidité, lors d'une immersion dans l'eau par exemple, dépend également de la matrice. Les composites à base de PP et PE sont moins susceptibles à la reprise d'humidité que ceux à base de PVC[126]. Cependant, les propriétés des composites à base de PP, PE ou PVC restent inchangées après 28 jours de vieillissement par immersion dans l'eau puis séchage. Les propriétés en flexion sont en revanche diminuées tout comme la résistance à l'impact[127]. Ceci montre à nouveau la complexité des phénomènes qui rentrent en jeu.

Par ailleurs, les résultats des travaux de Pilarski et Matuana[128] sur le comportement de composites PVC/bois face à un vieillissement de type gel-dégel avec ou sans eau montrent que ces cycles n'affectent pas ou peu la densité et les dimensions du matériau. Cependant, les propriétés en flexion (contrainte maximale et module élastique) sont diminuées dès le premier cycle et cette chute est conséquente après cinq cycles. La perte des propriétés en flexion est due à la présence d'eau. A sec, les propriétés sont constantes.

Enfin, les propriétés mécaniques des composites sont également influencées par les conditions de stockage du matériau. Après 7 000 h de résidence en atmosphères chaude ou froide, sèche ou humide, la contrainte maximale de flexion d'un composite PP/fibres de bois est nettement influencée par ces conditions ainsi que par le taux de renfort utilisé et l'ajout ou non de MAPP[129]. A notre connaissance, aucune étude de ce type n'a été réalisée pour le PVC.

* * *

En Europe, le développement des WPC est principalement lié au secteur automobile. Ainsi à l'issue de ce chapitre, nous constatons que pour favoriser le développement du marché des composites WPC en Europe dans le secteur du bâtiment, il est nécessaire de fournir des réponses à certains verrous scientifiques et techniques qui sont encore présents :

- existe-il un traitement efficace permettant d'améliorer l'affinité des fibres ligno-cellulosiques avec une matrice PVC ?
- quelle méthode de mise en forme est la plus efficace et quelle formulation est la mieux adaptée pour une application précise ?
- quelle est la durabilité des propriétés esthétiques et techniques des composites PVC/bois en conditions d'utilisation en extérieur ?
- qu'en est-il de la possibilité de recyclage en fin de vie de tels matériaux composites ?

Le cadre politique et environnemental est toutefois idéal pour le développement d'un tel marché : ressources renouvelables privilégiées et efficacité énergétique et environnementale demandées dans le secteur du bâtiment.

Par ailleurs, il ne semble pas y avoir d'obstacle technique à la fabrication et à l'utilisation des WPC à base de PVC.

Pour faire face à un tel enjeu, les principaux points abordés au cours de notre étude seront les suivants :

- optimiser les propriétés mécaniques du matériau PVC/bois pour l'application visée en améliorant l'adhésion à l'interface fibre/matrice et en étudiant l'influence du renfort lignocellulosique sur celles-ci,
- étudier la durabilité du matériau pour des applications extérieures, comprendre les phénomènes de dégradation mis en jeu et proposer des solutions de protection,
- démontrer la possibilité de recyclage du composite PVC/bois et en cerner les limites et les contraintes.

I.7. Références

1. Jiang H., Kamdem D.P. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **10**(2):59-69 (2004).
2. Wotzel K., Wirth R., Flake M. Life cycle studies on hemp fibre reinforced components and ABS for automotive parts. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **272**:121-127 (1999).
3. Muessig J., Schmehl M., von Buttlar H.B., Schoenfeld U., Arndt K. Exterior components based on renewable resources produced with SMC technology - Considering a bus component as example. *Industrial Crops and Products* **24**(2):132-145 (2006).
4. Boutin M.-P., Flamin C., Quinton S., Gosse G. *Etude des caractéristiques environnementales du chanvre par l'analyse de son cycle de vie*. Ministère de l'agriculture et de la pêche, Septembre 2006, 80 p. (2006).
5. Anonyme. ... while strong WPC growth continues in the USA. *Additives for Polymers* (5):10-11 (2006).
6. Anonyme. Wood-plastic composite growth taking off in Europe... *Additives for Polymers* (5):9-10 (2006).
7. Bloyaert C. *PVC and natural fibres, a successful association*. 2nd Wood Fibre Polymer Composites Symposium, Bordeaux, France, 24-25 March 2005 (2005).
8. Kikuchi T. *Key marketing challenges faced by WPC manufacturers*. Wood-Plastic Composites 2004 - Towards Commercialisation, Vienna, Austria, 14-16 September 2004 (2004).
9. Pritchard G., Hackwell B. *The market for wood plastic composites in Europe*. 2nd Wood Fibre Polymer Composites Symposium, Bordeaux, France, 24-25 March 2005 (2005).
10. Kikuchi T. *WPC: Marketing und Normen in Japan*. 6th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Germany, 05-06 April 2006 (2006).
11. Markarian J. Wood-plastic composites: current trends in materials and processing. *Plastics, Additives and Compounding* **7**(5):20-26 (2005).
12. Morton J., Quarmley J., Rossi L. *Current and emerging applications for natural and woodfiber-plastic composites*. 7th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, WI, United-States, 19-20 May 2003 pp. 3-6 (2004).

13. Anonyme. *An analysis of plastics production, demand and recovery in Europe*. PlasticsEurope, 22 p. (2006).
14. Anonyme. *Annual Report 2005*. PlasticsEurope, 28 p. (2006).
15. Allsopp M.W., Vianello G. Vinyl chloride polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons; Vol. 8, pp. 437-476 (2002).
16. Ausseur D. Poly(chlorure de vinyle). In *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, Techniques de l'Ingénieur; Vol. AM 3 325, (1999).
17. Thomas R. Additives. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons ed.; Vol. 1, pp. 203-218 (2002).
18. Wolf R., Kaul B.L. Plastics, Additives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH ed.; (2000).
19. Girois S. Stabilisation du PVC. In *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, Techniques de l'Ingénieur ed.; Vol. AM 3 233, (2004).
20. Mesch K.A. Heat stabilizers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons ed.; Vol. 6, pp. 386-410 (2002).
21. Cangelosi F.A., Davis L.H., Gray R.L., Stretanski J.A., Jakiela D.J. UV stabilizers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons ed.; Vol. 8, pp. 269-310 (2002).
22. Al-Malaika S. Stabilization. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons ed.; Vol. 4, pp. 179-229 (2002).
23. Trotignon J.-P., Verdu J., Dobraczynski A., Piperaud M., *Matières plastiques. Structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation*. Nathan ed.; Paris, 232 p. (1996).
24. Biron M. Tableaux comparatifs. In *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, Techniques de l'Ingénieur; Vol. AM 3 306, p 34 (1998).
25. Anonyme. *Mémento AFOCEL 2006*. AFOCEL, 29 p. (2006).
26. French A.D., Bertonière N.R., Brown R.M., Chanzy H., Gray D., Hattori K., Glasser W. Cellulose. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons ed.; Vol. 5, pp. 473-507 (2003).
27. Lebo Jr S.E., Gargulak J.D., McNally T.J. Lignin. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons ed.; Vol. 3, pp. 100-124 (2002).
28. Osso D., Tillement O., Fleurentin P., Guichard J.-L., *Etat de l'art. Physico-chimie de l'interface bois polymère*. CAP - Sciences & Techniques ed.; 131 p. (1999).
29. Dulbecco P., Luro D., *L'essentiel sur le bois*. Centre Technique du Bois et Ameublement; Paris, 184 p. (2001).
30. Green D.W., Winandy J.E., Kretschmann D.E. Mechanical properties of wood. In *Wood handbook - Wood as an engineering material*, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory; (1999).
31. Chung F.H. Unified theory and guidelines on adhesion. *Journal of Applied Polymer Science* **42**(5):1319-1331 (1991).
32. Kokta B.V., Maldas D., Daneault C., Béland P. Composites of poly(vinyl chloride) and wood fibers. Part II: Effect of chemical treatment. *Polymer Composites* **11**(2):84-89 (1990).

33. Bledzki A.K., Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science* **24**(2):221-274 (1999).
34. Bledzki A.K., Reihmane S., Gassan J. Thermoplastics reinforced with wood fillers: a literature review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **37**(4):451-468 (1998).
35. Specht K., Bledzki A.K., Fink H.-P., Kleinholz R. *Structural optimized natural fiber/PP composites for automotive interiors*. 4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Germany, 10-11 April 2002 (2002).
36. Albano C., Ichazo M., Gonzalez J., Delgado M., Poleo R. Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP+wood flour and PP+sisal fiber. *Materials Research Innovations* **4**(5-6):284-293 (2001).
37. Glasser W.G., Taib R., Jain R.K., Kander R. Fiber-reinforced cellulosic thermoplastic composites. *Journal of Applied Polymer Science* **73**(7):1329-1340 (1999).
38. Herrera-Franco P.J., Valadez-González A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering* **36B**(8):597-608 (2005).
39. Jiang H., Kamdem D.P. Effects of copper amine treatment on mechanical properties of PVC/wood-flour composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **10**(2):70-78 (2004).
40. Lu J.Z., Wu Q., McNabb H.S., Jr. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science* **32**(1):88-104 (2000).
41. Bledzki A.K., Faruk O., Huque M. Physico-mechanical studies of wood fiber reinforced composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **41**(3):435-451 (2002).
42. Matuana L.M., Balatinez J.J., Park C.B. Effect of surface properties on the adhesion between PVC and wood veneer laminates. *Polymer Engineering and Science* **38**(5):765-773 (1998).
43. Matuana L.M., Woodhams R.T., Balatinez J.J., Park C.B. Influence of interfacial interactions on the properties of PVC/cellulosic fiber composites. *Polymer Composites* **19**(4):446-455 (1998).
44. Matías M.C., De La Orden M.U., Sánchez C.G., Urreaga J.M. Comparative spectroscopic study of the modification of cellulosic materials with different coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science* **75**(2):256-266 (2000).
45. Bengtsson M., Oksman K. The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing* **37A**(5):752-765 (2006).
46. Matuana L.M., Balatinez J.J., Park C.B., Sodhi R.N.S. X-ray photoelectron spectroscopy study of silane-treated newsprint-fibers. *Wood Science and Technology* **33**(4):259-270 (1999).
47. Kokta B.V., Maldas D., Daneault C., Béland P. Composites of poly(vinyl chloride) - wood fibers. III: Effect of silane as coupling agent. *Journal of Vinyl Technology* **12**(3):146-153 (1990).
48. Shakeri A.R., Hashemi S.A. Effect of silane coupling agent on physical and mechanical properties of PVC/cellulose (PVC/pulp paper) fiber composites. *Iranian Journal of Polymer Science & Technology (Persian Edition)* **16**(2):71-78 (2003).
49. Sombatsompop N., Chaochanchaikul K. Average mixing torque, tensile and impact properties, and thermal stability of poly(vinyl chloride)/sawdust composites with different silane coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science* **96**(1):213-221 (2005).
50. Kokta B.V., Maldas D., Daneault C., Béland P. Composites of poly(vinyl chloride)-wood fibers. I. Effect of isocyanate as a bonding agent. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **29**(1-2):87-118 (1990).

51. Shah B.L., Matuana L.M., Heiden P.A. Novel coupling agents for PVC/wood-flour composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **11**(4):160-165 (2005).
52. Favre J.-P. Interface dans les composites fibreux. In *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, Techniques de l'Ingénieur; Vol. A 7 765, (1992).
53. Puglia D., Biagiotti J., Kenny J.M. Review on natural fibre based composites: structure, processing, properties and applications of vegetable fibres in composite materials. *Polymer Analysis, Degradation, and Stabilization*:95-140 (2005).
54. Eichhorn S.J., Baillie C.A., Zafeiropoulos N., Mwaikambo L.Y., Ansell M.P., Dufresne A., Entwistle K.M., Herrera-Franco P.J., Escamilla G.C., Groom L., Hughes M., Hill C., Rials T.G., Wild P.M. Current international research into cellulosic fibers and composites. *Journal of Materials Science* **36**(9):2107-2131 (2001).
55. Baley C. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **33**:939-948 (2002).
56. Cescutti G., Müssig J., Specht K., Bledzki A.K. *Injection moulded natural fibre reinforced PP. Determination of fibre degradation by using image analysis and prediction of the mechanical composites properties*. 6th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Germany, 05-06 April 2006 (2006).
57. Ge X.C., Li X.H., Meng Y.Z. Tensile properties, morphology, and thermal behavior of PVC composites containing pine flour and bamboo flour. *Journal of Applied Polymer Science* **93**(4):1804-1811 (2004).
58. Maldas D., Kokta B.V., Daneault C. Composites of poly(vinyl chloride)-wood fibers. IV. Effect of the nature of fibers. *Journal of Vinyl Technology* **11**(2):90-99 (1989).
59. Bledzki A.K., Faruk O. Wood fibre reinforced polypropylene composites: effect of fibre geometry and coupling agent on physico-mechanical properties. *Applied Composite Materials* **10**(6):365-379 (2003).
60. Stark N.M., Berger M.J. *Effect of particle size on properties of wood-flour reinforced polypropylene composites*. 4th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, WI, United-States, 12-14 May 1997 pp. 134-143 (1997).
61. Stark N.M., Rowlands R.E. Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood and Fiber Science* **35**(2):167-174 (2003).
62. Vaca-Garcia C., Yoshioka M., Shiraishi N. *Coating process for PP-wood flour composites*. Wood Fibre Polymer Composites Symposium, Bordeaux, France, 27-28 March 2003 (2003).
63. Julson J.L., Subbarao G., Stokke D.D., Gieselman H.H., Muthukumarappan K. Mechanical properties of biorenewable fiber/plastic composites. *Journal of Applied Polymer Science* **93**(5):2484-2493 (2004).
64. Maldas D., Kokta B.V. Recycled thermoplastic-woodflour composites. *International Journal of Polymeric Materials* **26**(1-2):69-78 (1994).
65. Chen H.C., Chen T.Y., Hsu C.H. Effects of wood particle size and mixing ratios of HDPE on the properties of the composites. *Holz als Roh- und Werkstoff* **64**(3):172-177 (2006).
66. Müssig J. *Influence of fibre fineness on the properties of natural fibre composites*. 4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Germany, 10-11 April 2002 (2002).
67. Zarate C.N., Aranguren M.I., Reboredo M.M. Influence of fiber volume fraction and aspect ratio in resins composites. *Journal of Applied Polymer Science* **89**(10):2714-2722 (2003).
68. Shah B.L., Matuana L.M. Online measurement of rheological properties of PVC/wood-flour composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **10**(3):121-128 (2004).

69. Djidjelli H., Martinez-Vega J.-J., Farenc J., Benachour D. Effect of wood flour content on the thermal, mechanical and dielectric properties of poly(vinyl chloride). *Macromolecular Materials and Engineering* **287**(9):611-618 (2002).
70. Sombatsompop N., Chaochanchaikul K., Phromchirasuk C., Thongsang S. Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes, and thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites. *Polymer International* **52**(12):1847-1855 (2003).
71. Facca A.G., Kortschot M.T., Yan N. Predicting the elastic modulus of natural fibre reinforced thermoplastics. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing* **37A**(10):1660-1671 (2006).
72. Raj R.G., Kokta B.V. Reinforcing high-density polyethylene with cellulosic fibers. I. The effect of additives on fiber dispersion and mechanical properties. *Polymer Engineering and Science* **31**(18):1358-1362 (1991).
73. Mengeloglu F., Matuana L.M., King J.A. Effects of impact modifiers on the properties of rigid PVC/wood-fiber composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **6**(3):153-157 (2000).
74. Sombatsompop N., Chaochanchaikul K. Effect of moisture content on mechanical properties, thermal and structural stability and extrudate texture of poly(vinyl chloride)/wood sawdust composites. *Polymer International* **53**(9):1210-1218 (2004).
75. Deaner M.J., Heikkila K.E., Puppin G. *Advanced polymer/wood composite structural member*. EP 0 586 211, 09 March 1994, (1994).
76. Matuana L.M., Kamdem D.P. Accelerated ultraviolet weathering of PVC/wood-flour composites. *Polymer Engineering and Science* **42**(8):1657-1666 (2002).
77. Williams R.S. Weathering of wood. In *Handbook of wood chemistry and wood composites*, Rowell R.M., ed. CRC Press; Boca Raton, pp. 139-185 (2005).
78. Billingham N.C. Degradation. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons ed.; Vol. 6, pp. 1-49 (2002).
79. Yang W., Widsten P., Li S., Gutowski W.S. *The mechanism of surface degradation, and methods of protecting wood surface against UV radiation*. 6th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Germany, 05-06 April 2006 (2006).
80. Gupta B.D., Verdu J. Weatherability of poly(vinyl chloride). *Journal of Polymer Engineering* **8**(1-2):73-92 (1988).
81. Anton-Prinet C., Dubois J., Mur G., Gay M., Audouin L., Verdu J. Photoaging of rigid PVC-II. Degradation thickness profiles. *Polymer Degradation and Stability* **60**(2-3):275-281 (1998).
82. Anton-Prinet C., Mur G., Gay M., Audouin L., Verdu J. Photoaging of rigid PVC. IV. Effects of titanium dioxide. *Polymer Degradation and Stability* **61**(2):211-216 (1998).
83. Anton-Prinet C., Mur G., Gay M., Audouin L., Verdu J. Photoaging of rigid PVC-I. Films containing Ca/Zn thermal stabilizer. *Polymer Degradation and Stability* **60**(2-3):265-273 (1998).
84. Anton-Prinet C., Mur G., Gay M., Audouin L., Verdu J. Photoaging of rigid PVC-III. Influence of exposure conditions on the thickness distribution of photoproducts. *Polymer Degradation and Stability* **60**(2-3):283-289 (1998).
85. Audouin L., Anton-Prinet C., Verdu J., Mur G., Gay M. Thickness distribution of degradation products during photochemical aging of rigid PVC. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **261-262**:25-34 (1998).
86. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). I. Kinetics of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability* **45**(3):301-13 (1994).

87. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). II. Simulation of the poly(vinyl chloride) degradation processes initiated in the polymer backbone. *Polymer Degradation and Stability* **45**(3):315-24 (1994).
88. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). III. Correlation of activation enthalpies and entropies for dehydrochlorination of chloroalkanes, chloroalkenes and poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability* **45**(3):325-8 (1994).
89. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). IV. Molecular orbital calculations of activation enthalpies for dehydrochlorination of chloroalkanes and chloroalkenes. *Polymer Degradation and Stability* **47**(1):9-32 (1995).
90. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). V. Reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation. *Polymer Degradation and Stability* **47**(1):33-57 (1995).
91. Cole M.T. *Titanium dioxide for maximum durability and added value in rigid PVC*. Profiles 2003, Düsseldorf, Germany, 8-10 April 2003 (2003).
92. Hon D.N.-S., Shiraishi N. *Wood and cellulosic chemistry. Second edition, revised and expanded*. Marcel Dekker ed.; 913 p.(2001).
93. George B., Suttie E., Merlin A., Deglise X. Photodegradation and photostabilization of wood - the state of the art. *Polymer Degradation and Stability* **88**(2):268-274 (2005).
94. Colom X., Carrillo F., Nogues F., Garriga P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* **80**(3):543-549 (2003).
95. Pandey K.K. A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. *Polymer Degradation and Stability* **87**(2):375-379 (2005).
96. Pandey K.K. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer Degradation and Stability* **90**(1):9-20 (2005).
97. Cui W., Kamdem D.P., Rypstra T. Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy (drift) and color changes of artificial weathered wood. *Wood and Fiber Science* **36**(3):291-301 (2004).
98. Anderson E.L., Pawlak Z., Owen N.L., Feist W.C. Infrared studies of wood weathering. Part I: softwoods. *Applied Spectroscopy* **45**(4):641-647 (1991).
99. Anderson E.L., Pawlak Z., Owen N.L., Feist W.C. Infrared studies of wood weathering. Part II: hardwoods. *Applied Spectroscopy* **45**(4):648-652 (1991).
100. Hon D.N.S., Chang S.T. Surface degradation of wood by ultraviolet light. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **22**(9):2227-2241 (1984).
101. Ibach R.E. Wood preservation. In *Wood handbook - Wood as an engineering material*, U.S. Department of Agriculture, Forest Products Laboratory; (1999).
102. Hill C.A.S. *Wood modification: chemical, thermal and other processes*. Wiley ed.; 260 p.(2006).
103. Hon D.N.S., Chang S.T., Feist W.C. Protection of wood surfaces against photooxidation. *Journal of Applied Polymer Science* **30**(4):1429-1448 (1985).
104. Kiguchi M., Evans P.D. Photostabilization of wood surfaces using a grafted benzophenone UV absorber. *Polymer Degradation and Stability* **61**(1):33-45 (1998).
105. Blackburn S.R., Meldrum B.J., Clayton J. The use of fine particle titanium dioxide for UV protection in wood finishes. *Faerg och Lack Scandinavia* **37**(9):192-196 (1991).

106. Stark N.M., Matuana L.M. Surface chemistry and mechanical property changes of wood-flour/high-density-polyethylene composites after accelerated weathering. *Journal of Applied Polymer Science* **94**(6):2263-2273 (2004).
107. Stark N.M., Matuana L.M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* **86**(1):1-9 (2004).
108. Kiguchi M., Kataoka Y., Matsui H. *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 (2005).
109. Matuana L.M., Kamdem D.P., Zhang J. Photoaging and stabilization of rigid PVC/wood fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science* **80**(11):1943-1950 (2001).
110. Fabiyi J.S., McDonald A.G., Wolcott M.P., Englund K. *Understanding the chemistry of wood plastic composites weathering*. Progress in Wood and BioFibre Plastic Composites 2006 International Conference, Toronto, Canada, 01-02 May 2006 (2006).
111. Stark N.M. *Improving the color stability of wood-plastic composites through fiber pre-treatment*. Progress in Wood and BioFibre Plastic Composites 2006 International Conference, Toronto, Canada, 01-02 May 2006 (2006).
112. Manning M.J., Ascherl F. *Borates as fungicides in wood-plastic composites*. 7th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, WI, United-States, 19-20 May 2003 pp. 69-78 (2004).
113. Dawson-Andoh B., Matuana L.M., Harrison J. Mold susceptibility of rigid PVC/wood flour composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **10**(4):179-186 (2004).
114. Simonsen J., Freitag C.M., Silva A., Morrell J.J. Wood/plastic ratio: Effect on performance of borate biocides against a brown rot fungus. *Holzforschung* **58**(2):205-208 (2004).
115. Verhey S.A., Laks P.E., Richter D.L. *The effect of composition on the decay resistance of model wood fiber-thermoplastic composites*. 6th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, WI, United-States, 15-16 May 2001 pp. 79-86 (2002).
116. Ibach R.E., Shrestha D., Felton C. *Moisture and fungal evaluations for natural durability of compression molded fiber-plastic composites*. Progress in Wood and BioFibre Plastic Composites 2006 International Conference, Toronto, Canada, 1-2 May 2006 (2006).
117. Lawrence W. *Borate stabilizers and preservatives in wood-plastic composites*. Wood-Plastic Composites 2004 - Towards Commercialisation, 14-16 September 2004 (2004).
118. Clemons C.M., Ibach R.E. *Laboratory tests on fungal resistance of wood filled polyethylene composites*. Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers, pp. 2219-2222 (2002).
119. Ibach R.E., Clemons C.M., Stark N.M. Combined ultraviolet and water exposure as a preconditioning method in laboratory fungal durability testing. *International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, 7th, Madison, WI, United States, May 19-20, 2003*:61-67 (2004).
120. Verhey S., Laks P., Richter D. Laboratory decay resistance of woodfiber/thermoplastic composites. *Forest Products Journal* **51**(9):44-49 (2001).
121. Pendleton D.E., Hoffard T.A., Adcock T., Woodward B., Wolcott M.P. Durability of an extruded HDPE/wood composite. *Forest Products Journal* **52**(6):21-27 (2002).
122. Grossman R.F. UV light resistance of biocides for PVC/wood fiber composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **12**(3):124-126 (2006).

123. Dylingowski P. *Maintaining the aesthetic quality of wood-plastic composite decking with isothiazolone biocide*. 7th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, WI, United-States, 19-20 May 2003 pp. 177-186 (2004).
124. Chetanachan W., Sookkho D., Sutthitavil W., Chantasatrasamy N., Sinsermuksakul R. PVC wood: a new look in construction. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **7**(3):134-137 (2001).
125. Stark N. Influence of moisture absorption on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **14**(5):421-432 (2001).
126. Bledzki A.K., Gassan J., Theis S. Wood-filled thermoplastic composites. *Mechanics of Composite Materials (Translation of Mekhanika Kompozitnykh Materialov (Zinatne))* **34**(6):563-568 (1999).
127. Douglas P., Murphy W.R., McNally G., Billham M. The effect of weathering on wood-polymer composites. *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers* **61**(2):2029-2033 (2003).
128. Pilarski J.M., Matuana L.M. Durability of wood flour-plastic composites exposed to accelerated freeze-thaw cycling. Part I. Rigid PVC matrix. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **11**(1):1-8 (2005).
129. Xue Y., Veazie D., Glinsey C., Wright M., Rowell R.M. *Mechanical properties of wood fiber composites under the influence of temperature and humidity*. 7th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, WI, United-States, 19-20 May 2003 pp. 339-343 (2004).



**ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES DES
COMPOSITES PVC/BOIS**

II.	ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES PVC/BOIS.....	67
II.1.	ETUDE DE L'INFLUENCE DES TRAITEMENTS CHIMIQUES SUR L'ADHESION FIBRE/MATRICE	69
II.1.1.	<i>Présentation des traitements chimiques</i>	<i>70</i>
II.1.2.	<i>Matières premières et méthodes.....</i>	<i>71</i>
II.1.3.	<i>Résultats et discussion.....</i>	<i>73</i>
II.1.3.1.	Comportement rhéologique	73
II.1.3.2.	Propriétés mécaniques en flexion trois points	74
II.1.3.3.	Résistance à l'impact.....	77
II.1.3.4.	Evaluation qualitative de l'adhésion à l'interface fibre/matrice	78
II.1.3.5.	Analyses thermiques.....	81
II.1.3.6.	Absorption et gonflement après immersion dans l'eau.....	83
II.1.4.	<i>Validation de l'efficacité du meilleur traitement en fonction du taux de renfort.....</i>	<i>86</i>
II.2.	ETUDE DE L'INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DU RENFORT VEGETAL FIBREUX.....	88
II.2.1.	<i>Matières premières et méthodes.....</i>	<i>88</i>
II.2.2.	<i>Résultats et discussion.....</i>	<i>92</i>
II.2.2.1.	Fabrication des profilés	92
II.2.2.2.	Propriétés mécaniques en flexion trois points et résistance à l'impact	93
II.2.2.3.	Absorption et gonflement après immersion dans l'eau.....	96
II.2.2.4.	Influence de la nature des fibres sur les propriétés mécaniques	97
II.3.	ESSAIS REALISES A L'ECHELLE PILOTE INDUSTRIEL	102
II.3.1.	<i>Matières premières et méthodes.....</i>	<i>102</i>
II.3.2.	<i>Résultats et discussion.....</i>	<i>104</i>
II.3.2.1.	Propriétés mécaniques en flexion trois points et résistance à l'impact	104
II.3.2.2.	Evaluation qualitative de l'adhésion à l'interface fibre/matrice	105
II.3.2.3.	Analyses thermiques.....	106
II.3.2.4.	Absorption et gonflement après immersion dans l'eau.....	107
II.3.3.	<i>Comparaison des propriétés des matériaux réalisés à l'échelle industrielle et en laboratoire</i> <i>108</i>	
II.4.	CONCLUSION	110
II.5.	REFERENCES.....	112

II. ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES PVC/BOIS

Elaborer la formulation d'un composite à matrice thermoplastique renforcée par des fibres végétales n'est pas aisé. Tout d'abord, il convient de répondre à quelques questions relatives à la vie dudit composite :

- quelle sera la méthode de mise en forme employée ?
- quelles seront les contraintes chimiques ou physiques que devra supporter le matériau ?
- quel type de recyclage sera mis en œuvre en fin de vie ?

Les réponses à ces questions permettent de définir les contraintes technologiques et les objectifs en terme de performances physiques et chimiques du matériau composite ainsi que le choix des matières premières.

Dans notre cas, le cahier des charges défini en accord avec le partenaire industriel est le suivant :

- la matrice sera à base de PVC rigide et le renfort sera obtenu à partir de chutes de bois,
- la méthode de mise en forme sera l'extrusion,
- l'application principale visée est la fabrication de profilés non structuraux pour le bâtiment en utilisation extérieure. Les performances mécaniques et physiques requises pour les produits sont :
 - o un module élastique en flexion supérieur à 5 GPa, idéalement 7 GPa,
 - o une contrainte maximale en flexion supérieure ou égale à celle du PVC rigide commercial,
 - o une résistance à l'impact la plus élevée possible, les deux paramètres précédents étant respectés,
 - o une variation dimensionnelle et de masse inférieure à 2%, idéalement inférieure à 1% après immersion dans l'eau pendant 24 h.
- le recyclage matière sera la solution principale recherchée pour allonger la durée de vie utile du matériau et éviter son incinération.

Afin d'atteindre ces objectifs, il est généralement nécessaire d'optimiser certains paramètres du procédé d'élaboration d'un matériau composite PVC/fibres de bois, à savoir : la nature et la quantité d'agent de liaison, la nature et le taux de renfort, la granulométrie de ce dernier, la méthode de mélange, etc.

La Figure II.1 présente de façon schématique le procédé général de fabrication de ce type de matériaux.

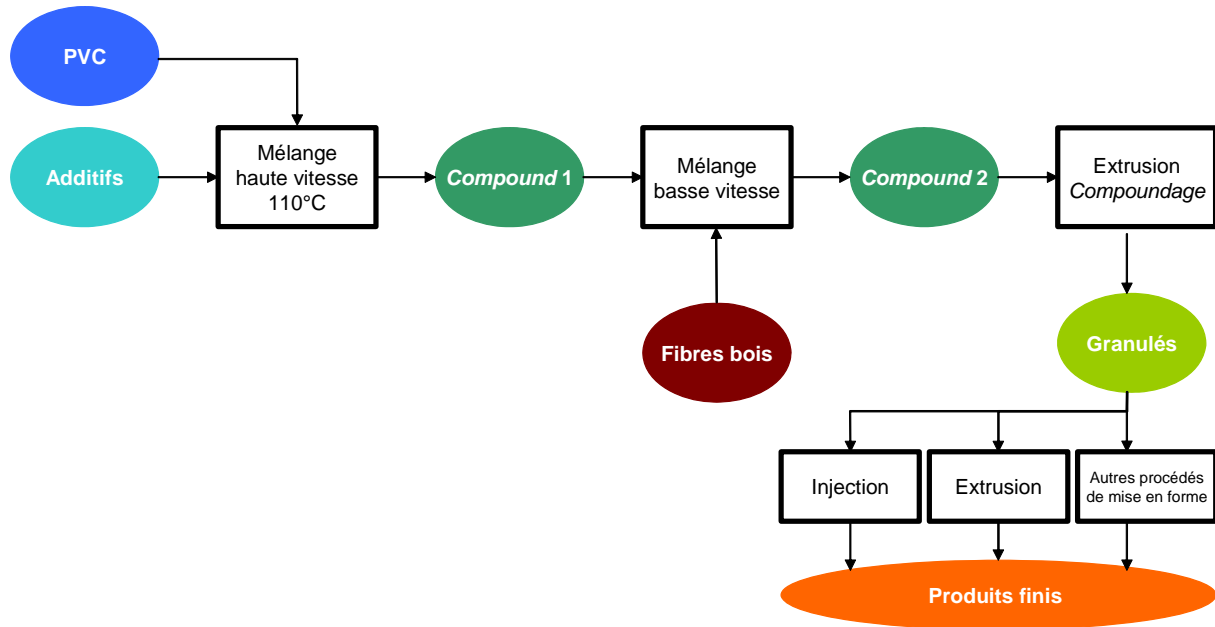


Figure II.1. Présentation schématique de l'élaboration d'un matériau composite PVC/fibres de bois.

Comme mentionné au chapitre I, le PVC et ses additifs sont mélangés à haute vitesse et haute température (pré-gélification) puis refroidis dans une cuve prévue à cet effet afin d'obtenir un PVC formulé (*compound 1*). Les fibres de bois séchées sont incorporées à ce dernier dans un mélangeur à basse vitesse, à température ambiante : le *compound 2* alors obtenu est ensuite extrudé afin d'obtenir des granulés stables utilisables ultérieurement dans un procédé de mise en forme (injection, extrusion ou autre). Il est courant de faire à nouveau appel à l'extrusion notamment pour l'obtention de profilés. Dans ce cas, il est possible de passer directement du *compound 2* à un produit fini en une seule étape d'extrusion.

Les paramètres intrinsèques au fonctionnement de chaque machine de transformation (mélangeurs, extrudeuses, etc.) ont été définis par notre partenaire industriel. Dans le cadre de ce travail, deux études indépendantes seront menées de manière distincte afin d'optimiser les propriétés mécaniques des composites PVC/bois, à savoir :

- l'étude de l'influence des traitements susceptibles d'améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice,
- et celle des paramètres liés au renfort : son taux, sa granulométrie et l'essence du bois.

Enfin, des tests de fabrication à plus grande échelle (pilote industriel) seront réalisés afin de s'assurer de la faisabilité technique des composites PVC/bois à une échelle industrielle et des performances physiques et chimiques des produits ainsi élaborés.

II.1. Etude de l'influence des traitements chimiques sur l'adhésion fibre/matrice

Contrairement aux composites à base de polyéthylène (PE) et de polypropylène (PP), il n'existe pas d'agent de liaison majoritairement utilisé dans le cas des composites PVC/bois : l'amélioration de l'adhésion à l'interface fibre/PVC reste donc un thème majeur de recherche. En effet, plusieurs études présentent des traitements montrant un gain au niveau des propriétés mécaniques des composites PVC/bois mais sont difficilement comparables car elles sont réalisées avec des matières premières différentes (PVC rigide ou plastifié) et avec des compositions variables.

Ainsi, afin de déterminer le traitement le plus efficace, une étude fondamentale comparative de quatre traitements chimiques a été effectuée. Elle a été réalisée à l'échelle du laboratoire, dans des conditions identiques, indépendamment de ce qui est couramment utilisé à l'échelle industrielle. Il a été choisi en particulier :

- d'utiliser des fibres de bois calibrées préalablement séchées,
- une mise en forme par injection.

Le protocole de chaque traitement a été déterminé en fonction des données optimales publiées dans la littérature, qui s'éloignent parfois des conditions d'application industrielle.

Nous présenterons tout d'abord succinctement les quatre traitements chimiques retenus, les formulations réalisées et les procédés d'élaboration avant d'évaluer les performances de chaque traitement à travers des tests mécaniques en flexion et de résistance au choc. L'observation des échantillons au microscope électronique à balayage permettra ensuite de vérifier la qualité de l'adhésion. Enfin, d'autres paramètres seront aussi contrôlés afin de déterminer la performance globale du matériau composite d'un point de vue applicatif, à savoir : sa stabilité thermique et son comportement vis-à-vis de l'eau.

II.1.1. Présentation des traitements chimiques

Les traitements retenus parmi ceux décrits dans la littérature ont été :

- l'ajout de polypropylène maléinisé (MAPP),
- de γ -aminopropyltriméthoxysilane (A-1100),
- et de poly[méthylène(isocyanate de polyphényle)] (PMPPIC).

Ils ont été comparés à un traitement original que nous avons proposé : le greffage en milieu alcalin des fibres de bois sur le PVC.

Le MAPP a été choisi en raison de sa grande diffusion comme agent de liaison pour les composites thermoplastiques/fibres végétales. Même s'il est considéré comme peu efficace dans les composites PVC/bois, ils nous a semblé important de l'utiliser afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature [1-6]. A l'inverse, l'amino-silane A-1100[7-14] et le PMPPIC[2, 15, 16] sont connus pour améliorer la performance des composites PVC/bois et sont considérés comme étant les composés les plus efficaces de leur catégorie. Il aurait été opportun de retenir également la chitine et le chitosane mais les résultats concernant ces deux molécules sont postérieurs à notre étude[17].

Le traitement alcalin appliqué simultanément aux fibres de bois et au PVC, dans le même réacteur devrait favoriser l'éthérification entre les fibres ainsi activées et le PVC (Figure II.2).

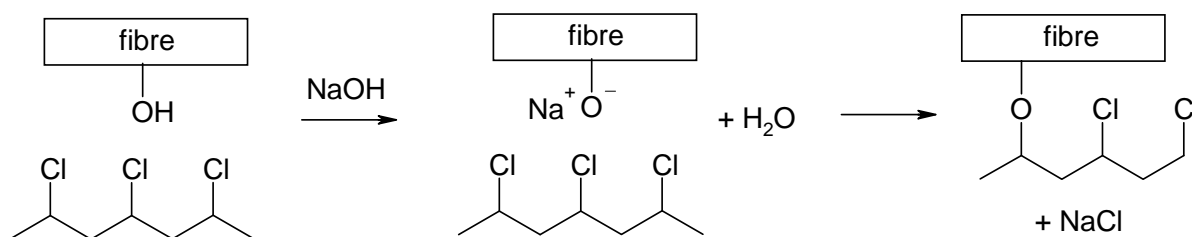


Figure II.2. Réaction d'éthérification envisagée lors du traitement alcalin simultané des fibres et du PVC.

Afin d'éviter toute réaction avec les additifs de la matrice, il a été choisi d'effectuer le traitement sur du PVC non additivé puis de compléter la formulation par la suite, une fois la réaction accomplie. La concentration de la solution du traitement alcalin (5%) a été déterminée en fonction des données de la littérature : 18%[18] et 2%[19] pour des conditions de traitement équivalentes. Il a été choisi de ne pas utiliser une solution trop concentrée afin

d'éviter la dégradation du PVC et pour limiter la dissolution de la lamelle mitoyenne des fibres de bois.

Les protocoles des traitements sont présentés dans la Partie Expérimentale.

II.1.2. Matières premières et méthodes

Afin d'observer l'influence de la matrice sur les propriétés du composite et sur l'efficacité des traitements, cette étude comparative a été réalisée sur des composites PVC/bois avec deux matrices PVC différentes (Tableau II.1) :

- une matrice formulée en laboratoire, adaptée à l'ajout d'un renfort fibreux (matrice 1),
- une matrice commerciale correspondant à celle couramment utilisée pour l'extrusion de profilés sans renfort fibreux (matrice 2).

Composés	Matrice 1		Matrice 2	
	Matrice laboratoire		Matrice commerciale	
PVC grade K-wert 66	86,1%		82,3%	
Modifiants choc (acrylique)	7,1%		4,4%	
Stabilisants	6,8%		5,0%	
Dioxyde de titane	-		4,0%	
Carbonate de calcium	-		4,3%	

Tableau II.1. Composition des deux types de matrices utilisées pour l'étude comparative des différents traitements d'amélioration de l'adhésion fibre/matrice.

Les deux formulations présentent certaines différences. La matrice commerciale (matrice 2) a été formulée et fournie par le partenaire industriel. Elle comporte des charges minérales qui réduisent son coût et qui rendent l'extrusion possible. En effet, le PVC a besoin de « charges » pour obtenir une tenue mécanique suffisante en sortie d'extrudeuse. Elle contient aussi du dioxyde de titane qui sert d'écran aux rayons UV et qui confère une couleur blanche au produit final.

Ces deux derniers éléments ne sont pas présents dans la matrice que nous avons formulée spécialement pour les composites avec les fibres de bois (matrice 1). En effet, les fibres végétales remplacent les charges minérales et le dioxyde de titane n'est d'aucune utilité pour l'étude des propriétés mécaniques.

Enfin, il est important de mentionner que les stabilisants thermiques utilisés sont de deux types : pour la matrice 1, des stabilisants à base de Ca/Zn et pour la matrice 2, des stabilisants à base de plomb qui ne sont pas encore interdits en France mais qui le seront prochainement en application de futures directives européennes.

En ce qui concerne les fibres de bois, nous avons retenu des fibres modèles et calibrées. Il s'agit de fibres de résineux de granulométrie comprise entre 180 et 355 μm (données du fournisseur). Ces fibres ont été traitées, le cas échéant, puis séchées en étuve à 100°C. Une description détaillée des caractéristiques et de l'origine de ces matières est donnée dans la Partie Expérimentale.

Les différentes formulations préparées sont présentées dans le Tableau II.2. La composition de base des composites est 60% de matrice renforcée par 40% de fibres. La masse de chaque formulation est de 5 kg.

Traitement	Matrice 1	Matrice 2	Composition	Procédé
	Matrice laboratoire	Matrice commerciale		
Aucun	-	07	100% matrice	-
Aucun	01	08	60% matrice - 40% fibres	A
Ajout de MAPP	02	09		
Ajout d' amino-silane A-1100	03	10		
Ajout de PMPPIC	04	11		
Traitement alcalin	05	12		
Aucun	06	13		B

Tableau II.2. Numérotation des échantillons en fonction des différentes formulations testées.

Le procédé de mise en forme qui a été suivi pour la majeure partie des essais (procédé A) est illustré par la Figure II.1 (page 68). Les matrices polymères ont été *compoundées** dans un mélangeur à haute vitesse à 110°C puis refroidies. Les fibres de bois sèches ont été ajoutées à la matrice souhaitée, à température ambiante dans un mélangeur à basse vitesse. Le *compound 2* ainsi obtenu a été extrudé de manière à lier intimement les différents composants des formulations puis granulé afin de pouvoir mouler par injection des éprouvettes normées en vue des tests mécaniques.

Le traitement alcalin a été réalisé sur la totalité des fibres de bois et 40% du PVC présent dans la formulation. La préparation des échantillons a été réalisée selon le procédé B : le mélange PVC + additifs, encore chaud, obtenu dans un mélangeur à haute vitesse et haute température a été directement versé sur les fibres de bois traitées afin que ces dernières rentrent en contact à chaud avec les additifs (Figure II.3). La suite du procédé est identique à celle du procédé A.

* Barbarisme dérivé du mot « compound » couramment utilisé dans l'industrie en France.

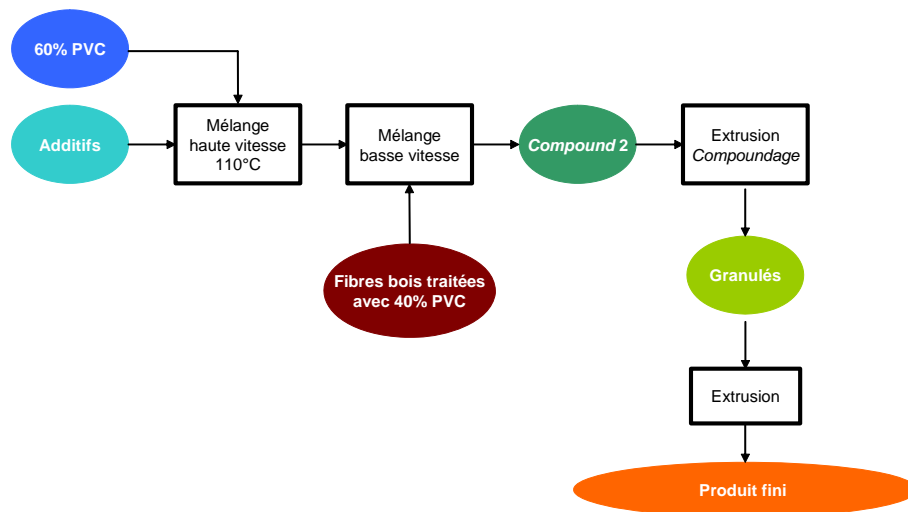


Figure II.3. Procédé pour l'élaboration des composites PVC/bois relatifs aux essais n°05, 06, 12 et 13. Procédé B.

N'ayant pas subi de traitement chimique, les échantillons n°01, 06, 08 et 13 ont servi de référence.

* * *

La comparaison des différentes formulations élaborées a reposé avant tout sur les performances mécaniques des matériaux. Ainsi, des tests de flexion trois points et de résistance au choc ont été réalisés. Les résultats ont ensuite été comparés à l'observation microscopique de l'interface fibre/matrice : les bonnes propriétés mécaniques résultent d'une bonne adhésion interfaciale elle-même résultant d'une affinité chimique entre les fibres et matrice. Enfin, afin de s'assurer de la validité des propriétés du matériau dans les conditions d'utilisation du produit, des analyses thermiques ont également été effectuées ainsi qu'un test d'immersion à l'eau pendant 24 h.

II.1.3. Résultats et discussion

II.1.3.1. Comportement rhéologique

Les premiers résultats obtenus ont été acquis pendant l'étape d'extrusion du *compound* final par des mesures rhéologiques de la matière fondue[†] effectuées selon la norme ISO 11443. Ces résultats sont étroitement liés aux propriétés mécaniques que présentera le matériau final. En effet, à taux de renfort constant (40%), la comparaison de la viscosité apparente des matières

[†] Le terme « matière fondue » décrit l'état visqueux du matériau lors de l'extrusion.

fondues en fonction de la vitesse de cisaillement permet d'obtenir des informations sur la dispersion des fibres au sein de la matrice et/ou sur la qualité de l'adhésion fibre/matrice[20, 21], sans pour autant se substituer aux essais de résistance mécanique.

D'après la Figure II.4, on remarque que les formulations préparées avec la matrice 2 sont légèrement plus visqueuses que celles issues de la matrice 1, ce qui était attendu puisque, en plus des fibres végétales, la matrice 2 est chargée en carbonate de calcium. Les propriétés mécaniques de ces dernières seraient a priori meilleures.

Aucun traitement ne se dégage des autres sauf le MAPP (échantillons n°02 et 09) dont les formulations présentent une viscosité plus faible.

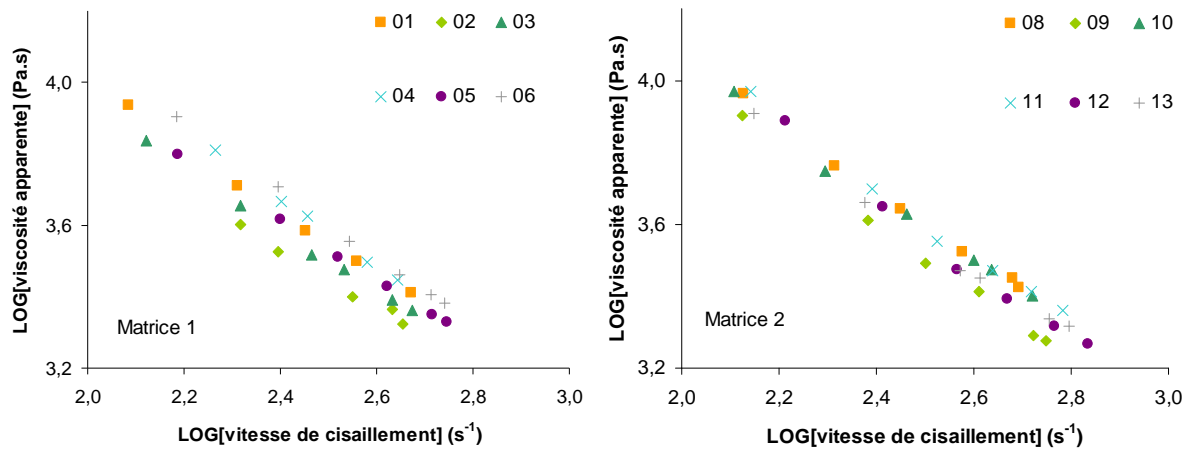


Figure II.4. Profils de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement des formulations du Tableau II.2 selon le traitement et la matrice utilisés. Les taux de renfort sont identiques (40%).

Afin de se prononcer de façon plus précise sur les performances des diverses formulations, les caractéristiques mécaniques ont été testées en flexion trois points et en choc Charpy.

II.1.3.2. Propriétés mécaniques en flexion trois points

Pour chaque formulation, dix éprouvettes normées de dimension 80x10x4 mm, obtenues par injection, ont été testées en flexion trois points. Le détail du protocole de test est présenté en Partie Expérimentale.

La Figure II.5 rassemble les courbes contrainte-déformation de l'essai le plus représentatif pour chaque formulation. Il ne s'agit pas de courbes moyennes.

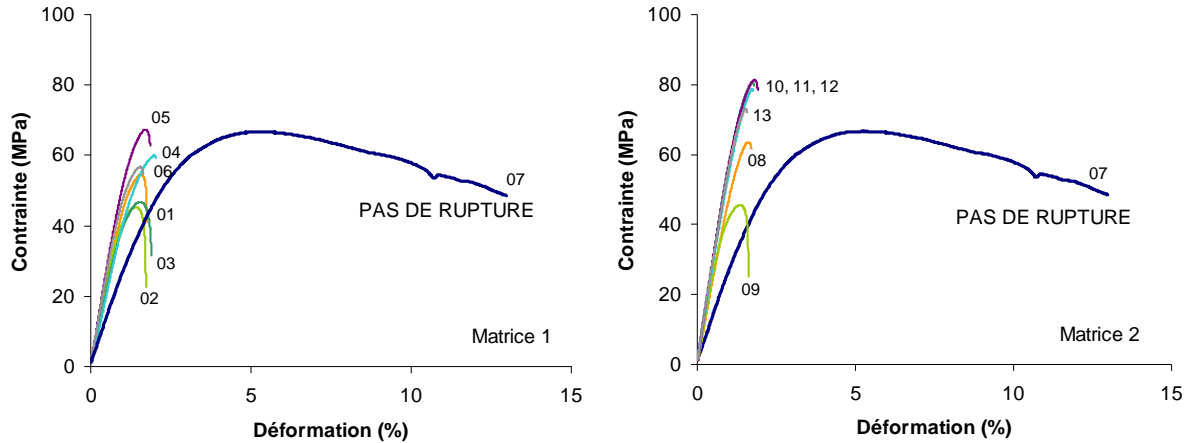


Figure II.5. Profils contrainte-déformation en flexion trois points des formulations du Tableau II.2. Le profil n°07 correspond à la référence commerciale PVC.

Le matériau de référence non chargé (échantillon n°07) présente une contrainte maximale relativement élevée ainsi qu'une très grande déformation : faute de rupture, chaque essai a été arrêté à environ 15% de déformation. L'ajout de 40% de fibres de bois diminue fortement la déformation à la rupture et augmente significativement le module élastique. Il rend le matériau plus fragile, caractérisé notamment par l'absence de déformation plastique.

Les propriétés mécaniques des formulations issues de la matrice 2 sont nettement supérieures à celles de la matrice 1. Les éprouvettes des essais n°10, 11 et 12 avoisinent la valeur de 80 MPa pour la contrainte maximale alors que leurs homologues réalisées à partir de la matrice 1 (échantillons n°03, 04 et 05) peinent à atteindre 60 MPa. Ces différences se confirment même sur les composites ne comportant pas de traitement : les échantillons relatifs aux essais n°08 et 13 étant largement plus résistants que ceux des essais n°01 et 06.

Nous constatons de façon inattendue que l'incorporation de carbonate de calcium dans la formulation de la matrice augmente les performances mécaniques du composite. En conséquence, afin de simplifier la comparaison des différents traitements, il a été choisi de ne présenter par la suite, que les propriétés mécaniques des formulations à base de la matrice 2 (essais n°07 à 13). L'ensemble des résultats est toutefois donné en annexe.

D'après la Figure II.6, on remarque que l'ajout de 40% de fibres végétales entraîne une hausse du module élastique, une hausse de la contrainte maximale pour la plupart des formulations testées et une nette diminution de la déformation à la rupture du matériau. En comparant les valeurs de la meilleure formulation composite (échantillon n°12) avec celles de la référence PVC commercial non chargé (échantillon n°07), on note que :

- la valeur du module élastique double : 6,0 GPa contre 2,7 GPa,
- la contrainte maximale augmente de 66,4 MPa à 80,8 MP (+22%),
- la déformation à la rupture chute drastiquement en dessous de 2%.

La comparaison des résultats pour les composites fait apparaître que l'ajout d'amino-silane (échantillon n°10) et de PMPPIC (échantillon n°11) sont les seuls traitements entraînant à la fois une hausse du module élastique (+11% et +6% respectivement) et de la contrainte maximale (+29% et +24% respectivement) par rapport à leur formulation de référence sans traitement (échantillon n°08).

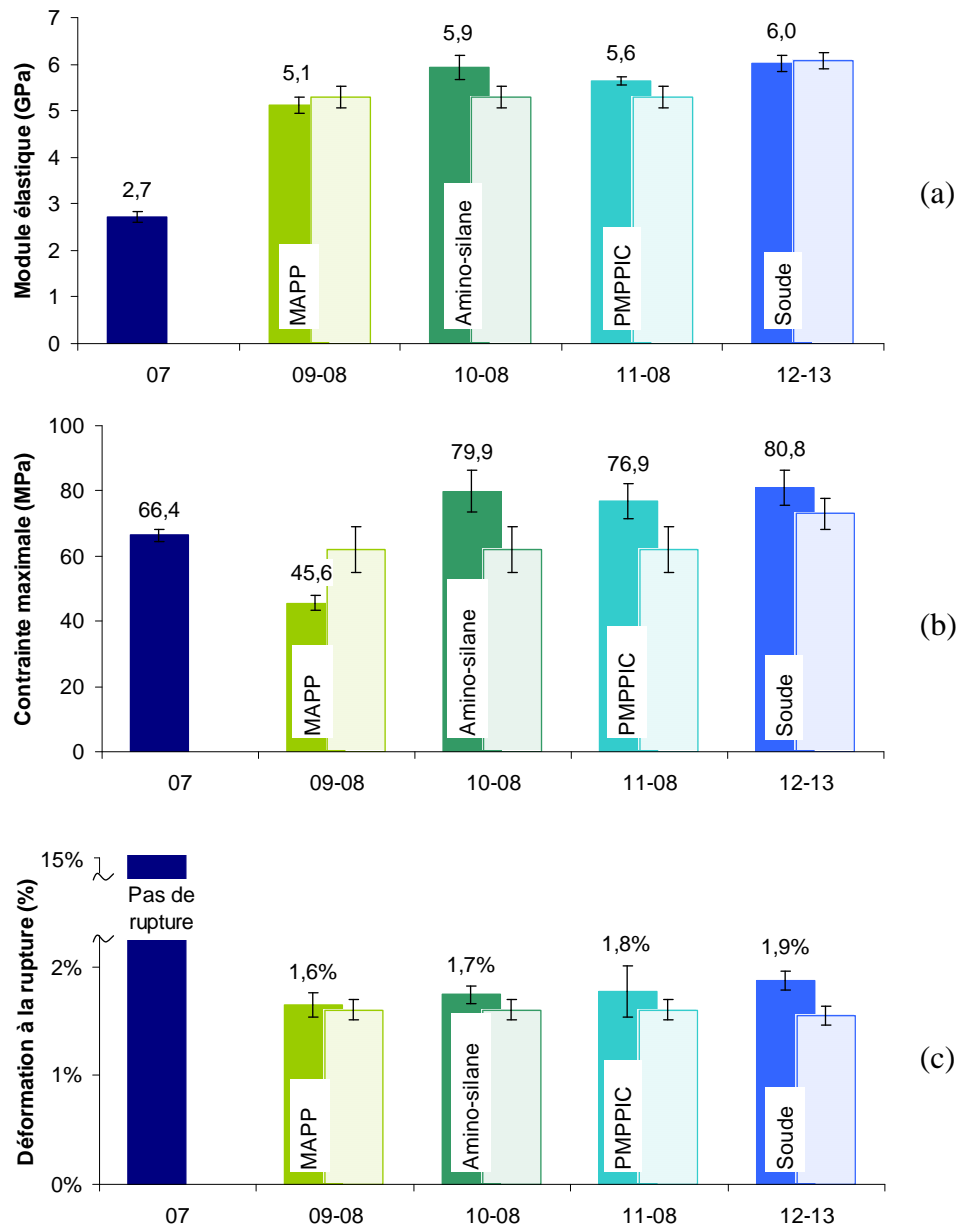


Figure II.6. Module élastique (a), contrainte maximale (b) et déformation à la rupture (c) en flexion trois points des formulations du Tableau II.2. Chaque essai (barre de gauche) est présenté en comparaison à

sa formulation de référence sans traitement (barre de droite). L'échantillon n°07 correspond à la référence commerciale PVC.

Le traitement alcalin (échantillon n°12) présente les meilleures propriétés intrinsèques, même si le module élastique n'augmente pas par rapport à la formulation sans traitement. A l'opposé, l'ajout de MAPP (échantillon n°09) diminue les propriétés mécaniques du composite comme ce qui a déjà été observé dans la littérature.

Enfin, d'après le Tableau II.3, la même formulation composite réalisée à partir de fibres non traitées, préparée selon le procédé B (échantillon n°13) présente de meilleures propriétés mécaniques que celles obtenues selon le procédé A (échantillon n°08). Ainsi, le mélange du *compound* polymère encore chaud avec les fibres de bois favoriserait une meilleure dispersion et agglomération des fibres au sein de la matrice, ce qui permet un travail mécanique plus facile lors de l'extrusion puis de l'injection.

	Procédé A Echantillon n°08	Procédé B Echantillon n°13
Module élastique (GPa)	5,3 ± 0,2	6,1 ± 0,2
Contrainte maximale (MPa)	62,1 ± 7,0	73,0 ± 4,6
Déformation à la rupture (%)	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1

Tableau II.3. Influence du procédé de mélange sur les propriétés mécaniques en flexion trois points du matériau.

Après avoir testé les matériaux en flexion trois points, il est nécessaire de connaître leur résistance à l'impact, propriété très importante pour le secteur du bâtiment.

II.1.3.3. Résistance à l'impact

La résistance à l'impact a été mesurée sur des éprouvettes non normalisées, obtenues par injection, de dimension 80x10x4 mm. Pour chaque formulation, dix éprouvettes non entaillées ont été testées en choc Charpy (Figure II.7). Le protocole de ce test est présenté dans la Partie Expérimentale.

On constate que, quel que soit le traitement utilisé, l'ajout de fibres végétales diminue drastiquement la résistance à l'impact du matériau : la résilience est divisée par trois (comparaison des formulations avec l'échantillon n°07) ce qui est comparable aux résultats de la littérature[9, 15, 22].

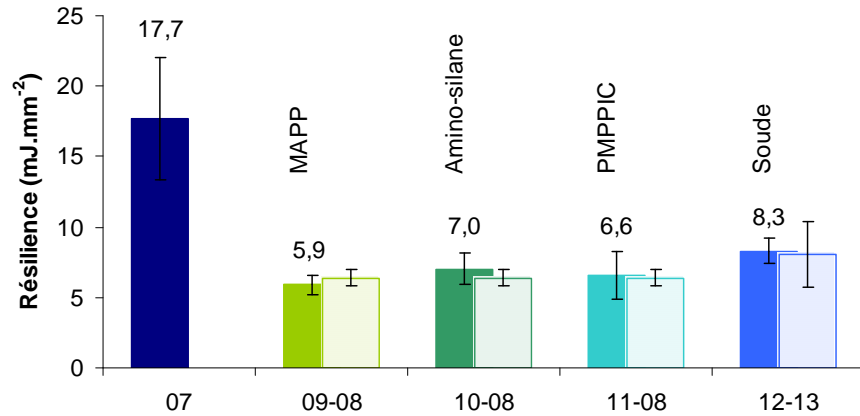
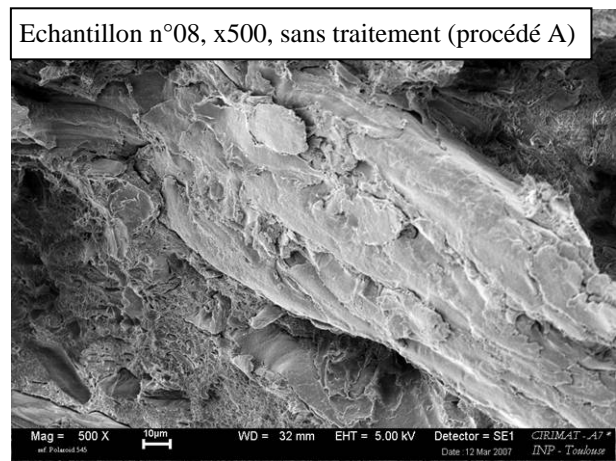
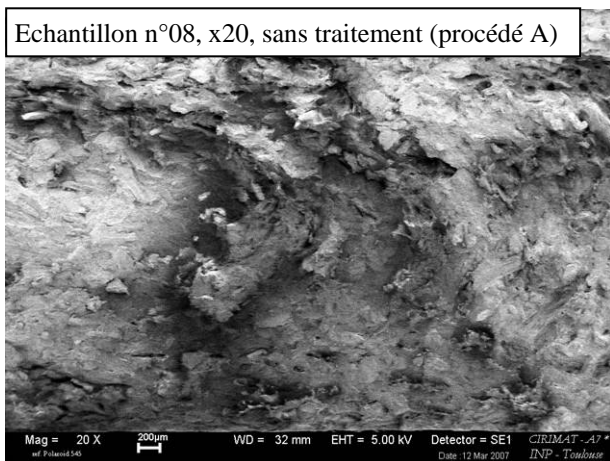


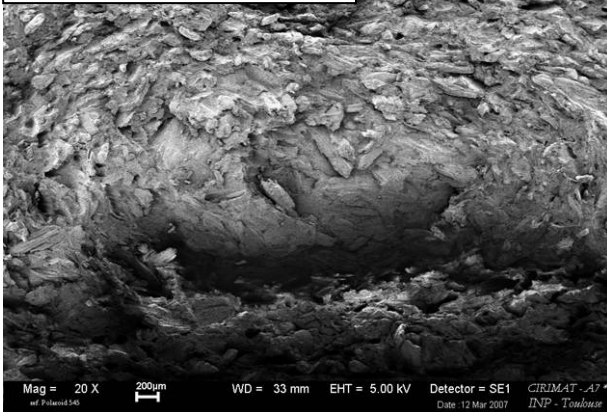
Figure II.7. Résilience des formulations du Tableau II.2 en choc Charpy sans entaille. Chaque essai (barre de gauche) est présenté en comparaison à sa formulation de référence sans traitement (barre de droite). L'échantillon n°07 correspond à la référence commerciale PVC.

II.1.3.4. Evaluation qualitative de l'adhésion à l'interface fibre/matrice

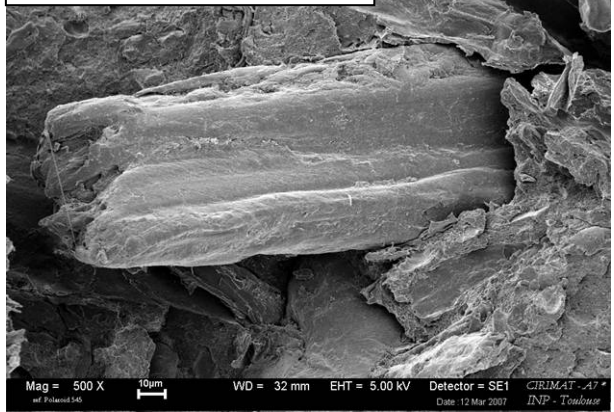
A l'aide d'un microscope électronique à balayage, une analyse du faciès de rupture des échantillons cassés en choc Charpy a permis d'apprécier la qualité de l'adhésion entre les fibres et la matrice (Figure II.8). La présence de trous ou de fibres déchaussées est caractéristique d'une mauvaise adhésion alors que celle de fibres cassées est, au contraire, signe d'un transfert de force efficace entre matrice et fibre grâce à une bonne adhésion à l'interface.



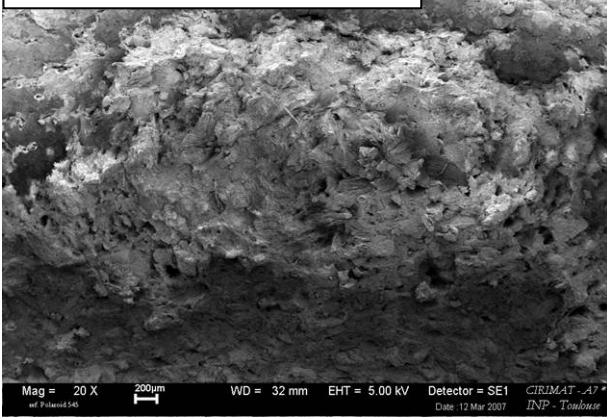
Echantillon n°09, x20, MAPP



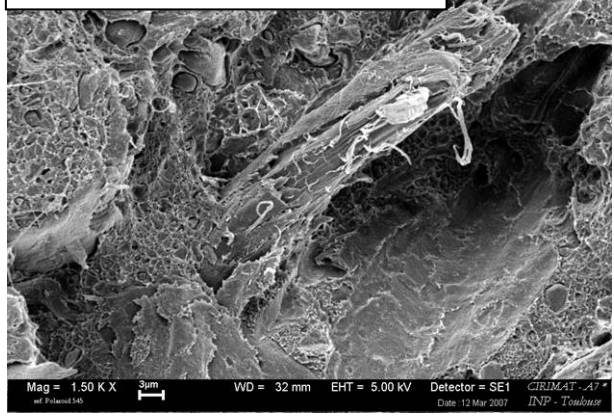
Echantillon n°09, x500, MAPP



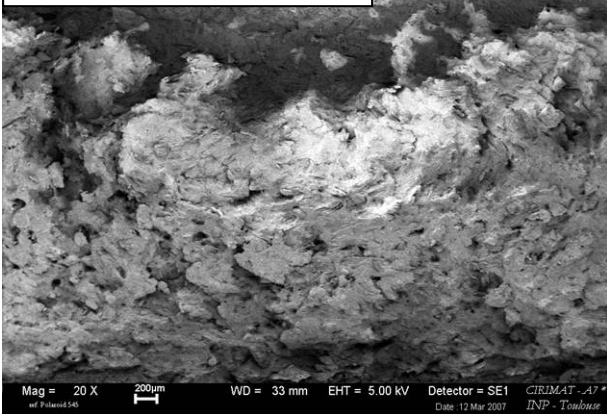
Echantillon n°10, x20, amino-silane



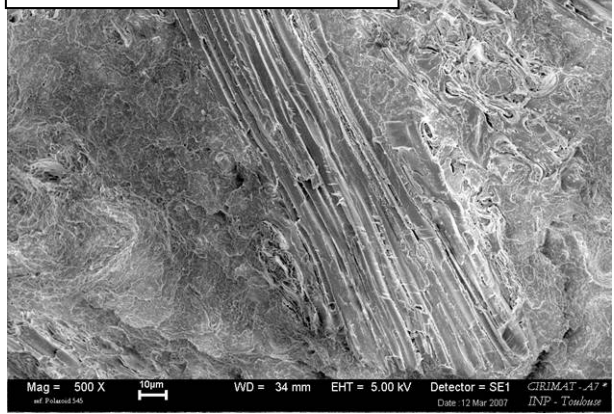
Echantillon n°10, x1500, amino-silane



Echantillon n°11, x20, PMPPIC



Echantillon n°11, x500, PMPPIC



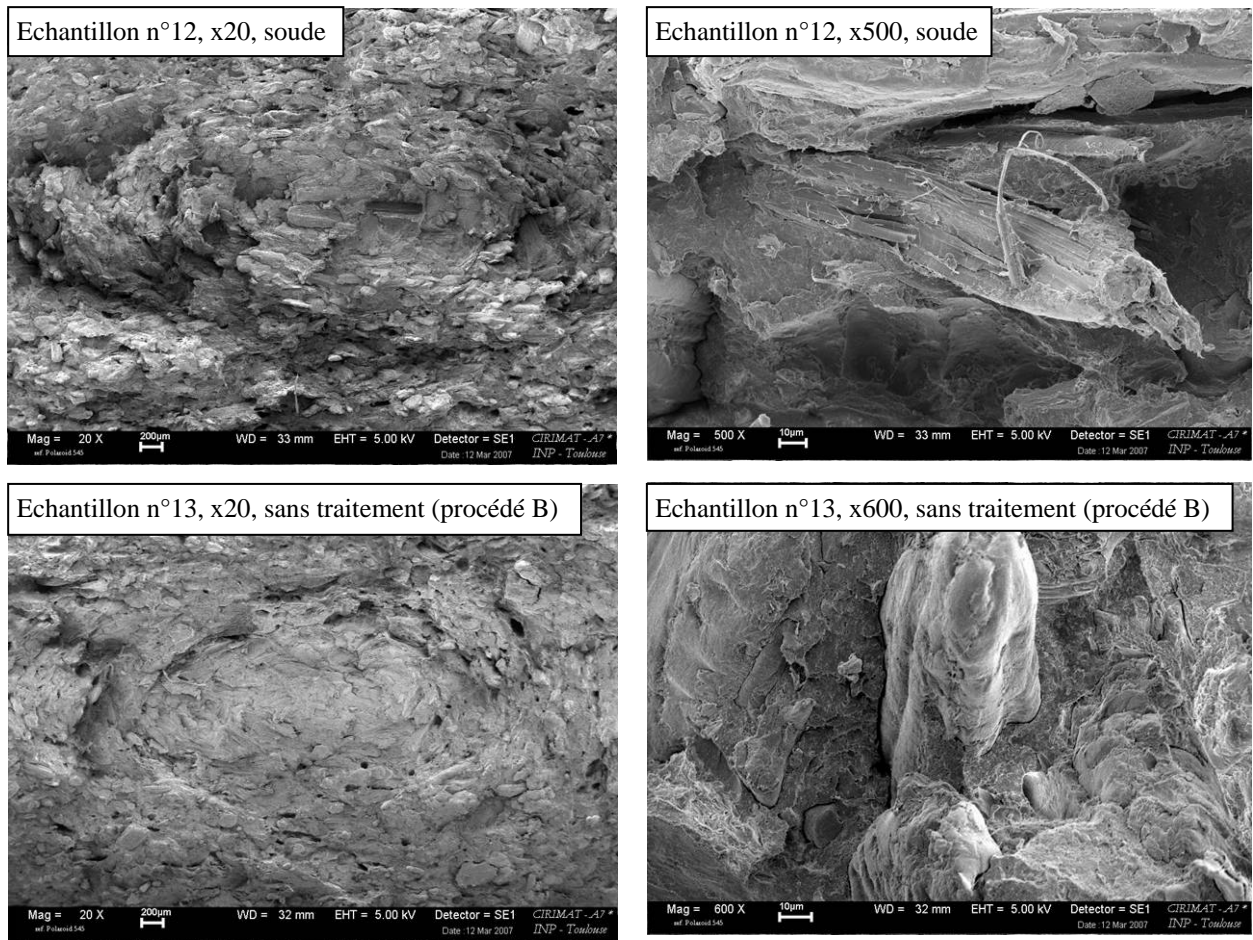


Figure II.8. Micrographies du faciès de rupture après choc Charpy de l'éprouvette correspondant aux formulations du Tableau II.2.

D'après les micrographies présentées ci-dessus, on constate que :

- le faciès de rupture de l'éprouvette relative à l'échantillon n°08 (aucun traitement) présente peu de trous. Le mouillage de la fibre par la matrice semble correct même si la fibre n'a pas cassée (micrographie à fort grossissement),
- le faciès de rupture de l'éprouvette relative à l'échantillon n°09 (ajout de MAPP) présente de nombreuses fibres déchaussées et l'espace entre la fibre et la matrice traduit une mauvaise adhésion,
- lors de l'ajout d'amino-silane (échantillon n°10), on note également quelques trous mais d'après la micrographie effectuée avec un grossissement x1500, on remarque que l'adhésion interfaciale est excellente et que la fibre a cassé, traduisant ainsi un bon transfert de charge de la matrice vers la fibre,
- la surface de l'éprouvette relative à l'échantillon n°11 (ajout de PMPPIC) est exempte de trous et de très nombreuses fibres ont cassé à la surface même du matériau ce qui traduit une adhésion et transfert de charge sur les fibres excellents,

- après traitement avec une solution de soude (échantillon n°12), de nombreux déchaussements sont présents mais il apparaît cependant que l'adhésion fibre/matrice est bonne et que la fibre casse sous l'effet des contraintes,
- enfin, le faciès de rupture de l'éprouvette relative à l'échantillon n°13 (aucun traitement) présente peu de trous même si l'adhésion entre les fibres et la matrice est mauvaise, la fibre n'ayant pas cassé et un espace étant visible entre la fibre et la matrice.

Pour ce qui est de la qualité de l'adhésion à l'interface fibre/matrice, indépendamment des propriétés mécaniques observées précédemment, le PMPPIC semble être le traitement qui améliore le plus cette adhésion. L'amino-silane et le traitement à la soude permettent également d'obtenir une bonne adhésion interfaciale. Le MAPP est en revanche inefficace.

II.1.3.5. Analyses thermiques

Il est utile de connaître l'influence du traitement chimique sur les transitions thermiques du matériau (température de transition vitreuse et température de dégradation) pour s'assurer notamment qu'aucun d'entre eux n'altère ces paramètres. La Figure II.9 présente les thermogrammes en calorimétrie à balayage différentiel (DSC) de la matrice 2 sans fibre (échantillon n°07) et du composite renforcé par 40% de fibres de bois (échantillon n°08). Les thermogrammes des autres composites ont une allure comparable à ce dernier : le grand pic centré à 90°C environ correspondrait à l'évaporation de l'humidité résiduelle contenue dans les fibres. Aux alentours de 80°C, on distingue un changement de pente de la courbe correspondant à la température de transition vitreuse du matériau (T_g), également observable sur l'échantillon 08. Enfin, vers 220-240°C, un grand pic exothermique signale le début de la dégradation thermique. Le thermogramme DSC de la matrice 2 non chargée (échantillon n°07) présente, en plus de la rupture de pente vers 80°C, deux pics endothermiques de faibles intensités pouvant être liés à l'évaporation de l'eau résiduelle dans le polymère. La dégradation thermique de l'échantillon n°07 débute à une température supérieure à celle de l'échantillon n°08, plus sensible à la température à cause de la présence des fibres.

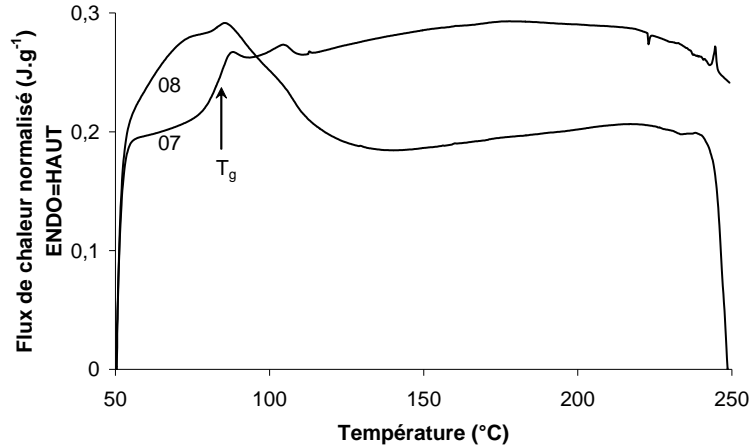


Figure II.9. Thermogrammes DSC normalisés des échantillons n°07 et 08 du Tableau II.2 relatifs à la matrice 2 (courbe n°07) et à la matrice 2 renforcée par 40% de fibres de bois (courbe n°08).

Le Tableau II.4 rassemble les valeurs des températures de transition vitreuse et de dégradation thermique des principaux échantillons. On constate que les températures de transition vitreuse sont relativement stables quel que soit le traitement utilisé sauf en présence de MAPP (échantillon n°09). Dans ce cas, la diminution cette température peut être due à la mauvaise adhésion entre les fibres et la matrice : le traitement utilisé aurait un effet plastifiant.

N° échantillon	Description	Renfort (%)	T _g (°C)	T _{deg} (°C)
07	Matrice 2	0	84,0	>250,0
08	Aucun traitement (procédé A)	40	84,5	244,0
09	MAPP	40	81,0	242,0
10	Amino-silane	40	84,5	240,0
11	PMPPIC	40	85,5	240,0
12	Solution soude	40	84,5	243,5
13	Aucun traitement (procédé B)	40	85,2	244,0

Tableau II.4. Température de transition vitreuse (*onset transition*) et température de début de dégradation thermique mesurées en DSC, sous flux d'azote à 10°C.min⁻¹ concernant les échantillons du Tableau II.2 (incertitude de mesure = ±0,2°C).

Par contre, la température de dégradation thermique (T_{deg}) diminue avec l'ajout de 40% de fibres de bois qui rendent le composite plus thermolabile[23, 24].

Ces tests nous ont permis de vérifier que les traitements mis en jeu ne modifient pas la stabilité thermique des composites.

Un dernier test important pour contrôler la performance globale du matériau en condition d'utilisation est l'immersion dans l'eau.

II.1.3.6. Absorption et gonflement après immersion dans l'eau

Ce test consiste à immerger dix éprouvettes (20x10x4 mm) dans l'eau déminéralisée à 20°C pendant 24 h. Les dimensions et les masses avant et après immersion permettent de calculer les variations respectives. En pratique, la valeur idéale des variations dimensionnelles et de la masse suite à ce test, pour les composites thermoplastique/fibres végétales doit se situer aux environs de 1% si l'on vise des applications en extérieur. D'après la Figure II.10, on remarque qu'avec l'ajout de 40% de fibres végétales, le matériau absorbe l'eau et gonfle significativement tout en présentant des variations dimensionnelles et de masse inférieures à 1%. Le PVC seul ne présente aucune variation dimensionnelle significative grâce à son caractère hydrophobe (échantillon n°07). Ce résultat est tout à fait cohérent et attendu puisque la matrice étant hydrophobe et le renfort végétal hydrophile, la proportion de l'un par rapport à l'autre détermine la stabilité dimensionnelle du matériau composite[25].

Enfin, quelle que soit la nature du traitement, à l'exception de l'amino-silane (qui limite la variation de masse), aucun n'améliore les propriétés du composite vis-à-vis de l'eau.

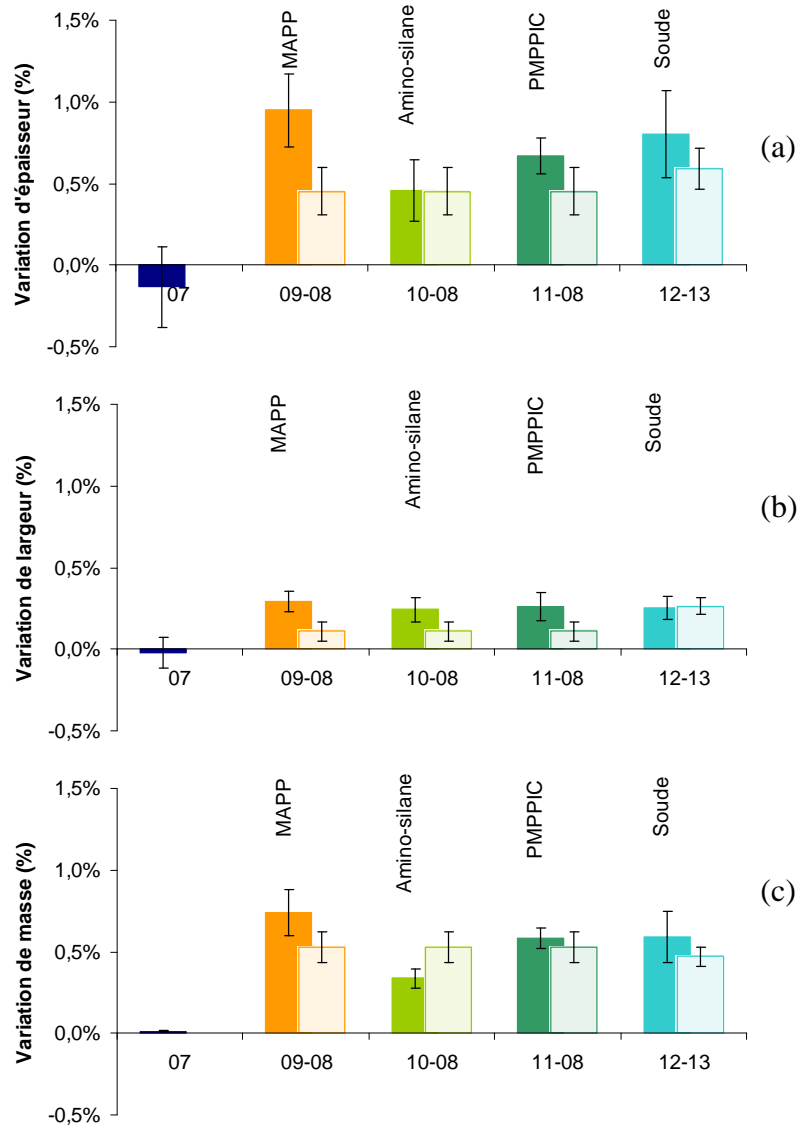


Figure II.10. Variation d'épaisseur (a), de largeur (b) et de masse (c) des éprouvettes fabriquées à partir des échantillons du Tableau II.2 après 24 h d'immersion dans l'eau à 20°C. Chaque essai (barre de gauche) est présenté en comparaison à sa formulation de référence sans traitement (barre de droite). L'échantillon n°07 correspond à la référence commerciale PVC.

* * *

A l'issue de ces résultats, nous pouvons dresser une première conclusion sur l'efficacité des traitements étudiés. Il est toutefois nécessaire d'y ajouter le coût que cela engendre[‡], paramètre indispensable en vue d'un développement industriel.

A partir du Tableau II.5 qui rassemble l'ensemble de ces données, il ressort clairement que :

[‡] Les prix sont certes, obtenus d'un catalogue de produits chimiques pour les laboratoires. Cependant, à des fins comparatives, ils restent utiles. Rappelons également que l'ordre de grandeur du prix à grand tonnage est le dixième du prix catalogue.

- l'ajout de **MAPP** diminue les propriétés mécaniques du composite car il ne permet pas d'augmenter l'affinité entre les fibres et le PVC : la chaîne PP du MAPP est trop apolaire pour obtenir une bonne affinité avec le PVC, relativement polaire,
- l'amélioration des propriétés par rapport à la formulation de référence sans traitement est faible suite à l'utilisation d'un **traitement alcalin** des fibres et du PVC, malgré des bonnes propriétés intrinsèques dues à une bonne adhésion fibre/matrice,
- l'ajout de **PMPPIC** améliore significativement la contrainte maximale tout en stabilisant les autres propriétés mécaniques grâce à une bonne adhésion fibre/PVC. Cependant, il n'est pas viable économiquement car il coûte 25 à 100 fois plus cher que les autres traitements,
- l'ajout d'**amino-silane** permet en revanche, d'augmenter à la fois le module élastique et la contrainte maximale grâce à une amélioration significative de l'adhésion fibre/matrice. Le procédé consomme peu d'amino-silane ce qui le rend simple et économique.

Traitement utilisé	N° échantillon	Gain module flexion	Gain contrainte flexion	Gain résilience	Gain absorption d'eau	Prix laboratoire (€/kg ou €/L) ^a	Prix (€/kg fibres traitées)
Aucun	08	0	0	0	0	n.a.	n.a.
MAPP	09	-4%	-27%	-13%	-40%	69	2,1
Silane A-1100	10	11%	29%	9%	36%	156	0,88
PMPPIC	11	6%	24%	3%	-9%	397	55
Solution de soude	12	-2%	10%	11%	-25%	7	0,58

^a Sigma-Aldrich. Données 2007.

Tableau II.5. Comparaison des différents traitements utilisés. Le gain est calculé par rapport aux propriétés de chaque matériau composite correspondant, sans traitement.

Ce dernier traitement est donc le plus efficace parmi ceux qui ont été testés. C'est également vrai en comparant ses résultats intrinsèques à ceux de la littérature[17, 26], obtenus dans les meilleures conditions, pour des composites PVC/bois chargé à 40% de fibres (Tableau II.6). Le procédé de mise en forme peut toutefois expliquer, en partie cet écart[27] : les deux études publiées utilisent le moulage par compression (6 MPa) pour réaliser les éprouvettes alors que nous avons moulé les éprouvettes par injection à une pression minimale de 1500 bar soit 150 MPa.

Réf.	Traitement	PVC non chargé		Composite sans traitement		Composite traité	
		Module élastique (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Module élastique (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Module élastique (GPa)	Contrainte maximale (MPa)
Augier	Aminosilane	2,7	66	5,3	62	5,9	80
Shah[17]	Chitine	2,2	56	3,2	45	3,6	54
Jiang[26]	Solution de cuivre éthanolamine	3,1	89	4,7	63	5,0	72

Tableau II.6. Comparaison des propriétés mécaniques des composites développés dans notre étude avec celles des données pour des composites PVC/fibres de bois de composition similaire disponibles dans la littérature (40% de renfort).

* * *

Afin de valider l'efficacité du traitement choisi par d'autres formulations, il convient d'effectuer à présent une série d'essais complémentaires pour laquelle nous avons fait varier le taux de renfort de 20 à 60%. Seules les propriétés mécaniques seront étudiées.

II.1.4. Validation de l'efficacité du meilleur traitement en fonction du taux de renfort

Plusieurs formulations complémentaires ont ainsi été réalisées à partir de la matrice 2 avec ou sans traitement à l'amino-silane (Tableau II.7).

N° échantillon	Traitement	Taux de fibres de bois (%)
14	Aucun	20
15	Ajout d'amino-silane A-1100	20
08	Aucun	40
10	Ajout d'amino-silane A-1100	40
16	Aucun	60
17	Ajout d'amino-silane A-1100	60

Tableau II.7. Formulations réalisées pour déterminer l'influence du taux de renfort sur l'efficacité de l'amino-silane.

D'après la Figure II.11, on note de façon inattendue, que l'efficacité de l'amino-silane dépend du taux de renfort :

- pour les composites chargés à 20% de fibres, l'ajout d'amino-silane n'a aucune influence significative exceptée sur la résilience qui augmente très modérément.
- à 40%, l'ajout d'amino-silane améliore le module élastique et la contrainte maximale de manière significative, ainsi que la résilience mais plus modérément,

On remarque aussi que les propriétés mécaniques des composites chargés à 20% sont bonnes : le module élastique est à peine plus faible que celui des composites chargés à 40% mais la contrainte maximale est similaire et la déformation à la rupture supérieure.

Notons qu'il n'a pas été possible de mettre en forme le composite chargé à 60% de fibres : l'étape d'extrusion a été réalisée avec difficulté (suréchauffement de la matière) avec ou sans amino-silane. Seul l'essai n°16 a été disponible en quantité suffisante pour une mise en forme par injection. Toutefois, à cause d'une trop grande viscosité de la matière et un suréchauffement rapide dans la vis conduisant à une dégradation, il n'a pas été possible d'obtenir d'éprouvettes.

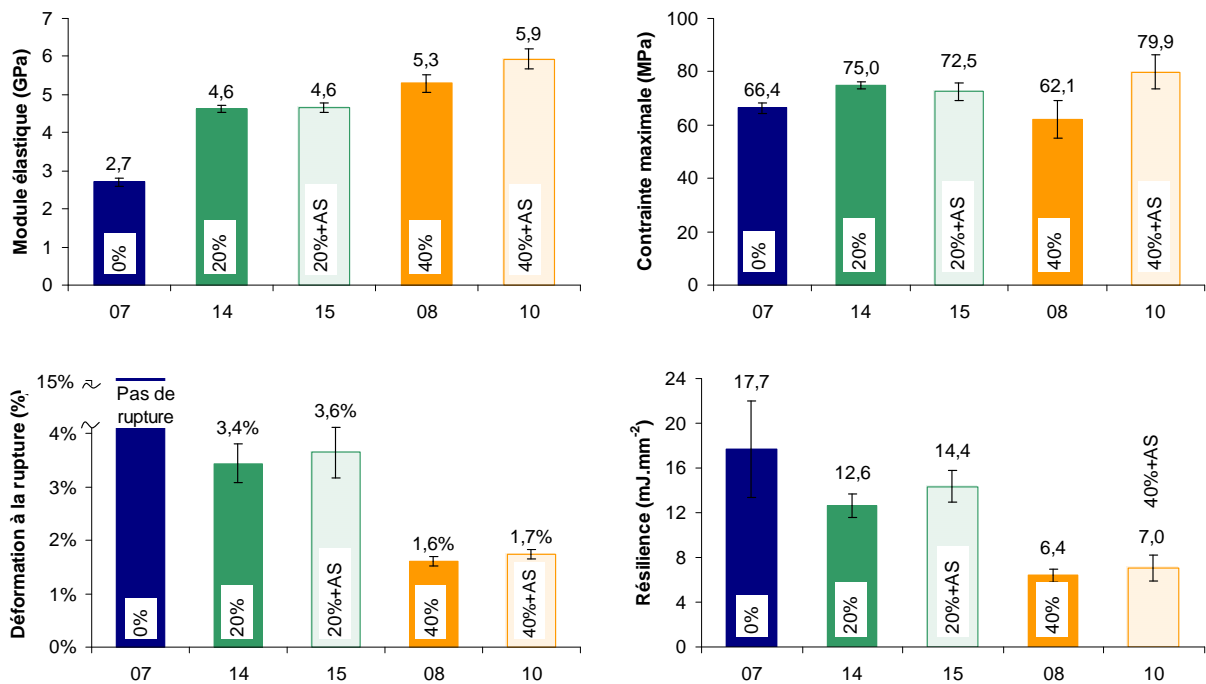


Figure II.11. Propriétés mécaniques en flexion trois points et en choc Charpy sans entaille des formulations présentées au Tableau II.7, en fonction du taux de renfort et du traitement des fibres avec l'aminosilane (AS).

Le matériau composite chargé à 20% de fibres est également moins fragile comme le confirme la valeur de la résilience, près de deux fois supérieure à celles des composites renforcés avec 40% de fibres de bois.

Il semblerait donc que les matériaux composites renforcés avec 20% de fibres de bois soient les plus intéressants d'un point de vue mécanique.

Ainsi, l'ajout d'aminosilane devra être associé à des taux de renfort supérieurs à 40% pour conduire à des composites plus performants sur le plan mécanique.

* * *

Comme mentionné au début de ce chapitre, une deuxième étude, indépendante de la première, a été mise en place afin d'étudier l'influence du type de renfort sur les propriétés des composites PVC/bois. Elle a été réalisée en utilisant des chutes de bois de menuiserie (feuillus) comme renfort et en extrusion afin de se rapprocher des conditions industrielles. Enfin, pour mieux cibler notre étude sur les caractéristiques du renfort, aucun agent de liaison n'a été utilisé.

II.2. Etude de l'influence des caractéristiques du renfort végétal fibreux

L'optimisation du renfort végétal fibreux a porté sur trois variables :

- son taux,
- l'essence du bois utilisé,
- la granulométrie des fibres.

Nous avons fait varier le taux de renfort de 0 à 60% par pas de 20%, deux essences différentes et trois granulométries ont été utilisées.

II.2.1. Matières premières et méthodes

La formulation de la matrice polymère destinée à la fabrication des composites a été choisie de façon à augmenter les performances mécaniques du matériau composite. Elle intègre donc du carbonate de calcium (Tableau II.8). Elle est désignée par « Matrice 3 ». Une référence commerciale de PVC rigide a également été utilisée comme référence par rapport aux composites. Elle est notée « PVC rigide ».

Nom	Composés	Concentration (%)
PVC rigide	PVC grade K-wert 67 et 73	82,5
	Modifiants choc (acrylique)	4,0
	Stabilisants (à base de Pb)	5,1
	Dioxyde de titane	4,0
	Carbonate de calcium	4,3
Matrice 3	PVC grade K-wert 57 et 67	79,3
	Modifiants choc (acrylique)	4,8
	Stabilisants (Ca/Zn)	4,0
	Carbonate de calcium	11,9

Tableau II.8. Composition du PVC rigide et de la matrice utilisée pour la fabrication des composites.

Les chutes de menuiserie en bois proviennent des usines du partenaire industriel. Il s'agit de copeaux d'eucalyptus (*Eucalyptus grandis*) et de curupixa (*Micropholis spp.*). Ces deux essences sont des feuillus provenant, dans notre cas, des forêts brésiliennes. La composition chimique des deux essences est similaire (Tableau II.9), exception faite d'un taux d'extractibles supérieur pour le curupixa.

	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Reste (%)
Curupixa	58,5 ± 0,3	7,8 ± 0,5	26,7 ± 0,1	7,0 ± 0,3
Eucalyptus	62,9 ± 0,7	6,4 ± 0,0	26,1 ± 0,4	4,6 ± 0,3

Tableau II.9. Composition des essences utilisées, mesurées par la méthode de Van Soest et Wine[28] sur des fibres de granulométrie 500-1000 µm. Le « reste » correspond aux cires, minéraux, extractibles, tannins, etc.

Les propriétés mécaniques de ces deux essences, données dans la littérature, sont rassemblées dans le Tableau II.10. Le module élastique et la contrainte maximale ont été mesurés en flexion quatre points sur des échantillons massifs. On remarque que le curupixa possède de meilleures propriétés mécaniques que l'eucalyptus et ce pour des densités comparables, ce qui peut laisser présager une meilleure efficacité en tant que renfort.

	Curupixa	Eucalyptus
Nom scientifique	<i>Micropholis spp.</i>	<i>Eucalyptus grandis</i>
Densité	0,54 à 0,68 ^a	0,51 à 0,57 ^e
	0,75 ^b	0,72 ^f
	0,71 ± 0,06 ^c	0,57 ± 0,06 ^g
Module de flexion (GPa)	20 ^a	10,9 à 12,7 ^e
	17,3 ± 2,6 ^b	15,3 ± 2,4 ^f
	15,5 ^d	13,8 ± 2,7 ^g
Contrainte maximale (MPa)	130 ^a	40 à 62 ^e
	109 ± 31 ^b	76 ± 16 ^f
	107,4 ^d	93,5 ± 17,5 ^g

^a Chudnoff[29]

^b Gérard et coll.[30]

^c Van Acker et coll.[31]

^d Mouras et coll.[32]

^e Piter et coll.[33]

^f Lobão et coll.[34]. Des bois de densité différente ont été testés. La valeur moyenne est présentée ici.

^g Berti et coll.[35].

Tableau II.10. Propriétés mécaniques en flexion quatre points d'échantillons massifs du curupixa et de l'eucalyptus. Humidité du bois : 12%, sauf pour (a) et (e) où l'humidité est de 15%.

Les copeaux ont été broyés, tamisés et échantillonnés. Quatre coupes granulométriques (<250 µm, 250-500 µm, 500-1000 µm et >1000 µm) ont été isolées puis analysées par un

logiciel d'analyse d'images afin de déterminer leur facteur de forme (rapport longueur/diamètre). Le détail de ces étapes est décrit dans la Partie Expérimentale.

Le facteur de forme moyen des fibres pour une coupe donnée s'est avéré statistiquement comparable pour les deux essences (Tableau II.11). On note une légère augmentation du facteur de forme moyen pour l'eucalyptus lorsque la granulométrie augmente alors que celui du curupixa reste pratiquement constant.

Granulométrie (μm)	Facteur de forme	
	Curupixa	Eucalyptus
<250	1,57 \pm 0,41	1,69 \pm 0,50
250-500	1,77 \pm 0,64	1,77 \pm 0,69
500-1000	1,65 \pm 0,53	2,02 \pm 0,75
>1000	1,67 \pm 0,60	2,17 \pm 1,16

Tableau II.11. Facteur de forme des fibres pour chaque essence en fonction de la granulométrie considérée.

Afin d'étudier l'influence du renfort fibreux, plusieurs formulations ont été effectuées en fonction de plusieurs paramètres (Tableau II.12) :

- l'essence du bois : curupixa et eucalyptus,
- le taux de renfort : 20%, 40% et 60%
- et la granulométrie : 250-500 μm , >1000 μm et >250 μm . La granulométrie >250 μm a été obtenue en mélangeant 3/8 parts de >1000 μm , 2/8 parts de 500-1000 μm et 3/8 parts de 250-500 μm . Cette coupe permet d'obtenir une distribution granulométrique large afin d'observer l'influence de celle-ci sur les propriétés mécaniques du composite. La granulométrie <250 μm a été écartée dans un souci d'extrapolation vers un développement industriel : une telle granulométrie comporte des risques de manipulation (explosion, cancérigène).

N° échantillon	Essence	Granulométrie (μm)	Taux de renfort (%)
18	PVC rigide		
19	Matrice 3		
20	Curupixa	>1000	20
21			40
22			60
23		250-500	20
24			40
25			60
26			40
27	Eucalyptus	>1000	20
28			40
29			60
30		250-500	20
31			40
32			60
33			40

Tableau II.12. Formulations réalisées pour l'optimisation des paramètres de renfort des composites.

Le procédé d'élaboration des composites est présenté dans la Figure II.12. Les formulations polymères ont été *compoundées* dans un mélangeur à haute vitesse à 110°C puis refroidies. Les fibres de bois, préalablement séchées à 100°C (humidité résiduelle < 1%), ont été mélangées à la matrice dans un mélangeur à pales à basse vitesse et à température ambiante. Le *compound* obtenu (*compound 2*) a été directement extrudé sous forme de profilés de section rectangulaire (25x5 mm). Le profil de températures a été fixé à 165-170-185-190°C de la zone d'alimentation à la filière. La vitesse de vis a été de 50 tr.min⁻¹.

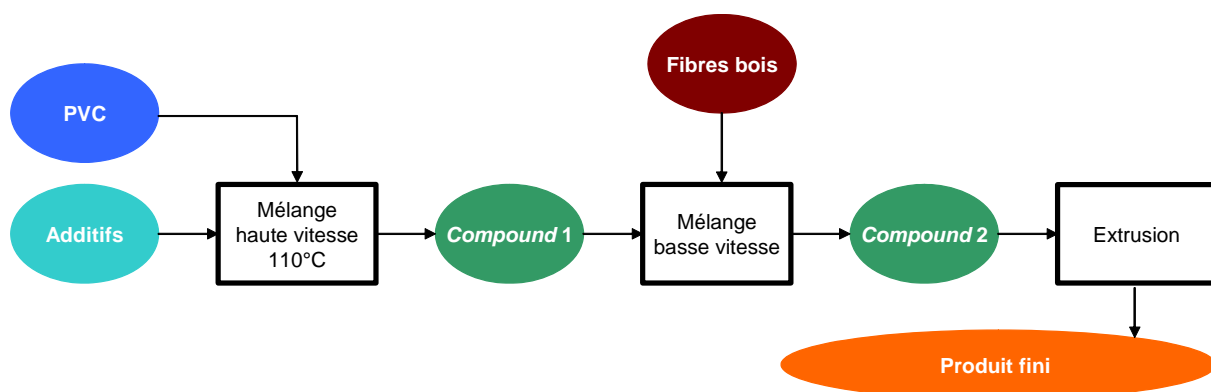


Figure II.12. Procédé de mise en forme des matériaux composites.

L'étude de l'influence du type de renfort lignocellulosique sur les propriétés du matériau composite a été réalisée en analysant l'évolution des caractéristiques mécaniques en flexion trois points des matériaux élaborés ainsi que celle de leur résistance à l'impact. Un test d'immersion à l'eau pendant 24 h a également été réalisé pour étudier l'affinité du composite vis-à-vis de l'eau selon le type de renfort utilisé.

II.2.2. Résultats et discussion

II.2.2.1. Fabrication des profilés

La Figure II.13 présente les photographies de la surface de segments de profilés extrudés. On remarque que deux des formulations n'ont pas pu être obtenues : il s'agit des deux formulations dont le taux de renfort est de 60% et dont la granulométrie est supérieure à 1000 μm (échantillons n°22 et 29). Des difficultés d'extrusion ont également été rencontrées pour les deux autres formulations chargées à 60% (échantillons n°25 et 32) : la matrice n'est pas suffisamment abondante pour qu'une alimentation correcte de la vis ait lieu et, même si les fibres ont été séchées, il reste de la vapeur d'eau qui s'échappe des fibres et qui engendre le collage de la matière sur les vis. Ainsi, le convoyage de la matière au sein de l'extrudeuse est très difficile et le temps de passage s'en trouve augmenté. Ceci provoque une dégradation des fibres de bois qui se traduit par une couleur plus foncée. Il en est de même lorsque le taux de renfort augmente. Visuellement, on constate que la surface des profilés est plus rugueuse pour les composites de granulométrie élevée et lorsque le taux de renfort diminue.

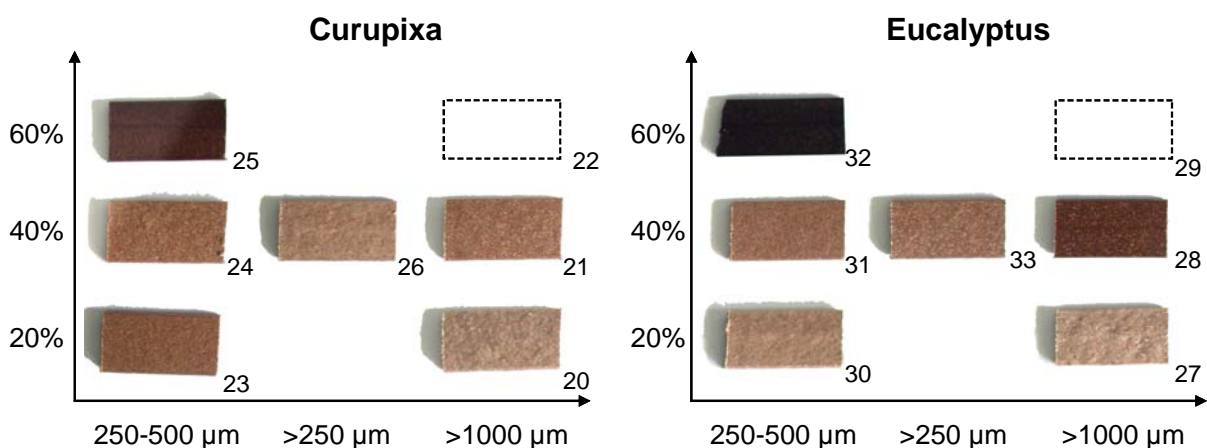


Figure II.13. Photographies de la surface de segments de profilés correspondant aux différents essais du Tableau II.12. Longueur : 50 mm, largeur : 25 mm, épaisseur : 6 mm (non appréciable sur les photographies).

II.2.2.2. Propriétés mécaniques en flexion trois points et résistance à l'impact

Comme pour l'étude précédente, des tests de flexion trois points et de résistance au choc Charpy ont été réalisés sur dix éprouvettes (100x25x6 mm pour la flexion, 80x12x6 mm pour le choc) pour chaque formulation. Le détail des protocoles des tests est présenté en Partie Expérimentale.

La Figure II.14 présente les courbes contrainte-déformation de l'essai le plus représentatif de chaque formulation. Il ne s'agit pas de courbes moyennes. En comparant globalement les courbes des composites réalisés avec les fibres de curupixa à celles des composites réalisés avec les fibres d'eucalyptus, on remarque que les valeurs de contraintes des composites renforcés par les fibres d'eucalyptus sont en général meilleures que les autres. Le PVC rigide n'a pas cassé lors de l'essai qui a été arrêté à 15% de déformation.

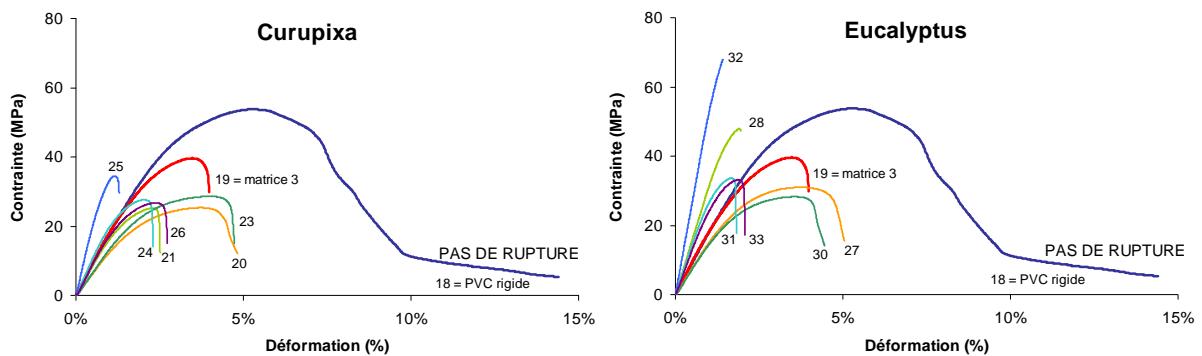


Figure II.14. Profils contrainte-déformation en flexion trois points des formulations présentées au Tableau II.12.

La Figure II.15 présente l'évolution des propriétés mécaniques, selon le type d'essence et en fonction du taux de renfort pour les composites renforcés par des fibres de granulométrie 250-500 μm .

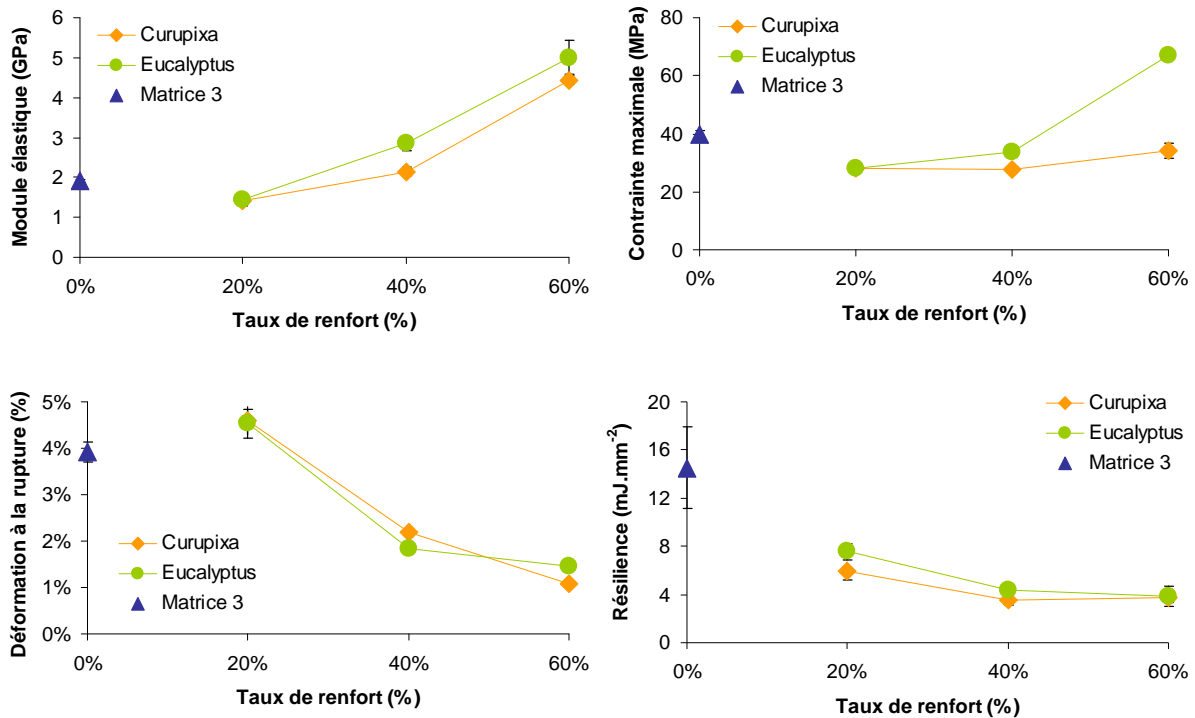


Figure II.15. Propriétés en flexion trois points et en choc Charpy sans entaille pour les matériaux composites renforcés par des fibres de granulométrie 250-500 µm, selon le type d'essence et le taux de renfort.

On remarque tout d'abord que, quelle que soit l'essence, le module élastique reste plus ou moins constant avec l'ajout de 20% de fibres de bois puis augmente ensuite avec le taux de renfort. Cette augmentation est d'ailleurs linéaire pour les composites renforcés par les fibres d'eucalyptus. Le module élastique de ces derniers est supérieur à celui des composites renforcés par les fibres de curupixa.

En ce qui concerne la contrainte maximale, on note que pour les composites renforcés avec les fibres de curupixa, les valeurs sont inférieures à celles de la matrice non chargée. C'est également le cas pour les composites contenant des fibres d'eucalyptus sauf pour ceux renforcés à 60%. Dans ce cas, la contrainte est nettement supérieure à celle de la matrice.

Quant à la déformation à la rupture, l'évolution est similaire quelle que soit le type d'essence utilisée : l'ajout de 20% de fibres augmente la déformation à la rupture qui diminue à des taux de renfort supérieurs.

La résilience des matériaux est également fortement diminuée et ce, dès l'ajout de 20% de fibres. A partir de 40% de renfort, il semble que l'ajout supplémentaire de fibres n'ait plus d'effet.

Ainsi, pour la granulométrie 250-500 µm, les fibres de curupixa ne renforcent pas la matrice : les propriétés mécaniques sont mauvaises notamment la contrainte. Par contre, avec les fibres

d'eucalyptus, un renfort de 60% permet d'obtenir un module élastique et une contrainte maximale presque doublés par rapport à la matrice non chargée. La déformation à la rupture est en revanche nettement diminuée.

La Figure II.16 présente l'évolution des propriétés mécaniques des composites renforcés par les fibres d'eucalyptus en fonction de la granulométrie des fibres. Les valeurs correspondantes aux essais réalisés avec les fibres de curupixa sont stables quelle que soit la granulométrie (cf. annexe).

On remarque que la granulométrie influe peu sur les propriétés mécaniques : les fibres les plus grosses ont tendance à augmenter légèrement les propriétés mécaniques notamment la contrainte. Ce résultat pourrait être expliqué par l'évolution croissante du facteur de forme des fibres d'eucalyptus avec la granulométrie (Tableau II.11). Rappelons que dans la littérature, il n'existe pas de tendance claire en ce qui concerne l'influence de la granulométrie et les propriétés mécaniques. En revanche, les propriétés mécaniques (module élastique et contrainte maximale) augmentent avec le facteur de forme[36]. Ceci pourrait donc expliquer la tendance observée pour les composites renforcés par les fibres d'eucalyptus et la constance des propriétés mécaniques des composites renforcés par les fibres de curupixa en fonction de la granulométrie.

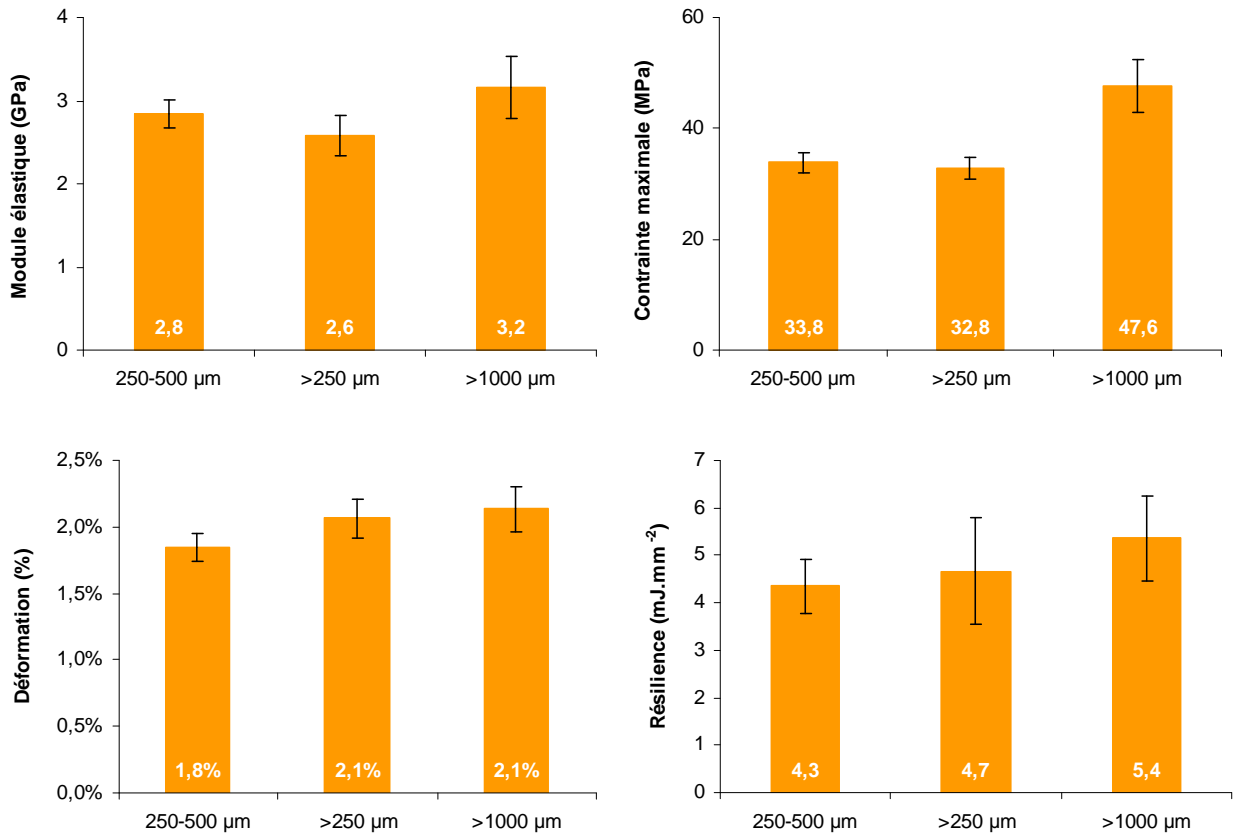


Figure II.16. Propriétés en flexion trois points et en choc Charpy sans entaille pour les matériaux composites renforcés par 40% de fibres d'eucalyptus en fonction de la granulométrie.

Il est surprenant que les valeurs du module élastique et de la contrainte maximale des composites renforcés par les fibres d'eucalyptus de granulométrie $>250 \mu\text{m}$ soient inférieures à celles des composites renforcés par des fibres plus grosses ou plus petites. Une large distribution granulométrique semble donc avoir un effet négatif sur les propriétés mécaniques.

II.2.2.3. Absorption et gonflement après immersion dans l'eau

Un test d'immersion dans l'eau pendant 24 h à 20°C a été effectué afin d'observer l'influence du type de renfort sur la stabilité dimensionnelle et en masse des profilés dans ces conditions. D'après la Figure II.17, on remarque que plus le taux de renfort est élevé, plus le gain de masse est important. La variation est linéaire jusqu'à 40% de renfort. Les composites renforcés par les fibres d'eucalyptus montrent, une nouvelle fois, de meilleures propriétés que ceux renforcés par les fibres de curupixa. Le seuil maximum de 2% de variation moyenne de masse fixé par le partenaire industriel est respecté pour tous les échantillons renforcés par les fibres d'eucalyptus alors que ce n'est pas le cas avec les fibres de curupixa.

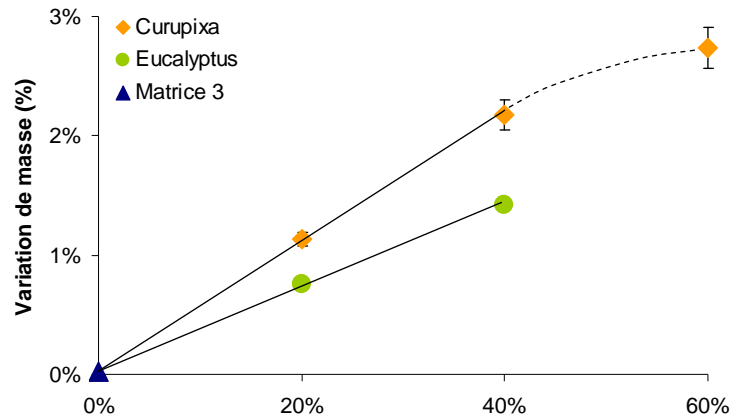


Figure II.17. Variation de masse après immersion dans l'eau pendant 24 h à 20°C concernant les composites renforcés par les fibres de granulométrie 250-500 µm.

Des essais complémentaires ont montré que la granulométrie n'a pas d'influence sur la variation de masse des échantillons. De même, les variations dimensionnelles observées ne sont pas significatives.

* * *

Pour l'ensemble des résultats présentés ci-dessus, il apparaît très clairement que les composites renforcés avec des fibres d'eucalyptus présentent de meilleures propriétés mécaniques que ceux renforcés avec les fibres de curupixa. Pourtant, d'après les propriétés mécaniques de chaque essence (Tableau II.10), un résultat inverse était attendu. La nature même de la fibre semble donc avoir une influence sur les propriétés des composites.

II.2.2.4. Influence de la nature des fibres sur les propriétés mécaniques

Ces résultats peuvent être dus à une différence d'adhésion à l'interface fibre/matrice qui elle-même pourrait résulter de propriétés physiques ou chimiques de surface des fibres différentes.

Adhésion à l'interface fibre/matrice

Le faciès de rupture des éprouvettes (60% de fibres, granulométrie 250-500µm) cassées lors des tests de résilience a été observé en microscopie électronique (Figure II.18). On remarque que l'adhésion à l'interface de la fibre d'eucalyptus et de la matrice est bonne : la matrice mouille bien la fibre et aucun déchaussement n'est observé. En revanche, avec les fibres de curupixa, l'adhésion est plus mauvaise : présence de trous et de fibres déchaussées.

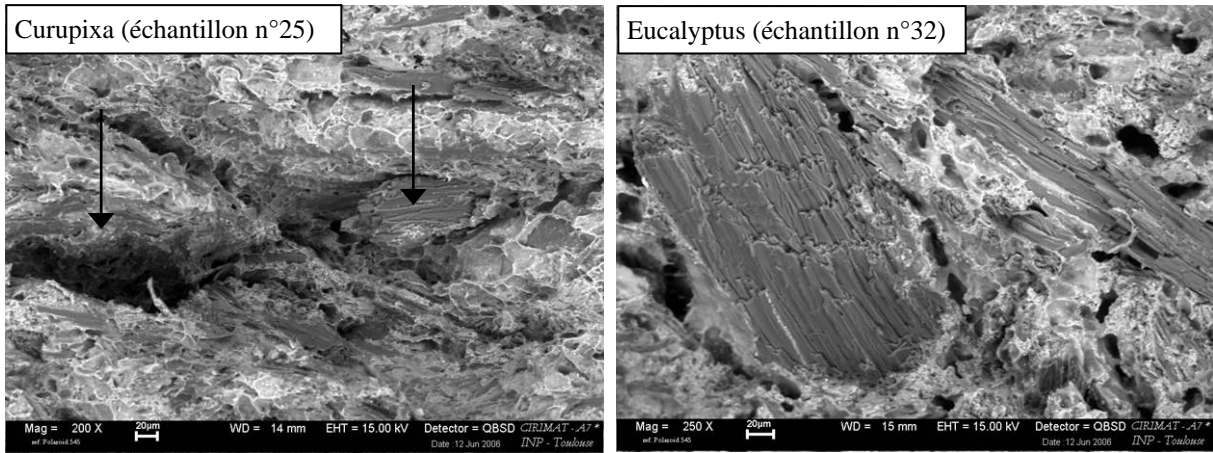


Figure II.18. Micrographies (microscopie électronique à balayage) du faciès de rupture au choc des composites renforcés par 60% de fibres de granulométrie 250-500 µm. Grossissement x250.

Comme nous en avons fait l'hypothèse, l'adhésion fibre/matrice est effectivement différente selon le type d'essence utilisée. Ainsi, les propriétés chimiques ou physiques de la surface des fibres peuvent expliquer cette différence.

Propriétés de surface des essences

On remarque que la surface des fibres d'eucalyptus est plus rugueuse, plus fibreuse que celle des fibres de curupixa (Figure II.19 et Figure II.20). Cette différence physique peut favoriser l'ancrage mécanique de la fibre avec la matrice. Cette observation est confirmée en microscopie électronique. Des macrofibrilles et microfibrilles sont présentes en plus grand nombre à la surface des fibres d'eucalyptus (Figure II.21 et Figure II.22).

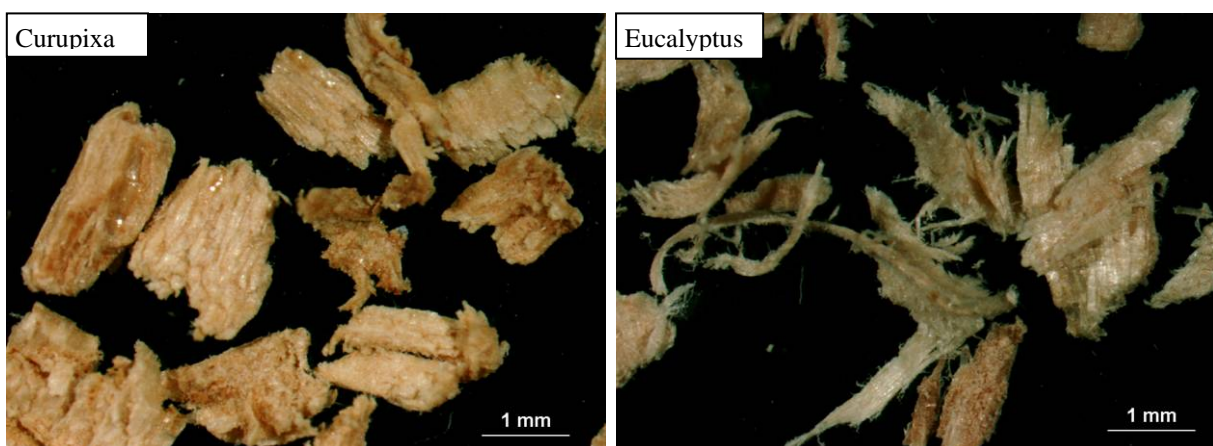


Figure II.19. Micrographies (microscopie optique) des fibres de granulométrie >1000 µm. Grossissement x20.

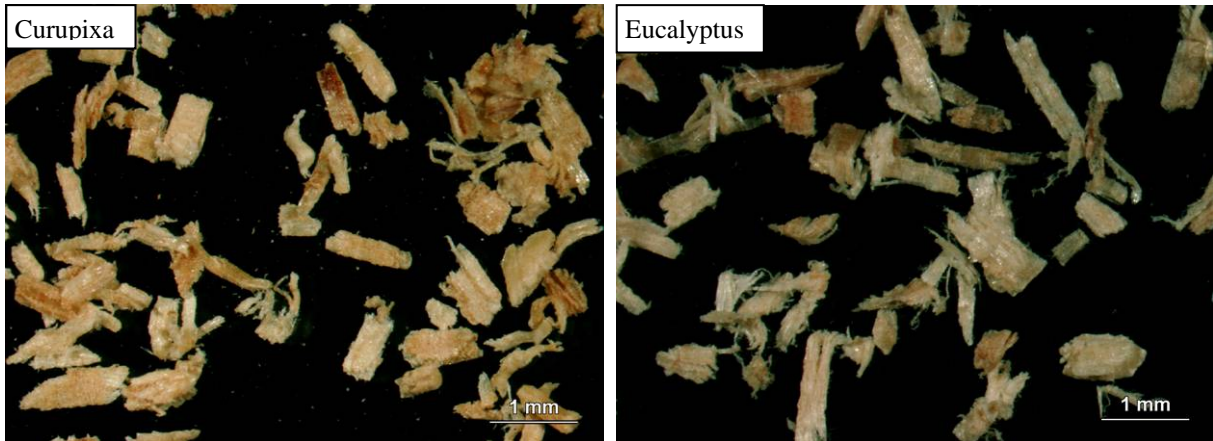


Figure II.20. Micrographies (microscopie optique) des fibres de granulométrie 250-500 μm . Grossissement x20.

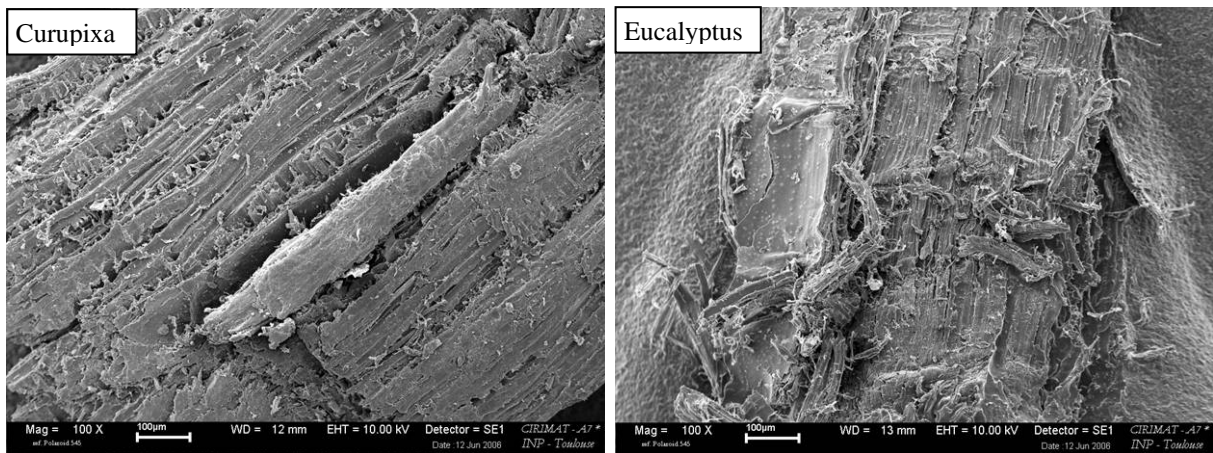


Figure II.21. Micrographies (microscopie électronique à balayage) de la surface d'une fibre. Grossissement x100.

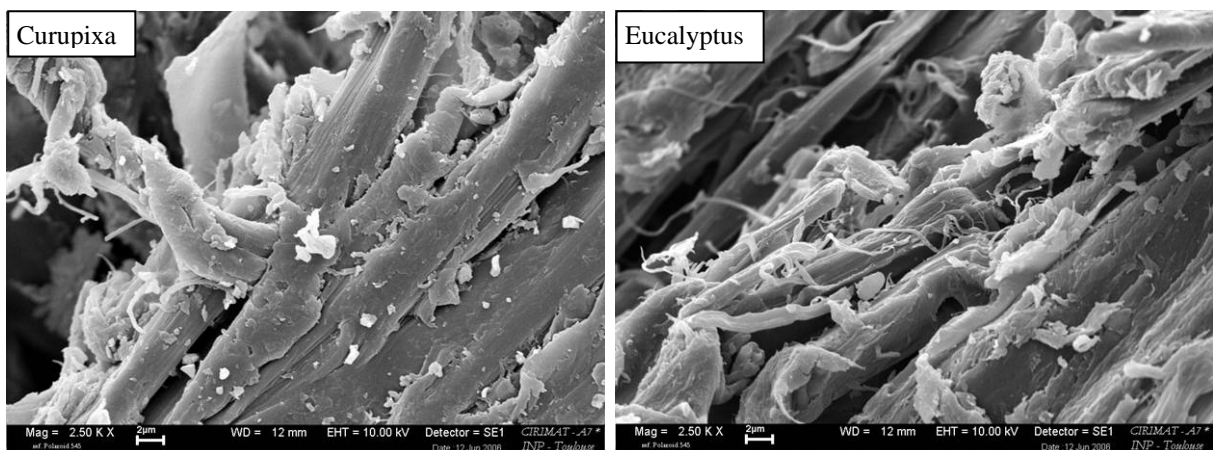


Figure II.22. Micrographies (microscopie électronique à balayage) de la surface d'une fibre. Grossissement x2500.

Par contre, la composition de chacune des essences est similaire que ce soit sur l'ensemble de la fibre (Tableau II.9, page 89) qu'en surface. En effet, une analyse par énergie dispersive des rayons X (EDX) n'a détectée la présence d'aucun élément minéral en surface des fibres. En spectroscopie infrarouge, une légère différence a été remarquée entre 1400 et 1800 cm^{-1} (Figure II.23). Les pics présents sur les spectres des deux essences sont ceux correspondant au groupement carbonyle des complexes lignines-carbohydrates et de la lignine (pic à 1739 cm^{-1}), à d'autres groupements carbonyles contenus dans le bois (pic à 1652 cm^{-1}) [37-39] ainsi que ceux identifiés comme appartenant à la lignine (pics à 1505, 1463 et 1426 cm^{-1}) [40]. Le pic situé à 1596 cm^{-1} , correspondant à la double liaison C=C de la lignine [37-39] est présent de façon marquée dans l'eucalyptus et est pratiquement inexistant dans le curupixa.

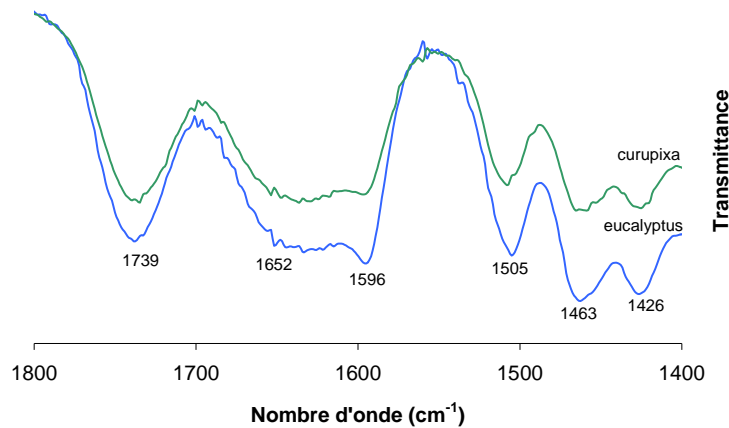


Figure II.23. Spectres de transmittance en spectroscopie infrarouge des fibres d'eucalyptus et de curupixa. Les fibres ont été intégrées dans une pastille de KBr.

Cette différence de composition est difficilement interprétable comme étant significative puisque la présence de ce pic ne représente en rien une information quantitative.

L'évaluation de l'énergie de surface des fibres par la mesure de l'angle de goutte a été envisagée mais elle n'a pas pu être réalisée malgré tous les efforts engagés pour réussir ce test. Ainsi, l'hypothèse la plus probable pouvant expliquer la différence d'adhésion fibre/matrice entre les deux essences est celle d'une surface plus rugueuse, plus fibreuse, des fibres d'eucalyptus que celles de curupixa. Ceci favoriserait l'ancrage mécanique entre les fibres et la matrice.

* * *

Il est désormais possible de dresser un bilan de l'étude de l'influence du type de renfort sur les propriétés des composites PVC/bois.

L'étude de l'optimisation du type de renfort a permis de mettre en évidence plusieurs points :

- le taux de renfort influence nettement les propriétés mécaniques : les composites renforcés avec 60% de fibres présentent un module élastique et une contrainte bien supérieurs aux composites renforcés avec 20% et 40% de fibres. Par contre, les valeurs de déformation et de résilience sont inférieures à celles des composites moins chargés mais le matériau demeure, pour tous, fragile.
- la granulométrie n'est pas un paramètre prépondérant pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques contrairement au facteur de forme : plus celui-ci est grand et meilleures sont les propriétés mécaniques du composite,
- la nature physique de la surface de la fibre, qui dépend du type d'essence utilisée, influence la qualité de l'adhésion à l'interface fibre/matrice.

* * *

Après avoir étudié l'influence des principaux paramètres impliqués dans la fabrication des composites PVC/bois, il est nécessaire de s'assurer de la faisabilité technique de ces composites à une échelle plus importante, pré-industrielle.

Jusqu'à présent, en raison des procédés d'élaboration disponibles, une contrainte a été d'avoir à utiliser des fibres sèches pour éviter toute évaporation de vapeur d'eau durant la mise en forme. Le taux d'humidité relative des fibres n'étant jamais totalement nul, cela a parfois rendu l'extrusion difficile. Les principaux problèmes rencontrés ont été l'évaporation de vapeur d'eau dans l'extrudeuse, engendrant le collage de la matière à la vis et ne permettant aucune extrusion stable prolongée, ainsi que le manque de possibilité de refroidissement de la matière dans la zone de plastification, ce qui a provoqué un suréchauffement de la matière fondue. A l'échelle industrielle, les extrudeuses utilisées sont adaptées afin d'éviter ces problèmes. Une ou plusieurs zones de dégazage placées après la zone de plastification et/ou en bout d'extrudeuse permettent d'éliminer l'humidité résiduelle des fibres végétales au cours de l'extrusion. De plus, les vis sont refroidies par une circulation d'huile, ce qui empêche le suréchauffement de la matière fondue. Les fibres végétales n'ont pas besoin d'être séchées en totalité mais simplement à un taux d'humidité compris entre 5 et 10%.

Ces tests pré-industriels permettront donc également de vérifier que l'utilisation industrielle de fibres de bois partiellement séchées est compatible avec les formulations choisies.

II.3. Essais réalisés à l'échelle pilote industriel

Les essais ont été réalisés avec une extrudeuse conçue pour l'extrusion des WPC : il s'agit d'une extrudeuse CINCINNATI Fiberex T58 à bivis coniques qui a été mise à disposition par le TCKT[§] à Wels (Autriche).

II.3.1. Matières premières et méthodes

La matrice 3 et le PVC rigide commercial ont de nouveau été utilisés : la première comme base pour l'élaboration des composites PVC/bois, le second comme référence pour les propriétés étudiées vis-à-vis des composites. Les compositions de ces deux matrices ont été présentées dans le Tableau II.8 (page 88).

Des fibres de résineux de granulométrie moyenne comprise entre 250 et 500 μm ont été sélectionnées comme renfort. Il aurait également été intéressant d'utiliser des fibres d'eucalyptus mais cela n'a pas été possible pour faute d'approvisionnement.

Outre le taux de renfort, nous avons aussi fait varier la concentration en modifiant choc (acrylique). Elle est passée de 4,8% à 6,7% (par rapport au composite), ce qui correspond à doubler le nombre de parts du modifiant choc (de 6 à 15 parts pour 100 parts de PVC)[41]. Les formulations réalisées sont présentées dans le Tableau II.13 et le procédé d'élaboration des composites dans la Figure II.24.

N° échantillon	Taux de renfort (%)	Concentration en modifiant choc (%)
34	PVC rigide (référence commerciale)	
35	0	4,8
36	20	4,8
37	40	4,8
38	60	4,8
39	40	6,7

Tableau II.13. Formulations réalisées pour l'extrusion à grande échelle des composites.

La matrice polymère a été *compoundée* à haute vitesse à 110°C. Le compound obtenu et les fibres (taux d'humidité résiduelle de 4-6%) ont été introduits dans la trémie d'alimentation de l'extrudeuse et le mélange a été directement extrudé à 180°C (température de la filière) et à 35 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ sous forme de profilés creux dont la section est présentée dans la Figure II.25.

[§] Transfercenter für Kunststofftechnik

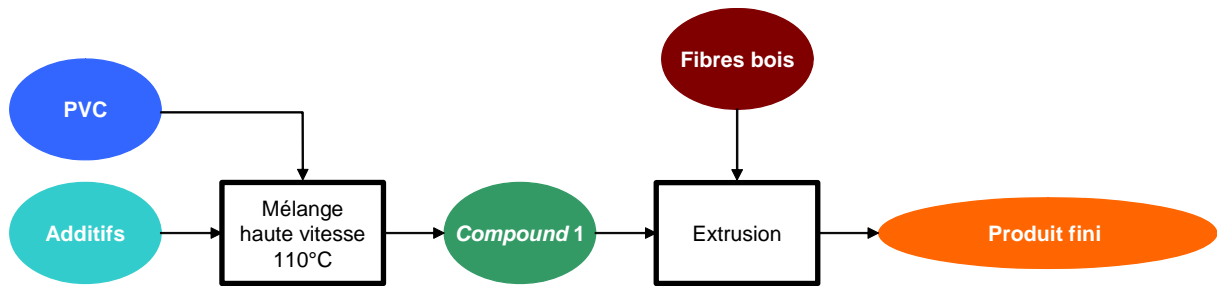


Figure II.24. Procédé de mise en forme des composites pour les essais d'extrusion à plus grande échelle.

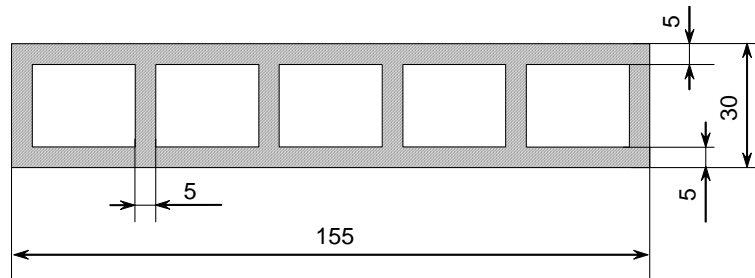


Figure II.25. Section des profilés d'extrusion (côtes en mm).

Pour chaque formulation, 50 kg de matière ont été extrudés. Les éprouvettes pour les différents tests mécaniques et d'immersion ont été découpées sur les parties supérieures et inférieures des profilés. Le détail de la mise en forme et de la découpe des éprouvettes est présenté dans la Partie Expérimentale.

* * *

Les tests qu'ont subis les profilés extrudés à grande échelle ont été similaires à ceux réalisés sur les échantillons obtenus en laboratoire, à savoir :

- un test mécanique en flexion trois points,
- la résistance à l'impact,
- les analyses thermiques,
- et l'immersion dans l'eau pendant 24 h.

II.3.2. Résultats et discussion

II.3.2.1. Propriétés mécaniques en flexion trois points et résistance à l'impact

Cinq éprouvettes de dimension 85x19x5 mm ont été analysées en flexion trois points pour chaque formulation et huit éprouvettes de dimension 85x9x5 mm pour le choc Charpy sans entaille.

La Figure II.26 présente l'allure des courbes contrainte-déformation en flexion trois points des différentes formulations testées.

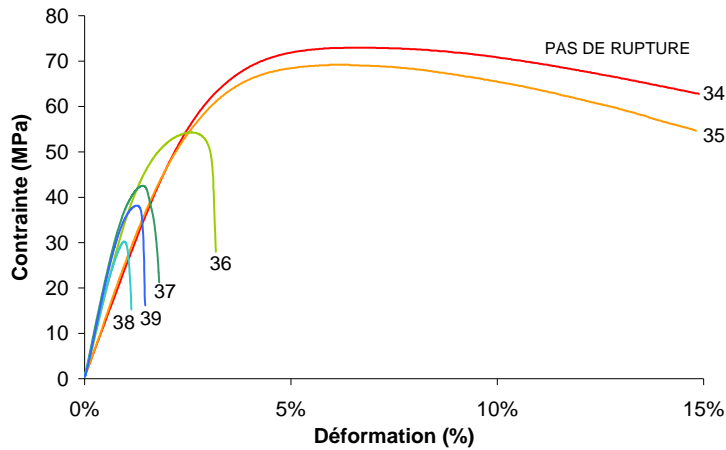


Figure II.26. Profils contrainte-déformation en flexion trois points des formulations du Tableau II.13.

On remarque que l'ajout de fibres diminue sévèrement la déformation à la rupture. Les formulations sans renfort (formulations n°34 et 35) n'ont pas cassé lors du test de flexion et les essais ont dû être stoppés à 15% de déformation. On note également une nette différence entre la contrainte maximale des composites (formulations n°36 à 39) avec celle des polymères. Plus le taux de renfort augmente, plus la contrainte maximale diminue. L'ajout de modifiant choc diminue légèrement les propriétés mécaniques du composite (comparaison entre les formulations n°37 et 39).

De manière plus approfondie, le module élastique augmente avec le taux de renfort jusqu'à 40% de fibres et diminue ensuite (Figure II.27). Ce résultat est étonnant même si d'autres travaux présentent des évolutions semblables[24, 42] : le module devrait théoriquement augmenter avec le taux de renfort[3, 43].

En ce qui concerne la contrainte maximale, elle diminue avec le taux de renfort, ce qui pourrait être lié à une mauvaise adhésion fibre/matrice.

La déformation à la rupture et la résilience chutent sévèrement dès l'ajout de 20% de fibres de bois : la déformation à la rupture atteint ainsi une valeur de 3% environ puis diminue par pas de 1 point par tranche de 20% de renfort ; la résilience est divisée par un facteur 10 puis diminue encore de 40% et de 30% par ajout supplémentaire de 20% de fibres.

Enfin, contrairement à ce qui a été observé par Mengeloglu et coll.[41] pour les composites PVC/bois, une concentration plus élevée en modifiant choc (échantillon n°39) n'améliore pas la résilience et réduit le module élastique et la contrainte maximale (comparaison avec le composite de l'échantillon n°37).

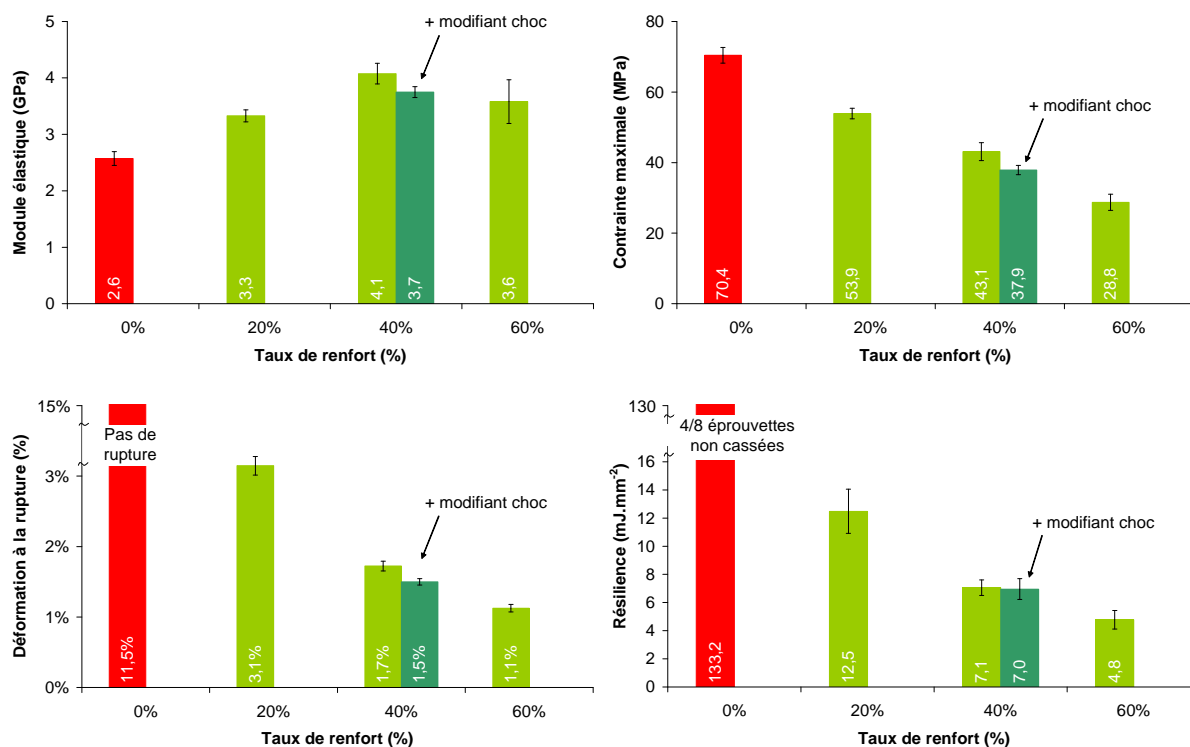


Figure II.27. Propriétés en flexion trois points et en choc Charpy sans entaille des formulations extrudées et présentées au Tableau II.13. La formulation de référence (sans renfort) correspond à la matrice 3. L'annotation « + modifiant choc » identifie le composite contenant une concentration en modifiant choc supérieure à celles des autres composites.

II.3.2.2. Evaluation qualitative de l'adhésion à l'interface fibre/matrice

L'adhésion à l'interface fibre/matrice a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure II.28). Les fibres restent intactes après rupture du matériau, ce qui signifie qu'elles ne jouent pas leur rôle de renfort. La matrice ne mouille pas la fibre : ceci est caractérisé par

l'espace présent entre la fibre et la matrice. L'adhésion à l'interface est donc mauvaise, ce qui provoque le déchaussement prématuré des fibres dès que le matériau atteint un certain niveau de contraintes. En conséquence, les propriétés mécaniques des composites (module élastique, contrainte maximale et résilience) ne sont pas optimales.

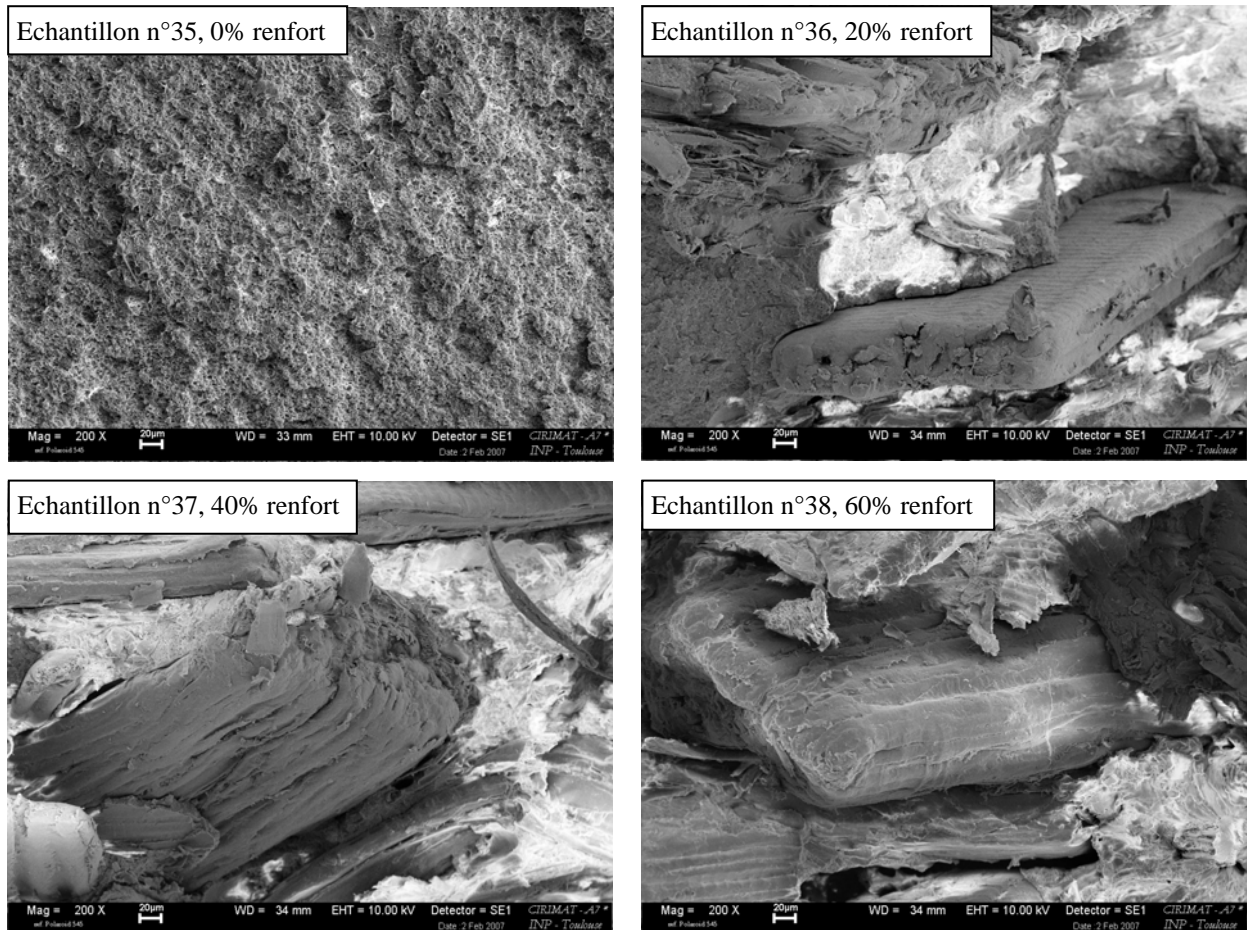


Figure II.28. Micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage des faciès de rupture après choc Charpy des échantillons relatifs aux essais 35 à 38 (Tableau II.13). Grossissement : x200.

Des analyses thermiques et un test d'immersion dans l'eau ont été réalisés sur ces matériaux obtenus à grande échelle afin de contrôler leur performance en condition d'utilisation extérieure.

II.3.2.3. Analyses thermiques

La valeur du taux de renfort ne modifie pas la transition vitreuse du matériau (Tableau II.14). Par contre, il diminue sensiblement la température de dégradation thermique de ce dernier.

N° échantillon	Description	T _g du PVC (°C)	T _{deg} (°C)
34	PVC rigide	85,6	281,9
35	Matrice 3	85,5	271,0
36	Composite renforcé à 20%	85,3	267,4
37	Composite renforcé à 40%	85,4	265,2
38	Composite renforcé à 60%	84,9	261,6
39	Composite renforcé à 40% + modifiant choc	86,9	266,3

Tableau II.14. Température de transition vitreuse du matériau mesurée en DSC sous flux d'azote à 10°C.min⁻¹ et température de dégradation thermique du matériau mesurée en ATG sous flux d'air pour les formulations du Tableau II.13 (incertitude de mesure = ± 0,2°C).

Cette température diminue linéairement en fonction du taux de renfort (Figure II.29).

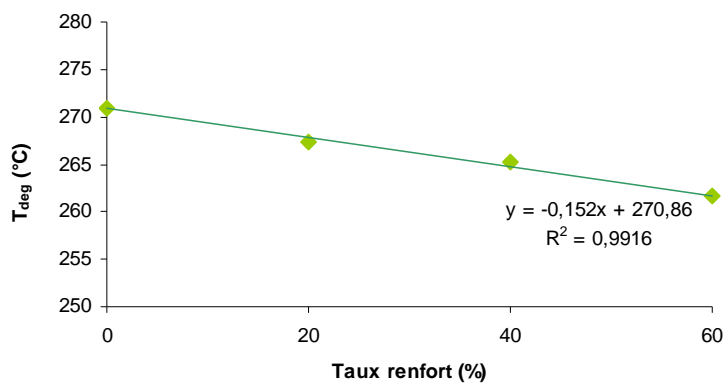


Figure II.29. Evolution de la température de dégradation thermique du matériau en fonction du taux de renfort. La température de dégradation thermique est mesurée en ATG sous flux d'air et correspond au début de la dégradation thermique.

Une plus forte concentration de modifiant choc augmente légèrement la température de transition vitreuse mais ne modifie pas la température de dégradation thermique.

II.3.2.4. Absorption et gonflement après immersion dans l'eau

Comme cela a déjà été observé auparavant, plus le renfort ligno-cellulosique augmente, plus la sensibilité du matériau vis-à-vis de l'eau est élevée. Cela se traduit par un gonflement du matériau dû à une reprise d'eau (Figure II.30). De manière quantitative, la variation d'épaisseur dépasse la valeur maximale souhaitée de 2% dès 20% de renfort. Pour la variation de masse, cette valeur n'est atteinte que pour un renfort de 60%. On note que l'ajout supplémentaire de modifiant choc diminue la variation d'épaisseur mais n'influence pas la variation de masse. Enfin, on remarque que la variation d'épaisseur suit une tendance linéaire (coefficient de corrélation = 0,97) : le coefficient directeur est de 0,07 ainsi, pour chaque tranche de 20% de renfort, la variation d'épaisseur augmente de 1,4% en moyenne. Pour la

variation de masse (dm), la tendance est exponentielle (coefficient de corrélation = 0,92) : elle est liée au taux de renfort (R) par l'équation suivante : $dm = 3 \cdot 10^{-4} \cdot e^{8,4 \cdot R}$.

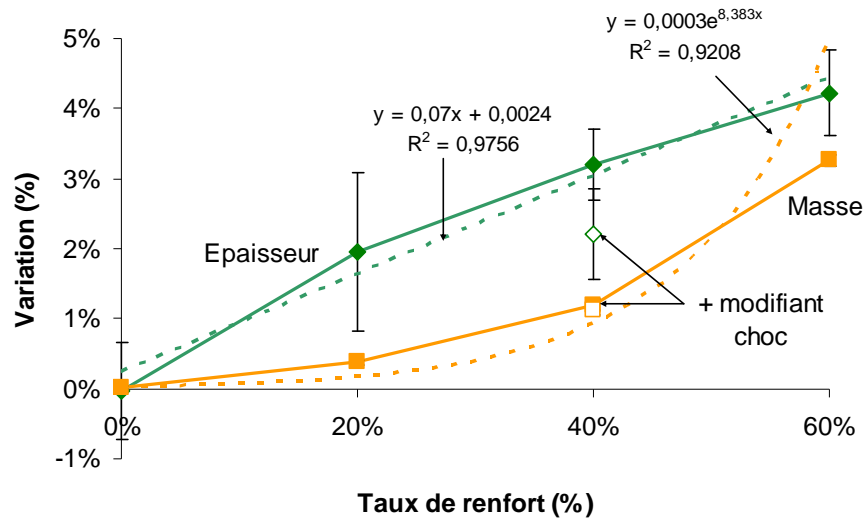


Figure II.30. Variation d'épaisseur et de masse des éprouvettes correspondant aux différentes formulations du Tableau II.13 après immersion dans l'eau à 20°C pendant 24 h.

* * *

Il est désormais intéressant de comparer les propriétés mécaniques des matériaux composites extrudés à grande échelle avec celles des matériaux réalisés en laboratoire.

II.3.3. Comparaison des propriétés des matériaux réalisés à l'échelle industrielle et en laboratoire

D'après le Tableau II.15, les propriétés mécaniques des composites extrudés à plus grande échelle sont inférieures à celles obtenues au paragraphe II.1, Ceci confirme que l'injection-moulage permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques grâce aux pressions de mise en forme élevées.

Renfort	Para- graphe	Description	Renfort	Module élas- tique (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Résilience (mJ.mm ⁻²)
0%	II.1	Injection		2,7	66,4	>15	17,7
	II.2	Extrusion labo		1,9	39,9	3,9	14,5
	II.3	Extrusion semi- industrielle		2,6	70,4	>15	>133
20%	II.1	Injection	Résineux	4,6	75,0	3,4	12,6
	II.2	Extrusion labo	Eucalyptus	1,5	28,1	4,5	7,6
	II.3	Extrusion semi- industrielle	Résineux	3,3	53,9	3,1	12,5
40%	II.1	Injection	Résineux	5,3	62,1	1,6	6,4
	II.2	Extrusion labo	Eucalyptus	2,8	33,8	1,8	4,3
	II.3	Extrusion semi- industrielle	Résineux	4,1	43,1	1,7	7,1
60%	II.1	Injection	Résineux	-	-	-	-
	II.2	Extrusion labo	Eucalyptus	5,0	67,2	1,5	3,9
	II.3	Extrusion semi- industrielle	Résineux	3,6	28,8	1,1	4,8

Tableau II.15. Comparaison des propriétés mécaniques en flexion trois points et en choc Charpy sans entaille des différents composites PVC/bois développés dans cette première étude, en fonction du taux de renfort. Tous les composites présentés sont sans traitement.

Le module élastique et la contrainte maximale présentent en moyenne des valeurs de 25 à 30% inférieures à celles des composites obtenus par injection-moulage. Pour la déformation et la résilience en revanche, l'écart est beaucoup moins prononcé.

Comparées aux propriétés mécaniques des matériaux obtenus par extrusion à l'échelle du laboratoire (paragraphe II.2), celles obtenues par extrusion à plus grande échelle sont nettement meilleures à faible taux de renfort puis cette différence diminue pour 40% de renfort et s'inverse à 60% de renfort (Figure II.31).

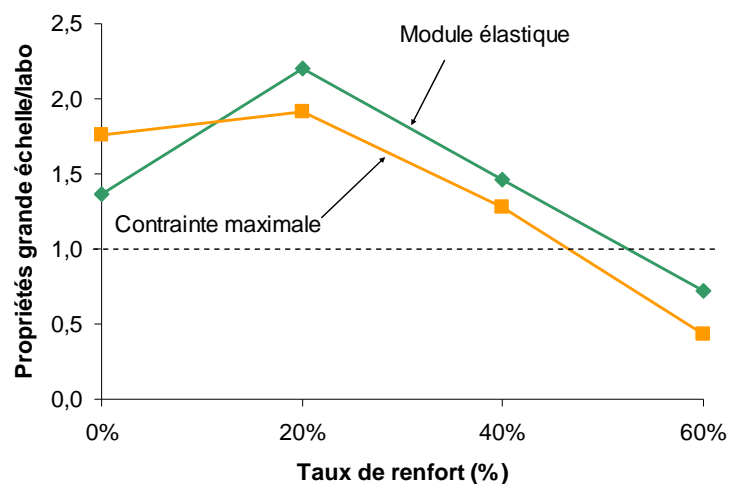


Figure II.31. Rapport des valeurs du module élastique et de la contrainte maximale des composites extrudés à grande échelle et de ceux extrudés en laboratoire.

L'adhésion à l'interface fibre/matrice pourrait expliquer cette évolution : dans le cas de l'extrusion en laboratoire, les fibres d'eucalyptus ont permis d'obtenir une bonne adhésion avec la matrice PVC, ce qui n'est pas le cas des composites renforcés avec les fibres de résineux, réalisés à grande échelle.

Les résultats observés lors du test d'immersion dans l'eau pendant 24 h sont similaires à ceux obtenus pour l'extrusion à l'échelle du laboratoire (page 96) mais sont moins bons que pour les échantillons fabriqués par injection-moulage. Dans ce dernier cas, les échantillons sont plus denses et moins susceptibles de gonfler par absorption d'eau mais ce type de mise en forme permet aussi d'obtenir une fine couche de polymère en surface de l'échantillon le rendant plus résistant à l'eau[44].

On peut penser que l'utilisation d'un agent de liaison (amino-silane) ou de fibres d'eucalyptus, par exemple, pourrait augmenter encore les propriétés mécaniques et améliorer le comportement vis-à-vis de l'humidité des composites extrudés à l'échelle. L'adhésion fibre/matrice devrait être meilleure.

* * *

Ainsi, les essais d'extrusion à plus grande échelle des composites PVC/bois formulés ont pu être réalisés. Plusieurs points ont ainsi été confirmés :

- l'utilisation de fibres de bois partiellement séchées permettant de simplifier le procédé de mise en forme ne pose pas de problème avec une extrudeuse adaptée,
- l'extrusion de formulations avec des taux de renfort élevés (60%) est possible : il n'y a pas de surchauffement de la matière au sein de l'extrudeuse ni de signe extérieur de dégradation (surface du matériau très foncée),
- les propriétés physiques et chimiques obtenues sont comparables à celles observées lors de l'extrusion à l'échelle du laboratoire. Elles sont mêmes meilleures pour des taux de renfort de 20 et 40% mais moins bonnes pour des taux de renfort de 60%.

II.4. Conclusion

Lors de l'étude de comparaison de différents traitements chimiques afin d'améliorer l'adhésion fibre/matrice, il s'est avéré, comme ce qui est présenté dans la littérature, que le traitement des fibres de bois avec une solution de γ -aminopropyltriméthoxysilane augmente le module élastique et la contrainte maximale des composites tout en étant économique et relativement simple à mettre en œuvre. Des valeurs de 5,9 GPa et de 79,9 MPa ont été atteintes pour le module élastique et la contrainte maximale en flexion respectivement.

D'autres traitements augmentent les deux paramètres cités précédemment mais restent chers ou plus difficiles à mettre en œuvre. Cependant, l'efficacité du traitement à l' amino-silane dépend du taux de renfort : pour les composites renforcés avec seulement 20% de fibres, l'augmentation du module élastique et de la contrainte maximale n'est plus significative.

Dans une deuxième partie, nous avons montré que l'essence du bois utilisée influence les propriétés mécaniques du matériau composite de deux manières :

- directement grâce à l'aspect de surface de la fibre, plus ou moins rugueux ou « fibreux », ce qui influence l'ancrage mécanique de la fibre au sein de la matrice,
- indirectement puisque, pour une même granulométrie, les fibres d'une essence peuvent présenter un facteur de forme supérieur à celui des fibres d'une autre essence, et favoriser ainsi le renfort de la matrice polymère.

Les fibres d'eucalyptus sont mieux adaptées au renfort du PVC que les fibres de curupixa pour les deux raisons exposées ci-dessus.

Les résultats obtenus sur l'influence du taux de renfort sont conformes à la littérature. Le module élastique augmente linéairement avec le taux de renfort et la résilience chute nettement dès l'ajout de 20% de fibres. En ce qui concerne la contrainte maximale, elle reste inférieure à celle du matériau non chargé pour des renforts de 20 et 40% et est pratiquement doublée pour un ajout de 60% de fibres. La déformation à la rupture est stable pour un renfort de 20% puis diminue nettement pour les matériaux chargés avec 40% de fibres.

Enfin, il a été montré que la mise en forme par extrusion de composites PVC/bois à une échelle pré-industrielle ne pose pas de problème et ce, pour des formulations contenant jusqu'à 60% de fibres partiellement séchées. Il est toutefois nécessaire d'utiliser une extrudeuse possédant une zone de dégazage. Les propriétés mécaniques des composites ainsi obtenus sont globalement meilleures que celles des composites réalisés par extrusion à plus petite échelle mais restent, par contre, inférieures à celles des composites moulés par injection.

Ainsi, on peut penser qu'un composite PVC renforcé par 40% de fibres d'eucalyptus de facteur de forme le plus élevé possible, traitées par une solution d' amino-silane permettrait d'obtenir :

- un module élastique et une contrainte maximale en flexion suffisants,
- une résilience basse mais maximale en respectant les deux paramètres précédents,
- et des variations dimensionnelles et de masse après immersion dans l'eau pendant 24 h inférieures à la limite fixée de 2%.

Ceci correspond au cahier des charges fixé par l'industriel. Cet essai devrait être réalisé à l'échelle pilote industriel afin de valider cette hypothèse.

* * *

Les propriétés mécaniques du matériau composite ayant été optimisées, il est nécessaire de connaître le comportement des produits PVC/bois en conditions d'utilisation en extérieur, exposés au soleil et à la pluie notamment. Les WPC sont en effet décrits dans la littérature comme étant très sensibles vis-à-vis de ces paramètres. La stabilité des propriétés mécaniques dans le temps étant fondamentale pour les applications visées, tout comme l'aspect esthétique, des solutions de protection et/ou de stabilisation sont nécessaires. Le chapitre suivant a été consacré à cet objectif. Nous avons tenté de répondre à deux questions :

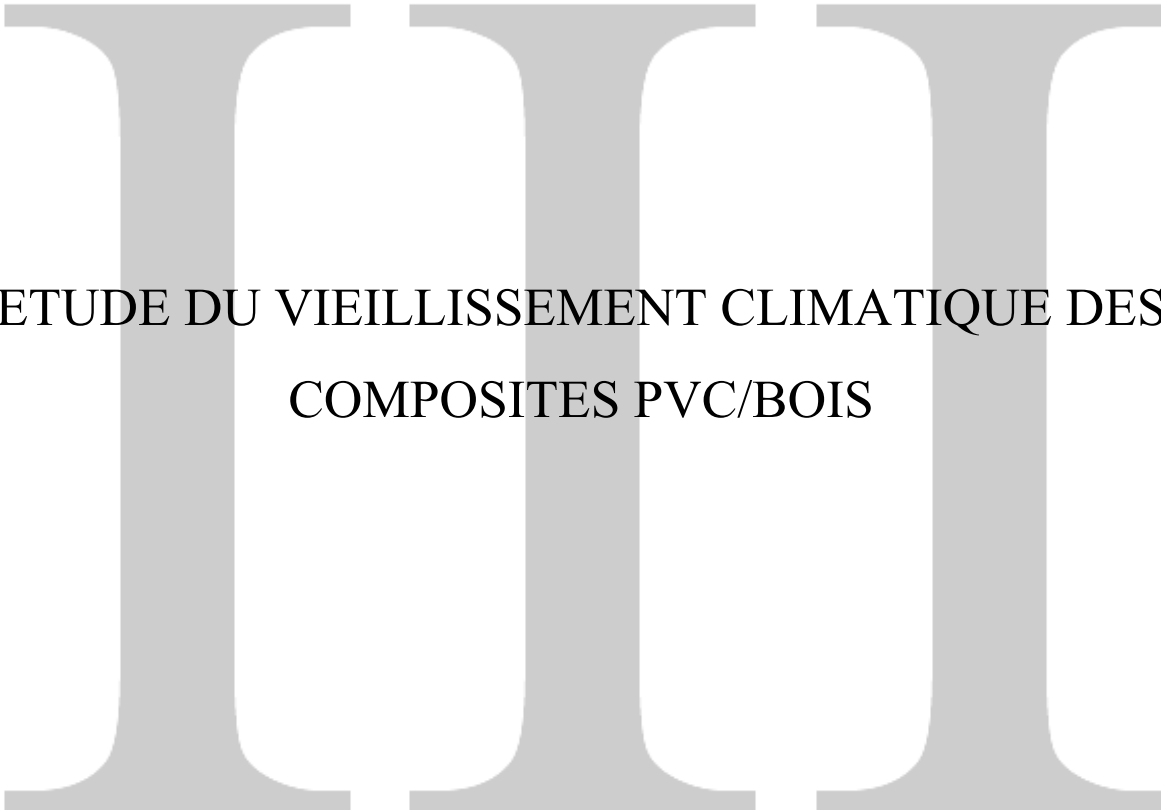
- quels moyens mettre en œuvre pour éviter, stabiliser ou ralentir la photodégradation du matériau composite ?
- quelles sont les conséquences de la dégradation photochimique du matériau après une exposition prolongée à l'eau et au soleil ?

II.5. Références

1. Djiporovic M., Dingova E., Miljkovic J., Popov-Pergal K. The influence of different coupling agents on some properties of polypropylene-wood composites. *Materials Science Forum* **413**(Contemporary Studies in Advanced Materials and Processes):219-223 (2003).
2. Lu J.Z., Wu Q., McNabb H.S., Jr. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science* **32**(1):88-104 (2000).
3. Bledzki A.K., Faruk O., Huque M. Physico-mechanical studies of wood fiber reinforced composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **41**(3):435-451 (2002).
4. Biagiotti J., Puglia D., Torre L., Kenny J.M., Arbelaiz A., Cantero G., Marieta C., Llano-Ponte R., Mondragon I. A systematic investigation on the influence of the chemical treatment of natural fibers on the properties of their polymer matrix composites. *Polymer Composites* **25**(5):470-479 (2004).
5. Keener T.J., Stuart R.K., Brown T.K. Maleated coupling agents for natural fibre composites. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing* **35A**(3):357-362 (2004).
6. Mohanty S., Nayak S.K., Verma S.K., Tripathy S.S. Effect of MAPP as coupling agent on the performance of sisal-PP composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **23**(18):2047-2063 (2004).
7. Matuana L.M., Balatinecz J.J., Park C.B. Effect of surface properties on the adhesion between PVC and wood veneer laminates. *Polymer Engineering and Science* **38**(5):765-773 (1998).
8. Bengtsson M., Oksman K. The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing* **37A**(5):752-765 (2006).
9. Kokta B.V., Maldas D., Daneault C., Béland P. Composites of poly(vinyl chloride) - wood fibers. III: Effect of silane as coupling agent. *Journal of Vinyl Technology* **12**(3):146-153 (1990).

10. Matías M.C., De La Orden M.U., Sánchez C.G., Urreaga J.M. Comparative spectroscopic study of the modification of cellulosic materials with different coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science* **75**(2):256-266 (2000).
11. Matuana L.M., Balatinecz J.J., Park C.B., Sodhi R.N.S. X-ray photoelectron spectroscopy study of silane-treated newsprint-fibers. *Wood Science and Technology* **33**(4):259-270 (1999).
12. Matuana L.M., Woodhams R.T., Balatinecz J.J., Park C.B. Influence of interfacial interactions on the properties of PVC/cellulosic fiber composites. *Polymer Composites* **19**(4):446-455 (1998).
13. Shakeri A.R., Hashemi S.A. Effect of silane coupling agent on physical and mechanical properties of PVC/cellulose (PVC/pulp paper) fiber composites. *Iranian Journal of Polymer Science & Technology (Persian Edition)* **16**(2):71-78 (2003).
14. Sombatsompop N., Chaochanchaikul K. Average mixing torque, tensile and impact properties, and thermal stability of poly(vinyl chloride)/sawdust composites with different silane coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science* **96**(1):213-221 (2005).
15. Kokta B.V., Maldas D., Daneault C., Béland P. Composites of poly(vinyl chloride)-wood fibers. I. Effect of isocyanate as a bonding agent. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **29**(1-2):87-118 (1990).
16. Raj R.G., Kokta B.V., Grouleau G., Daneault C. The influence of coupling agents on mechanical properties of composites containing cellulosic fillers. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **29**(4):339-53 (1990).
17. Shah B.L., Matuana L.M., Heiden P.A. Novel coupling agents for PVC/wood-flour composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **11**(4):160-165 (2005).
18. Albano C., Ichazo M., Gonzalez J., Delgado M., Poleo R. Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP+wood flour and PP+sisal fiber. *Materials Research Innovations* **4**(5-6):284-293 (2001).
19. Herrera-Franco P.J., Valadez-González A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering* **36B**(8):597-608 (2005).
20. Gatenholm P., Bertilsson H., Mathiasson A. The effect of chemical composition of interphase on dispersion of cellulose fibers in polymers. I. PVC-coated cellulose in polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science* **49**(2):197-208 (1993).
21. George J., Janardhan R., Anand J.S., Bhagawan S.S., Thomas S. Melt rheological behavior of short pineapple fiber reinforced low density polyethylene composites. *Polymer* **37**(24):5421-5431 (1996).
22. Kokta B.V., Maldas D., Daneault C., Béland P. Composites of poly(vinyl chloride) and wood fibers. Part II: Effect of chemical treatment. *Polymer Composites* **11**(2):84-89 (1990).
23. Djidjelli H., Martinez-Vega J.-J., Farenc J., Benachour D. Effect of wood flour content on the thermal, mechanical and dielectric properties of poly(vinyl chloride). *Macromolecular Materials and Engineering* **287**(9):611-618 (2002).
24. Sombatsompop N., Chaochanchaikul K., Phromchirasuk C., Thongsang S. Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes, and thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites. *Polymer International* **52**(12):1847-1855 (2003).
25. Djidjelli H., Kaci M., Martinez-Vega J.-J., Benachour D. Effects of hydrothermal aging on the thermal behavior of poly(vinyl chloride) filled with wood flour. *Polymer International* **53**(11):1760-1765 (2004).
26. Jiang H., Kamdem D.P. Effects of copper amine treatment on mechanical properties of PVC/wood-flour composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **10**(2):70-78 (2004).

27. Bledzki A.K., Faruk O. Wood fiber reinforced polypropylene composites: compression and injection molding process. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **43**(3):871-888 (2004).
28. Van Soest P.J., Wine R.H. Determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate. *Journal of AOAC* **51**(4):780-785 (1968).
29. Chudnoff M. *Tropical Timbers of the World*. United States Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: 826 p.(1980).
30. Gérard J., Beauchêne J., Fouquet D., Guibal D., Langbour P., Thevenon M.-F., Thibaut A., Vernay M. TROPIX 5.0: Caractéristiques technologiques de 215 essences tropicales [CD-Rom].
31. Van Acker J., Militz H., Stevens M. The significance of accelerated laboratory testing methods determining the natural durability of wood. *Holzforschung* **53**(5):449-458 (1999).
32. Mouras S., Girard P., Rousset P., Permadi P., Dirol D., Labat G. Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée. *Annals of Forest Science* **59**:317-326 (2002).
33. Piter J.C., Zerbino R.L., Blass H.J. Visual strength grading of Argentinean Eucalyptus grandis. *Holz Roh Werkst* **62**:1-8 (2004).
34. Lobão M.S., Lúcia R.M.D., Sarmet M.S.S., Gomes A. Caracterização das propriedades físico-mecânicas da madeira de eucalipto com diferentes densidades. *Revista Árvore* **28**(6):889-894 (2004).
35. Berti S., Brunetti M., Macchioni N. *Physical and mechanical characterization of Italian grown Eucalyptus*. International Conference ‘Eucalyptus in the Mediterranean Basin: Perspectives and new utilisation’, Taormina, Italy, 15–19 October 2000 (2000).
36. Stark N.M., Rowlands R.E. Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood and Fiber Science* **35**(2):167-174 (2003).
37. Anderson E.L., Pawlak Z., Owen N.L., Feist W.C. Infrared studies of wood weathering. Part I: softwoods. *Applied Spectroscopy* **45**(4):641-647 (1991).
38. Anderson E.L., Pawlak Z., Owen N.L., Feist W.C. Infrared studies of wood weathering. Part II: hardwoods. *Applied Spectroscopy* **45**(4):648-652 (1991).
39. Magne M., El Kasmi S., Dupire M., Morard M., Vaca-Garcia C., Thiébaud-Roux S., Peydecastaing J., Borredon E., Gaset A. *Method for treating lignocellulosic materials, in particular wood and material obtained by said method*. WO 03/084723, 16 October 2003, (2003).
40. Pandey K.K. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer Degradation and Stability* **90**(1):9-20 (2005).
41. Mengelöglu F., Matuana L.M., King J.A. Effects of impact modifiers on the properties of rigid PVC/wood-fiber composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **6**(3):153-157 (2000).
42. Ge X.C., Li X.H., Meng Y.Z. Tensile properties, morphology, and thermal behavior of PVC composites containing pine flour and bamboo flour. *Journal of Applied Polymer Science* **93**(4):1804-1811 (2004).
43. Facca A.G., Kortschot M.T., Yan N. Predicting the elastic modulus of natural fibre reinforced thermoplastics. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing* **37A**(10):1660-1671 (2006).
44. Stark N.M., Matuana L.M., Clemons C.M. Effect of processing method on surface and weathering characteristics of wood-flour/HDPE composites. *Journal of Applied Polymer Science* **93**(3):1021-1030 (2004).



ETUDE DU VIEILLISSEMENT CLIMATIQUE DES
COMPOSITES PVC/BOIS

III.	ETUDE DU VIEILLISSEMENT CLIMATIQUE DES COMPOSITES PVC/BOIS.....	119
III.1.	VIEILLISSEMENT CLIMATIQUE DES MATERIAUX COMPOSITES	119
III.1.1.	<i>Matières premières et méthodes.....</i>	<i>119</i>
III.1.2.	<i>Résultats et discussion.....</i>	<i>122</i>
III.1.2.1.	Tests de colorimétrie	122
III.1.2.2.	Etude de l'aspect de surface	126
III.1.2.3.	Etude des propriétés mécaniques en flexion trois points	129
III.1.3.	<i>Etude de la température de dégradation thermique</i>	<i>134</i>
III.2.	ETUDE DU ROLE DE L'ACIDE GALLIQUE	135
III.2.1.	<i>Présentation de l'acide gallique.....</i>	<i>135</i>
III.2.2.	<i>Matières premières et méthodes.....</i>	<i>136</i>
III.2.3.	<i>Résultats et discussion.....</i>	<i>138</i>
III.2.3.1.	Paramètres rhéologiques.....	138
III.2.3.2.	Résistance mécanique en flexion trois points	139
III.2.3.3.	Résistance au choc Charpy	142
III.2.3.4.	Evaluation qualitative de l'adhésion à l'interface fibre/matrice	143
III.2.3.5.	Propriétés thermiques	145
III.2.4.	<i>Etude du mécanisme d'action de l'acide gallique.....</i>	<i>145</i>
III.2.4.1.	Mesure de la masse molaire en masse du PVC.....	146
III.2.4.2.	Mesures spectroscopiques	147
III.2.5.	<i>Rôle de l'acide gallique au sein des composites à base de feuillus.....</i>	<i>151</i>
III.3.	CONCLUSION	152
III.4.	RÉFÉRENCES	153

III. ETUDE DU VIEILLISSEMENT CLIMATIQUE DES COMPOSITES PVC/BOIS

III.1. Vieillissement climatique des matériaux composites

Les applications visées pour les composites PVC/bois développés dans le cadre de ce projet sont les parties extérieures non structurelles dans le secteur du bâtiment : cadres de fenêtres, volets, portes et portails, 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/bois[1-8] : 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 combinée des rayons ultraviolets et de l'eau. Comme mentionné dans le chapitre I, la dégradation des composites PVC/bois augmente avec la teneur en fibres de bois. Rappelons qu'il est possible de protéger le matériau vis-à-vis de la lumière par ajout de stabilisants tels que le dioxyde de titane dans le cas des composites PVC/bois[1, 2] ou de pigments sombres dans le cas des composites PP/bois et PEHD/bois[9, 10].

Ainsi, nous avons réalisé des tests de vieillissement climatique accéléré en laboratoire dont les effets ont été évalués par l'aspect de surface et la couleur du matériau ainsi que par les propriétés mécaniques en flexion.

III.1.1. Matières premières et méthodes

Pour réaliser cette étude, les différentes formulations composites testées ont été préparées à partir de la matrice 3 (Tableau III.1) qui a été renforcée par des fibres de résineux de granulométrie moyenne comprise entre 250 et 500 μm . Le PVC rigide a servi de matériau de référence (Tableau III.1).

Nom	Composés	Concentration (%)
PVC rigide	PVC grade K-wert 67 et 73	82,5%
	Modifiants choc (acrylique)	4,0%
	Stabilisants (à base de Pb)	5,1%
	Dioxyde de titane	4,0%
	Carbonate de calcium	4,3%
Matrice 3	PVC grade K-wert 57 et 67	79,3%
	Modifiants choc (acrylique)	4,8%
	Stabilisants (Ca/Zn)	4,0%
	Carbonate de calcium	11,9%

Tableau III.1. Composition du PVC rigide et de la matrice utilisée pour la fabrication des composites.

Les additifs utilisés pour stabiliser le matériau vis-à-vis de la dégradation photochimique ont été choisis en collaboration avec notre partenaire industriel. Il s'agit de *screeners* (écrans UV).

Egalement utilisés pour la protection des plastiques, du bois et/ou des WPC :

- le dioxyde de titane (rutile)[2],
- l'oxyde de zinc[11],
- le noir de carbone[12],
- et l'aluminosilicate polysulfuré (qui sera nommé « pigment bleu »)[10].

L'utilisation de stabilisants UV est peu fréquente pour le PVC : les HALS (*Hindered Amine Light Stabilizer*) en particulier, stabilisants classiques du PP et du PE, ont été écartés. Par contre, rappelons que la photodégradation des composites PVC/bois est initiée par celle de la lignine du bois, ce qui nous a amené à tester également un anti-oxydant d'origine végétale : l'acide gallique. En effet, ce polyphénol est stable aux températures de mise en forme et accessible commercialement en grande quantité.

Les différentes formulations testées sont présentées dans le Tableau III.2. Des informations plus précises sur chaque additif utilisé sont présentées dans la Partie Expérimentale.

N°échantillon	Composition (%) (en parts pour 100 parts de PVC (entre parenthèses))							
	PVC rigide	Matrice 3	Fibres de bois	TiO ₂	ZnO	Noir de carbone	Pigments bleus	Acide gallique
34	100 (dont 4,0% de TiO ₂)							
35		100						
37		60	40					
38		40	60					
40		55,6	40	4,4 (10)				
41		55,6	40	2,2 (5)	2,2 (5)			
42		54,4	40	4,3 (10)		1,3 (2,94)		
43		54,5	40	4,3 (10)		0,6 (1,47)	0,6 (1,47)	
44		54,4	40	4,3 (10)				1,3 (2,94)

Tableau III.2. Compositions des formulations réalisées pour l'étude du vieillissement climatique accéléré des composites. Les chiffres entre parenthèses correspondent à la concentration en parts (pour 100 parts de PVC).

Le procédé de mise en forme des composites est identique à celui présenté au paragraphe II.3 (Figure III.1). Il s'agit de l'extrusion à l'échelle semi-industrielle permettant d'utiliser des fibres de bois présentant un taux d'humidité compris entre 4 et 6% (utilisation d'une extrudeuse CINCINNATI Fibrex T58 à bivismes coniques). Le *compound 1* a été fourni par notre partenaire industriel. Les agents de protection photochimique ont d'abord été mélangés à ce *compound* à température ambiante et basse vitesse pour former le *compound 2* qui a ensuite été inséré dans la trémie d'alimentation de l'extrudeuse avec les fibres de bois partiellement sèches. Le mélange a enfin été extrudé sous forme de profilés creux à 35 kg.h⁻¹ (Figure III.2). On obtient alors des produits finis qui ont subi un vieillissement climatique accéléré.

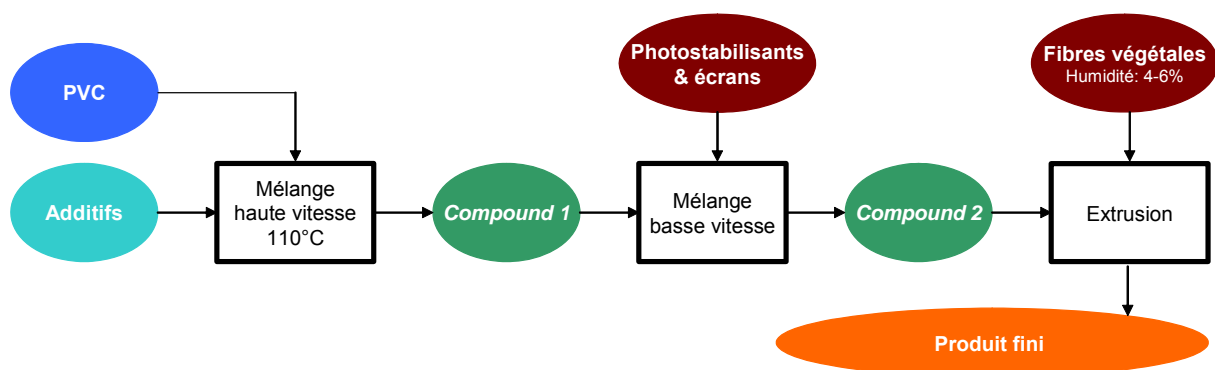


Figure III.1. Procédé d'élaboration des composites avant leur vieillissement climatique.

Pour chaque formulation, 50 kg de matière ont été extrudés. Les éprouvettes destinées aux différents tests mécaniques et de vieillissement climatique accéléré ont été découpées sur les parties supérieures et inférieures des profilés.

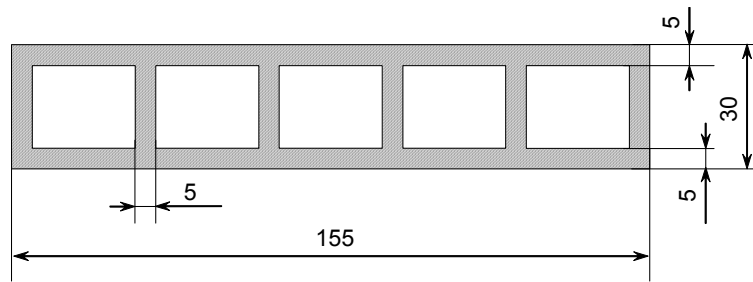


Figure III.2. Section des profilés d'extrusion (côtes en mm).

Pour chaque formulation, cinq éprouvettes (85x19x5 mm) ont subi 1500 h de vieillissement climatique accéléré. Une telle durée correspond, dans le cas du PVC rigide non chargé, à un vieillissement naturel de deux ans environ. Ce test a été effectué par la station d'essais de vieillissement naturel de Bandol selon la norme ISO 4892-1. Les paramètres utilisés sont les suivants :

- la température a été de 50°C,
- les échantillons ont été exposés en continu pendant 1500 h à des cycles de trois heures : deux heures d'exposition aux rayons UV puis une heure d'immersion dans l'eau à l'abri de la lumière et ainsi de suite.

Compte tenu du nombre limité d'échantillons contenus dans l'enceinte utilisée, il n'a pas été possible de réaliser des analyses en cours de vieillissement autres que les mesures colorimétriques. Le détail du procédé de mise en forme et des tests est présenté dans la Partie Expérimentale.

* * *

Tout d'abord nous présenterons les résultats correspondant à la stabilité en surface du matériau : couleur et aspect de surface, avant d'analyser ceux issus des tests mécaniques en flexion trois points ainsi que des analyses thermiques des composites.

III.1.2. Résultats et discussion

III.1.2.1. Tests de colorimétrie

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, dans le modèle CIE Lab, par trois paramètres : L^* , a^* et b^* correspondant respectivement à la luminance (caractère plus ou

moins clair de la couleur), à la gamme de couleur allant du vert au rouge et à la gamme de couleur allant du bleu au jaune (cf. Partie Expérimentale). Ces paramètres ont été mesurés par un spectromètre en surface du matériau au cours du vieillissement climatique accéléré. 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 :

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} .$$

Pour chaque formulation, tous les échantillons ayant subi le test de vieillissement climatique accéléré ont été analysés, soit cinq échantillons par formulation.

La Figure III.3 illustre les changements de couleur observés en surface des matériaux après 1500 h de vieillissement et la Figure III.4 présente l'évolution de L^* , a^* , b^* pour chaque formulation, en fonction du temps de vieillissement accéléré.

On remarque tout d'abord que la matrice 3 seule (échantillon n°35), qui ne contient pas de TiO_2 , 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 III.3). A contrario, le PVC rigide (échantillon n°34) présente de très faibles variations, pratiquement nulles pour a^* et L^* et de 3% environ concernant b^* , cette dernière caractérisant un léger jaunissement de la couleur de surface. Comme mentionné au chapitre I, ce jaunissement est lié à la formation de polyènes provoquée par l'action des rayons ultraviolets sur le PVC.

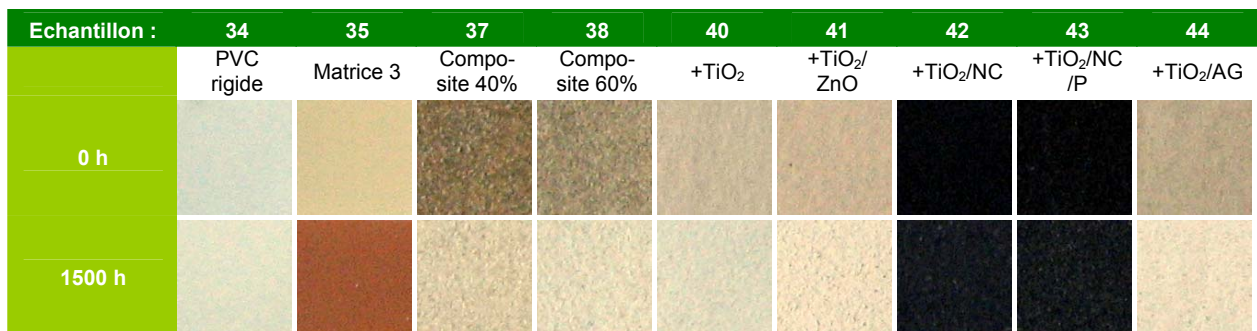


Figure III.3. Couleur de la surface des différents échantillons présentés au Tableau III.2, avant et après 1500 h de vieillissement artificiel accéléré.

NC = Noir de Carbone ; P = Pigments bleus ; AG = Acide Gallique.

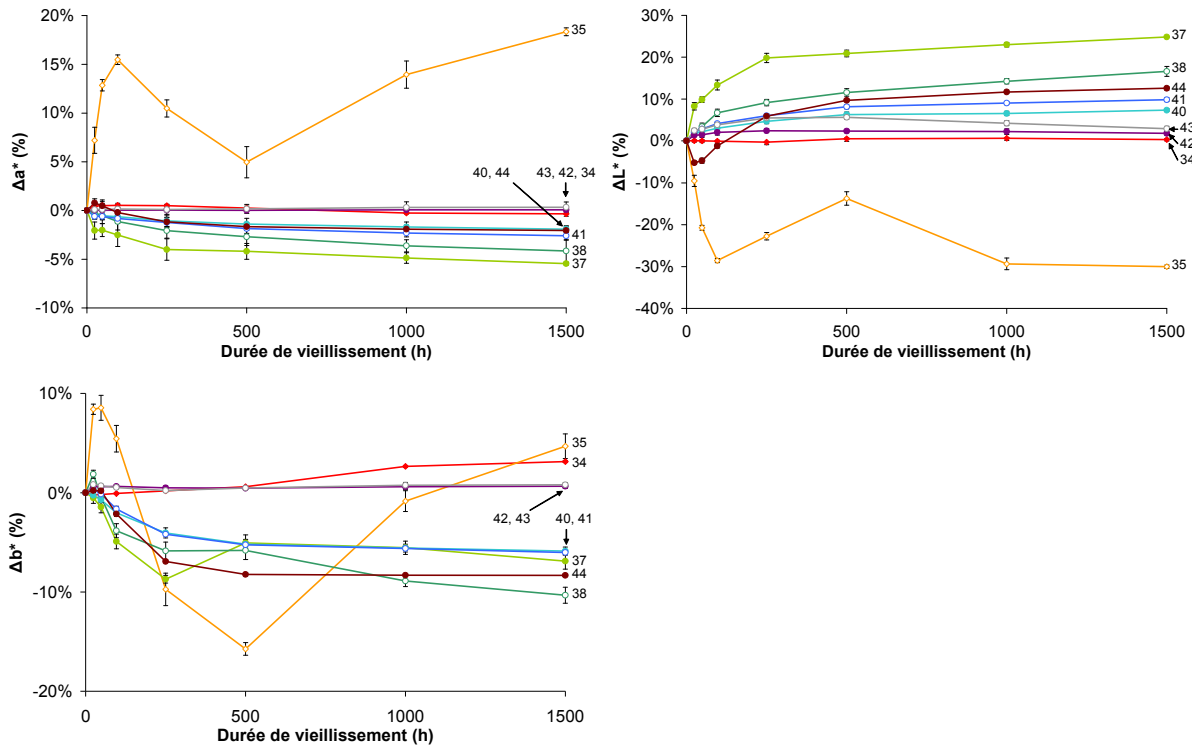


Figure III.4. Evolution des paramètres ΔL^* , Δa^* et Δb^* en fonction de la durée de vieillissement pour les échantillons présentés au Tableau III.2.

En ce qui concerne les composites, les échantillons n°37 et 38, contenant respectivement 40% et 60% de fibres de bois, montrent un changement de couleur important (Figure III.3). Celui-ci est d'autant plus prononcé que le taux de renfort est faible. L'augmentation de la luminance L^* atteint 25% avec 40% de fibres de bois et 15% avec 60% de fibres. Avec ou sans additifs, les composites ont plutôt tendance à devenir plus clairs et, très légèrement vert-bleu (diminution de a^* et de b^*) alors que la matrice 3 fonce. Ceci est en accord avec les études réalisées par Fabiyi et coll.[6] sur des composites PVC/pin. A l'inverse, Matuana et Kandem[1] ont observé un assombrissement sur l'ensemble des matériaux testés (PVC pur et composites renforcés par des fibres de feuillus). Dans notre cas, la présence de résineux et non de feuillus pourrait expliquer cette différence.

La stabilité globale de la couleur de surface des matériaux est appréciée en comparant les variations de E^* (Figure III.5). On remarque que la matrice 3 (échantillon n°35) est le matériau qui subit la plus grande variation globale de couleur ($\Delta E > 35\%$). Par contre, la couleur du PVC rigide (échantillon n°34) est stable jusqu'à 500 h puis augmente lentement pour atteindre une variation de couleur de 3,2% seulement.

En l'absence de stabilisant, la variation globale de couleur des composites est plus importante pour le composite renforcé par 40% de fibres de bois (échantillon n°37) que celui renforcé par

60% de fibres (échantillon n°38) ce qui confirme que le changement de couleur de la matrice est prépondérant sur celui des fibres de bois.

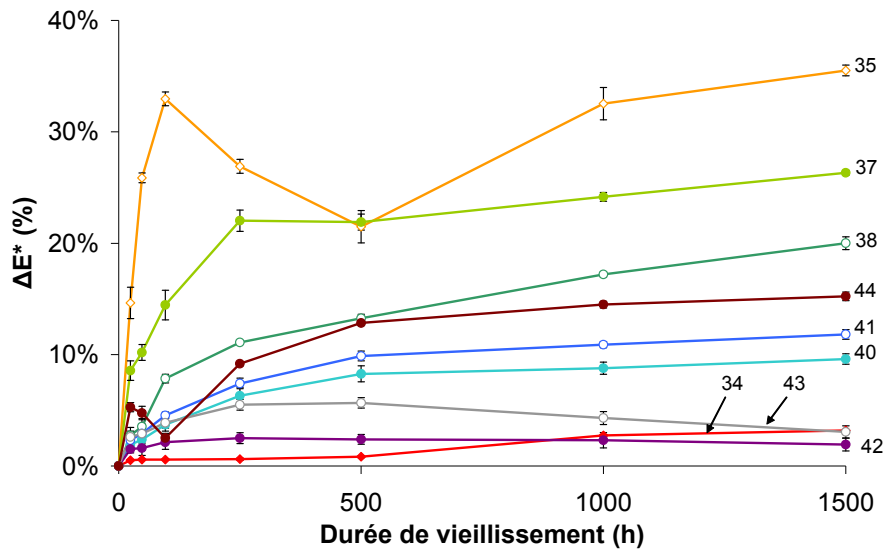


Figure III.5. Evolution de ΔE^* en fonction de la durée de vieillissement pour les échantillons correspondant aux essais du Tableau III.2.

En présence de stabilisants (Tableau III.3), on remarque que le noir de carbone associé au TiO_2 (échantillon n°42) améliore sensiblement la stabilité photochimique du composite qui est même supérieure à celle du PVC rigide (échantillon n°35). On note un changement de couleur jusqu'à 250 h de vieillissement qui se stabilise ensuite à 2% environ.

N° échantillon	Description	Concentration en photostabilisants (en parts pour 100 parts de PVC)	ΔE^* après 1500 h de vieillissement accéléré
42	TiO_2 + noir de carbone	10 + 2,94	1,9% \pm 0,6%
43	TiO_2 + noir de carbone + pigments bleus	10 + 1,47 + 1,47	3,1% \pm 0,5%
40	TiO_2	10	9,6% \pm 0,5%
41	TiO_2/ZnO	5/5	11,8% \pm 0,4%
44	TiO_2 + acide gallique	10 + 2,94	15,2% \pm 0,4%
37	Aucun photostabilisant	0	26,3% \pm 0,2%

Tableau III.3. Changement de couleur après 1500 h de vieillissement climatique accéléré pour les composites chargés à 40% de fibres de bois.

Par contre, la substitution d'une partie du noir de carbone par des pigments bleus (échantillon n°43) conduit à une moindre performance. Le dioxyde de titane seul (échantillon n°40) présente une protection moyenne, mais toutefois supérieure à celle du composite pour lequel une partie du TiO_2 est mélangée au ZnO (échantillon n°41). Il stabilise toutefois la couleur du

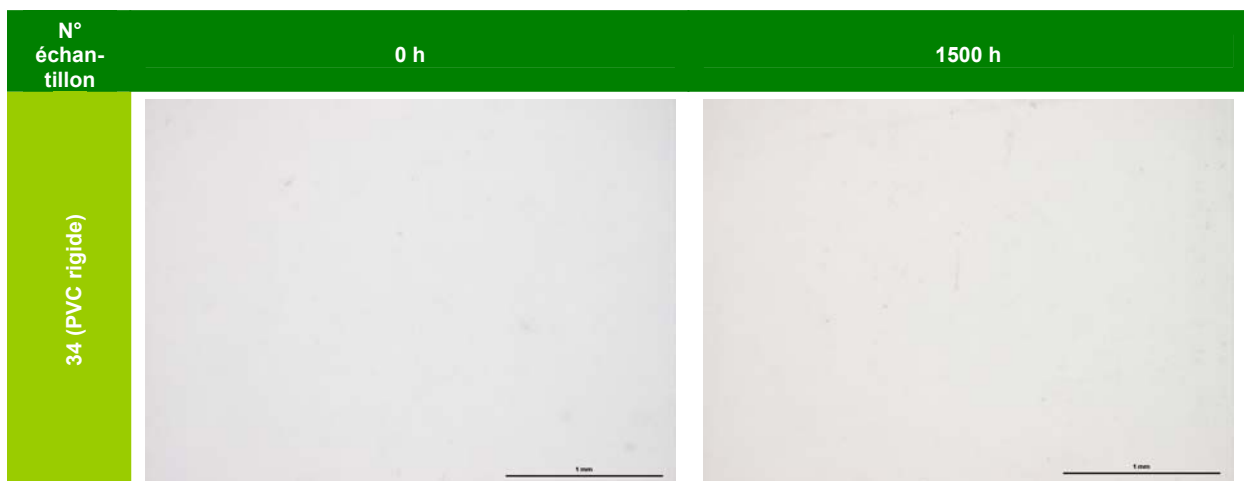
composite par rapport à une formulation sans photostabilisant. Enfin, contrairement à ce qui était escompté, l'acide gallique associé au TiO_2 offre la protection la plus faible contre le changement de couleur (échantillon n°44).

Ainsi, pour les concentrations testées, la couleur de surface du matériau composite est plus stable lorsque des pigments sombres ont été utilisés (échantillons n°42 et 43). Ces résultats avaient été obtenus pour des composites à base de PP[9, 10, 13] mais leur influence n'avait jamais été testée sur les WPC à base de PVC. L'ajout d'une concentration plus importante de dioxyde de titane (par rapport au PVC non chargé) dans la formulation du composite permet également de stabiliser la couleur en comparaison au composite non stabilisé (comparaison des échantillons n°40 et 37)[1, 2].

Après avoir examiné la couleur de surface des échantillons, nous allons maintenant examiner leur aspect de surface.

III.1.2.2. Etude de l'aspect de surface

En complément du changement de couleur, l'observation de la surface des échantillons avant et après vieillissement accéléré permet de rendre compte de la dégradation de la surface (Figure III.6) : la couleur change, des fibres non recouvertes de matrice apparaissent pouvant provoquer un farinage* plus ou moins important [9, 14].



* Altération de la surface du matériau se traduisant par la libération d'un ou de plusieurs constituants sous la forme de fines poussières (ici les fibres de bois).





Figure III.6. Micrographies (microscopie optique) de la surface des échantillons présentés au Tableau III.2 avant et après 1500 h de vieillissement climatique accéléré. L'échelle indiquée correspond à 1 mm.

Avant vieillissement, les fibres en surface ne sont que très légèrement recouvertes par la matrice, ce qui ne les protège pas assez de l'attaque des rayons ultraviolets puisque la

profondeur de pénétration de ces derniers dans le PVC atteint environ 300 μm [15-17]. Après vieillissement, ces mêmes fibres sont en contact direct avec l'extérieur, ce qui augmente certainement la sensibilité du composite à l'humidité et à l'attaque des champignons.

La dégradation de l'aspect de surface du matériau observée après 1500 h, quel que soit l'additif utilisé, nous laisse penser que la coextrusion d'une fine couche de PVC (400 μm minimum) comme protection extérieure serait nécessaire. Elle permettrait de respecter également la couleur des produits PVC extrudés pour le secteur du bâtiment.

* * *

Outre la couleur et l'aspect de surface des matériaux, il est nécessaire de contrôler l'évolution des propriétés mécaniques qui traduisent, elles aussi, la durabilité des matériaux.

III.1.2.3. Etude des propriétés mécaniques en flexion trois points

Avant vieillissement, l'ajout de dioxyde de titane, d'oxyde de zinc ou de pigments bleus, aux concentrations utilisées dans cette étude, ne modifie pas les propriétés mécaniques de façon significative (Figure III.7). En revanche, l'ajout de noir de carbone ou d'acide gallique augmente nettement le module élastique du composite : +20% par rapport au composite non stabilisé dans les deux cas (Figure III.8). De la même manière, la contrainte maximale n'est pas modifiée par l'ajout de TiO_2 ou de pigments bleus et augmente légèrement en présence de ZnO et de noir de carbone. En revanche, l'effet de l'acide gallique est très favorable : +60% par rapport au composite. La déformation à la rupture chute légèrement avec l'ajout des stabilisants UV ou écrans UV utilisés dans cette étude (Figure III.9).

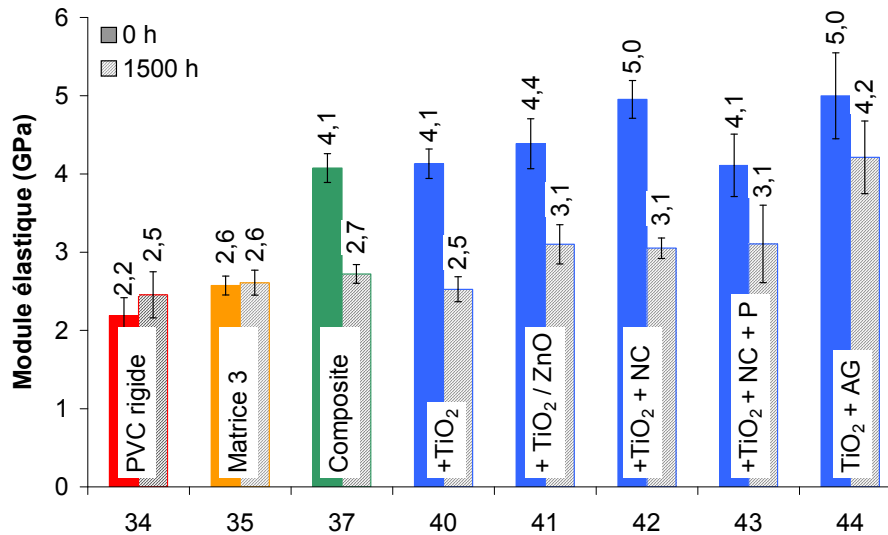


Figure III.7. Module élastique en flexion trois points des échantillons avant et après 1500 h de vieillissement climatique accéléré. NC = Noir de Carbone ; P = Pigments ; AG = Acide Gallique.

Après 1500 h de vieillissement climatique artificiel, le module élastique des polymères non chargés n'est pas modifié. En revanche, il chute nettement pour le composite non protégé (-30%). Cette chute est plus forte pour les composites stabilisés par le TiO₂ seul et par le TiO₂ couplé au noir de carbone : -40% dans les deux cas. Pour le composite stabilisé avec TiO₂ et ZnO, la diminution du module est comparable à celle du composite non stabilisé. Pour les deux autres échantillons, celui stabilisé par le groupe TiO₂ + noir de carbone + pigments bleus, et celui stabilisé avec TiO₂ + acide gallique, la baisse est plus faible : -25% et -15% respectivement. Dans tous les cas, à part pour le composite stabilisé avec le TiO₂, les valeurs du module élastique restent supérieures à celle du composite non stabilisé.

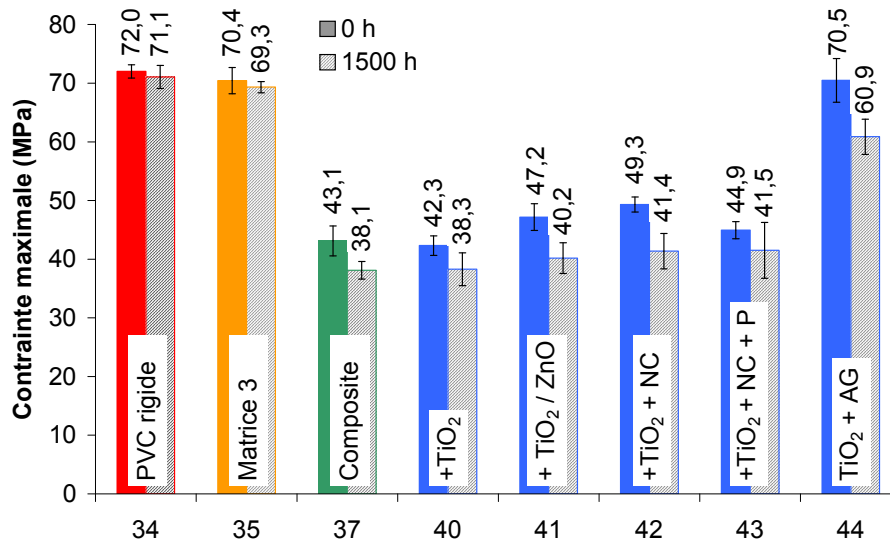


Figure III.8. Contrainte maximale en flexion trois points des échantillons avant et après 1500 h de vieillissement climatique accéléré. NC = Noir de Carbone ; P = Pigments ; AG = Acide Gallique.

En ce qui concerne la contrainte maximale (Figure III.8), on observe, comme pour le module élastique, des propriétés stables pour les polymères et une chute comprise entre 10 et 15% pour les composites ; cette chute étant du même ordre de grandeur quelle que soit leur composition et particulièrement la nature des additifs de protection utilisés.

La déformation à la rupture des composites (Figure III.9) augmente légèrement tout en restant, dans tous les cas, très basse en comparaison à celle des matrices polymères dont les éprouvettes n'ont pas cassé durant les essais (ces derniers ont été stoppés à 15% de déformation).

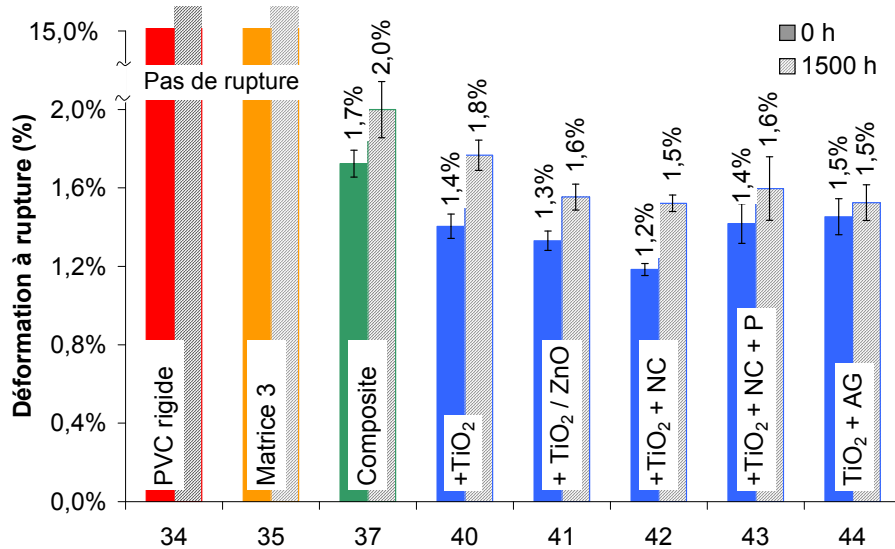


Figure III.9. Déformation à la rupture en flexion trois points des échantillons avant et après 1500 h de vieillissement climatique accéléré. NC = Noir de Carbone ; P = Pigments ; AG = Acide Gallique.

Ainsi, globalement, on note que les propriétés mécaniques des polymères ne sont pas affectées par le vieillissement accéléré, même pour la matrice 3. Par contre, on constate une diminution des propriétés mécaniques en flexion pour l'ensemble des composites. Malgré la très faible déformation à la rupture des composites, à partir de la variation du module élastique et de la contrainte maximale, il est possible de définir un paramètre de variation absolue de ces deux propriétés, ΔPM , par la formule suivante : $\Delta PM = \sqrt{(\Delta E)^2 + (\Delta \sigma_{\max})^2}$ avec ΔE : la variation du module élastique et $\Delta \sigma_{\max}$: la variation de la contrainte maximale (Tableau III.4).

N° échantillon	Description	Concentration en photostabilisants (en parts pour 100 parts de PVC)	Variation des propriétés mécaniques ($-\Delta PM$)
37	Composite	0	-35%
40	+ TiO ₂	10	-40%
41	+ TiO ₂ /ZnO	5/5	-33%
42	+ TiO ₂ + noir de carbone	10 + 2,94	-42%
43	+ TiO ₂ + noir de carbone + pigments bleus	10 + 1,47 + 1,47	-26%
44	+ TiO ₂ + acide gallique	10 + 2,94	-21%

Tableau III.4. Variation globale du module élastique et de la contrainte maximale des composites après 1500 h de vieillissement climatique accéléré.

D'après les échantillons n°40 et 42, on constate que la diminution des propriétés mécaniques est plus importante en présence de dioxyde de titane ou de noir de carbone que celle du composite non stabilisé. Aucune amélioration n'est apportée par le mélange TiO₂/ZnO

(échantillon n°41). Par contre, la variation des propriétés mécaniques est plus faible en présence de pigments bleus (échantillon n°43) ou d'acide gallique (échantillon n°44). L'ajout de ce dernier au dioxyde de titane permet d'améliorer nettement les propriétés mécaniques (comparaison des échantillons n°40 et 44).

En l'absence de stabilisant, la quantité du renfort a également une influence sur l'évolution des propriétés mécaniques. En effet, plus le taux de renfort est élevé, plus la chute du module élastique et de la contrainte est importante (Tableau III.5). A l'inverse, la déformation à la rupture augmente. Cette évolution est caractéristique d'une adhésion fibre/matrice de plus en plus mauvaise.

Propriété	Durée de vieillissement accéléré	N° échantillon		
		35	37	38
Taux renfort		0%	40%	60%
Module élastique (GPa)	0 h	2,6 ± 0,1	4,1 ± 0,2	3,6 ± 0,4
	1500 h	2,6 ± 0,2	2,7 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Variation module élastique		+1,4%	-33,2%	-70,4%
Contrainte maximale (MPa)	0 h	70,4 ± 2,2	43,1 ± 2,6	28,8 ± 2,3
	1500 h	69,3 ± 1,0	38,1 ± 1,5	17,1 ± 1,1
Variation contrainte maximale		-1,6%	-11,6%	-40,5%
Déformation à la rupture (%)	0 h	Pas de rupture	1,7 ± 0,1	1,1 ± 0,1
	1500 h	Pas de rupture	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,2
Variation déformation à la rupture		n.a.	+16,0%	+65,2%

Tableau III.5. Propriétés en flexion trois points avant et après 1500 h de vieillissement climatique accéléré en fonction du taux de renfort et en l'absence de stabilisant photochimique.

On remarque par d'ailleurs que la perte des propriétés mécaniques peut être corrélée à la variation d'épaisseur des échantillons avant et après vieillissement : le module élastique diminue linéairement en fonction de la variation d'épaisseur des éprouvettes (Figure III.10) qui est, elle-même, sans doute liée à l'action de l'eau sur les fibres. Cette action est en effet plus conséquente lorsque le taux de renfort augmente. Comme déjà mentionné dans des études de cycles de vieillissement gel-dégel[7], la présence d'eau serait le facteur principal expliquant la chute des propriétés mécaniques des matériaux composites. Cette présence pourrait aussi expliquer la très légère augmentation de la déformation à la rupture des composites suite au vieillissement accéléré[18].

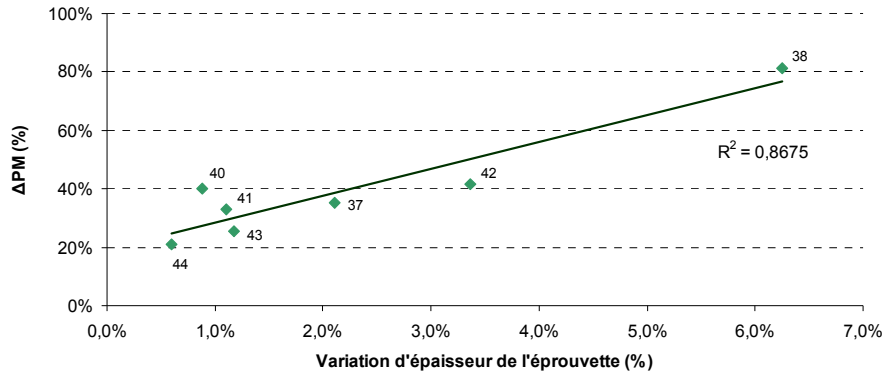


Figure III.10. Evolution de la variation globale des propriétés mécaniques en fonction de la variation de l'épaisseur des échantillons avant et après vieillissement accéléré.

La coextrusion d'une fine couche de PVC rigide déjà mentionnée précédemment permettrait aussi de diminuer la susceptibilité du matériau à l'eau et de préserver ses propriétés mécaniques.

III.1.3. Etude de la température de dégradation thermique

D'après le Tableau III.6, on note que la température de dégradation thermique est pratiquement inchangée après 1500 h de vieillissement climatique accéléré sauf pour le composite stabilisé au TiO_2/ZnO pour lequel on observe une diminution de cette température de 10% environ.

N° échantillon	Description	Concentration en photostabilisants (en parts pour 100 parts de PVC)	Avant vieillissement (°C)	Après 1500 h de vieillissement(°C)	Variation%
34	PVC rigide	5	281,9	281,4	-0,2
35	Matrice 3	0	271,0	266,7	-1,6
37	Composite 40%	0	265,2	268,8	+1,4
40	+ TiO_2	10	255,0	250,0	-2,0
41	+ TiO_2/ZnO	5/5	255,0	230,0	-9,8
42	+ TiO_2 + noir de carbone	10 + 2,94	255,0	255,0	0,0
43	+ TiO_2 + noir de carbone + pigments	10 + 1,47 + 1,47	254,2	250,0	-1,7
44	+ TiO_2 + acide gallique	10 + 2,94	236,7	250,0	+5,6

Tableau III.6. Température de dégradation thermique des échantillons mesurée en ATG sous flux d'air (incertitude de mesure = $\pm 0,5^\circ\text{C}$).

* * *

Ainsi, les résultats obtenus indiquent qu'aucune formulation testée ne permet à la fois de conserver un aspect extérieur correct et de bonnes propriétés mécaniques. Dans le cadre de cette étude, les pigments sombres sont efficaces pour stabiliser la couleur de surface du matériau mais, après 1500 h de vieillissement climatique accéléré, les propriétés mécaniques du composite ainsi stabilisé sont sensiblement similaires à celles du composite non stabilisé et surtout bien moins intéressantes que celles de la matrice polymère de référence : 3,1 GPa contre 2,6 GPa pour le module élastique et 41,5 MPa contre 69,3 MPa pour la contrainte maximale. L'acide gallique quant à lui, ne stabilise pas la couleur du matériau ($\Delta E = 15\%$ après 1500 h de vieillissement climatique) mais permet par contre d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques par rapport à la matrice polymère et ceci, même après vieillissement : 4,2 GPa contre 2,6 GPa pour le module élastique et 60,9 MPa contre 69,3 MPa pour la contrainte maximale.

Ainsi, si l'on souhaite à la fois garder la couleur blanche ou l'aspect bois pour les produits composites PVC/bois tout en préservant l'esthétique et les propriétés mécaniques des produits dans le temps, il nous semble opportun d'envisager la co-extrusion d'une fine couche de PVC d'au moins 400 μm d'épaisseur.

* * *

Les résultats intéressants obtenus en présence d'acide gallique sur les propriétés mécaniques du matériau composite avant et après vieillissement non décrits dans la littérature nous ont amené tout naturellement à compléter notre étude par de nouveaux essais afin d'apporter une explication à ce phénomène.

III.2. Etude du rôle de l'acide gallique

III.2.1. Présentation de l'acide gallique

L'acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque également appelé acide gallique (Figure III.11) est un polyphénol présent dans de nombreuses plantes notamment dans certains arbres comme l'eucalyptus, le chêne ou le châtaignier.

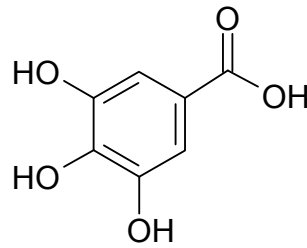


Figure III.11. Molécule d'acide gallique.

C'est un des polyphénols dont la formule est la plus simple. A ce titre, il sert de référentiel pour exprimer la concentration en polyphénols totaux d'une solution. Il est principalement utilisé pour ses propriétés anti-oxydantes qui permettent, entre autres propriétés, de désactiver les radicaux libres et de réduire les sels de métaux[19, 20]. A température ambiante, l'acide gallique se présente sous la forme d'une poudre. Sa température de fusion est de 251°C et sa température de décomposition de 230°C environ, ce qui permet de l'utiliser aux températures de mise en forme des composites PVC/fibres végétales.

III.2.2. Matières premières et méthodes

Afin d'identifier les mécanismes mis en jeu dans l'action de l'acide gallique vis-à-vis des autres constituants du matériau composite et donc son rôle, il a été nécessaire de préparer de nouveaux échantillons à partir de la matrice 3 (Tableau III.7) en présence de fibres séchées de résineux mais aussi de cellulose. L'utilisation de cette dernière facilitera en particulier les analyses structurales mais aussi permettra de comparer avec les composites classiques à base de fibres de résineux.

Nom	Composés	Concentration (%)
Matrice 3	PVC grade K-wert 57 et 67	79,3%
	Modifiants choc	4,8%
	Stabilisants Ca/Zn	4,0%
	Carbonate de calcium	11,9%

Tableau III.7. Composition de la matrice utilisée pour la réalisation de l'étude de l'influence de l'acide gallique.

D'après la Figure III.12, on remarque que les fibres de bois sont plus grosses que les fibres de cellulose. La moitié des fibres possèdent une taille d'au moins 300 µm pour la cellulose et d'au moins 540 µm pour le bois. Le facteur de forme moyen des fibres est 1,9 pour la cellulose et 2,5 pour le bois.

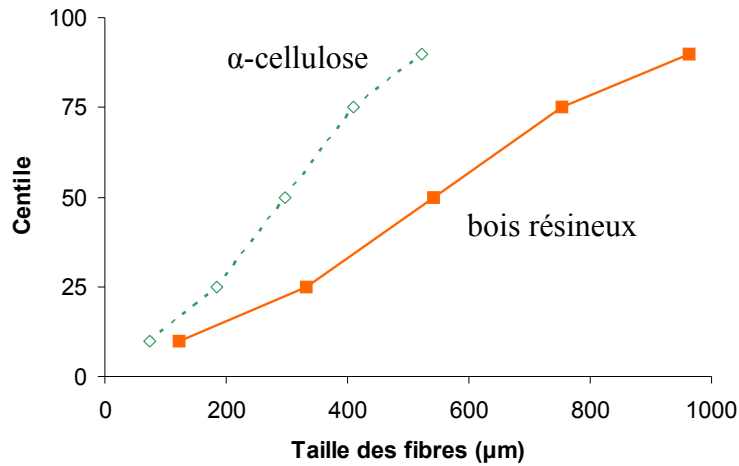


Figure III.12. Courbes granulométriques des renforts utilisés. Le centile x correspond au pourcentage x de fibres dont la taille est au moins celle indiquée en abscisse. La taille d'une fibre est définie dans ce graphique comme étant le diamètre d'un disque dont la surface est équivalente à celle de la fibre mesurée en image 2D.

La composition de base des composites est 60% de matrice renforcée par 40% de fibres (Tableau III.8). D'autres molécules modèles (hydroquinone, acide benzoïque, pyrogallol, etc.) n'ont pas pu être utilisées à cause de leur point éclair compris entre 100 et 120°C, les rendant dangereuses dans les procédés de mise en forme des composites.

N° essai	Concentration matrice 3 (%)	Type de fibres et concentration (%)	Concentration acide gallique (%)	Concentration TiO ₂ (%)
45	100	0	0	0
46	98,73	0	1,27	0
47	60	α-cellulose (40)	0	0
48	58,73	α-cellulose (40)	1,27	0
49	53,39	α-cellulose (40)	1,27	5,34
50	60	Résineux (40)	0	0
51	58,73	Résineux (40)	1,27	0

Tableau III.8. Compositions des formulations réalisées pour l'étude du mécanisme de l'acide gallique.

Le processus de mise en œuvre qui a été utilisé à l'échelle du laboratoire est décrit dans la Figure III.13 et est présenté plus en détail dans la Partie Expérimentale.

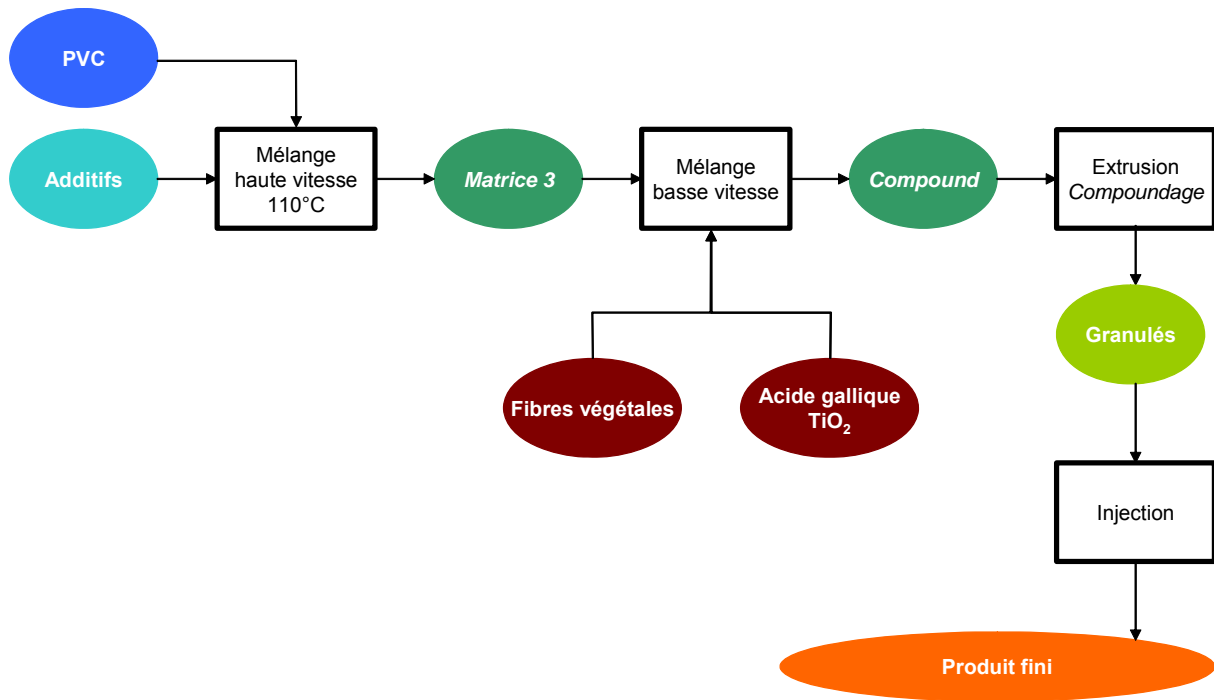


Figure III.13. Processus d'élaboration des échantillons présentés dans le Tableau III.8.

Avant mélange à la matrice 3, les fibres d' α -cellulose et de bois ont été séchées à 100°C jusqu'à l'obtention d'un taux d'humidité résiduelle inférieur à 1%. La masse de chaque formulation a été de 2,5 kg. Des tests mécaniques et des analyses thermiques ont été réalisés sur les différents échantillons. Les protocoles de tests sont présentés en Partie Expérimentale.

* * *

Afin d'identifier le rôle de l'acide gallique, des tests mécaniques en flexion trois points et de résistance à l'impact ont été réalisés. Une observation microscopique de l'interface fibre/matrice ainsi que des analyses thermiques ont également été effectuées.

III.2.3. Résultats et discussion

III.2.3.1. Paramètres rhéologiques

Les mesures rhéologiques ont été particulièrement difficiles à réaliser à cause de la viscosité élevée du matériau fondu ainsi que par le surchauffement induit par le cisaillement de la matière au sein de l'extrudeuse. Ainsi, afin d'éviter toute dégradation irréversible (blocage de l'extrudeuse), certaines mesures n'ont pas été menées jusqu'à leur terme. Dans ces cas précis, compte tenu du peu de points obtenus, une seconde mesure a été réalisée sur la même

formulation afin de rendre compte de la validité des résultats obtenus (échantillons n°47, 48 et 49).

D'après la Figure III.14, on remarque que l'ajout d'acide gallique :

- diminue la viscosité de la matrice polymère (comparaison des échantillons n°45 et n°46),
- augmente la viscosité des formulations composites renforcées par les fibres d' α -cellulose (comparaison des échantillons n°47 et n°48). L'ajout supplémentaire de TiO_2 augmente encore plus la viscosité (échantillon n°49),
- n'influence pas celle des composites renforcés par les fibres de bois (comparaison des échantillons n°50 et n°51).

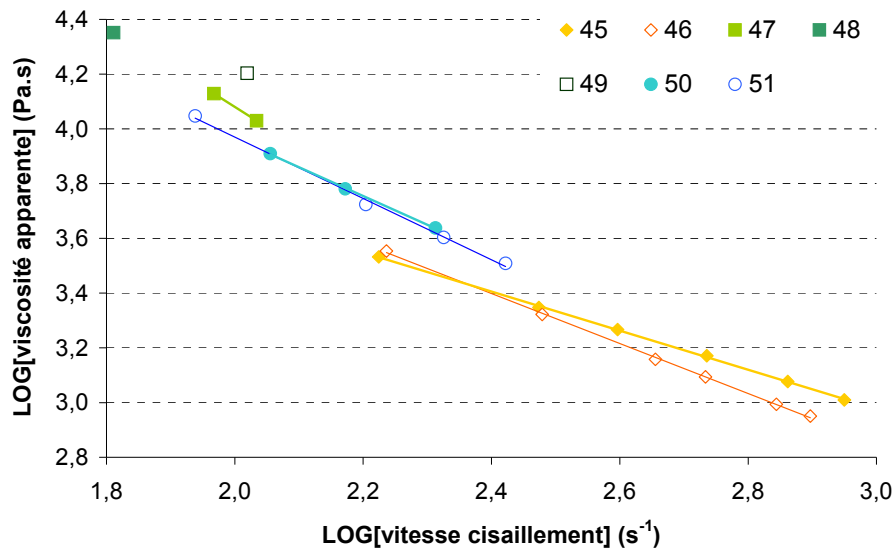


Figure III.14. Courbes de viscosité apparente des formulations du Tableau III.8 en fonction de la vitesse de cisaillement. Les courbes des échantillons n°47, 48 et 49 représentent la moyenne de deux mesures.

III.2.3.2. Résistance mécanique en flexion trois points

Les profils contrainte/déformation de l'essai le plus significatif pour chaque formulation (Figure III.15) montrent que la matrice 3 n'a pas cassé durant les tests qui ont donc été arrêtés à 10% de déformation environ. L'ajout d'acide gallique n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques de la matrice 3. Celles des composites sont, comme ce qui a été présenté dans les études antérieures, nettement modifiées par rapport à celles de la matrice 3 : le module est plus élevé, la contrainte est au moins équivalente à celle de la matrice et la déformation à la rupture est fortement diminuée.

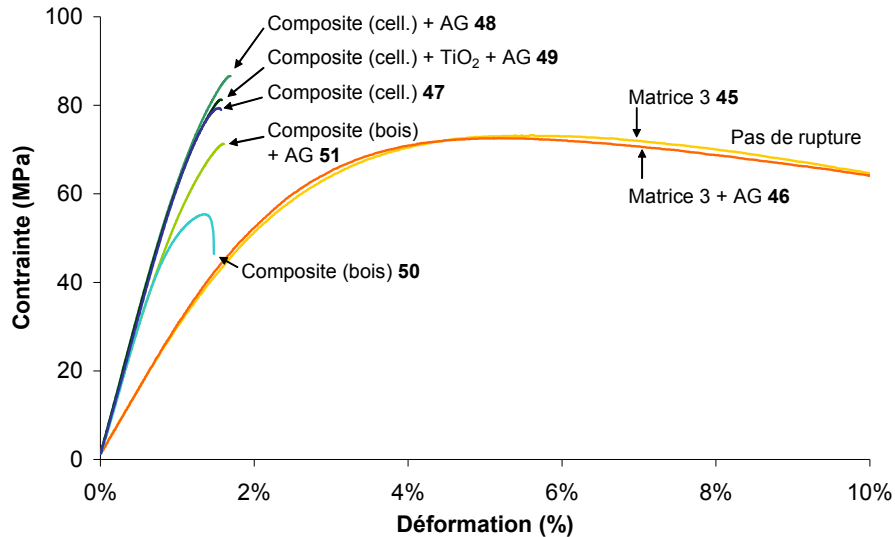


Figure III.15. Profils contrainte/déformation en flexion trois points des formulations du Tableau III.2. Chaque courbe est la plus significative des six tests effectués pour chaque formulation. AG = Acide Gallique.

La Figure III.16 rassemble les résultats des essais de flexion trois points. La déformation à la rupture n'est pas présentée mais, comme l'illustre la Figure III.15, la matrice n'a pas cassée et la déformation à la rupture des composite est similaire (entre 1,4 et 1,7%). On constate que l'ajout de fibres d' α -cellulose double le module élastique (échantillon n°47) du matériau non renforcé alors que la contrainte maximale est inchangée. L'ajout supplémentaire d'acide gallique (échantillon n°48) permet d'augmenter encore le module élastique (+10%) et la contrainte maximale (+14%). La présence de TiO_2 (échantillon n°49) diminue ces deux paramètres tout en maintenant cependant les propriétés mécaniques plus élevées que celles du composite sans acide gallique (échantillon n°47).

En ce qui concerne les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres de bois, on remarque que la présence de 40% de fibres double le module élastique (par rapport à la matrice seule) mais diminue la contrainte maximale (échantillon n°50). Avec l'acide gallique (échantillon n°51), cette contrainte maximale atteint un niveau comparable à celui des composites renforcés par les fibres de cellulose (+43%) et le module élastique augmente également : +7%.

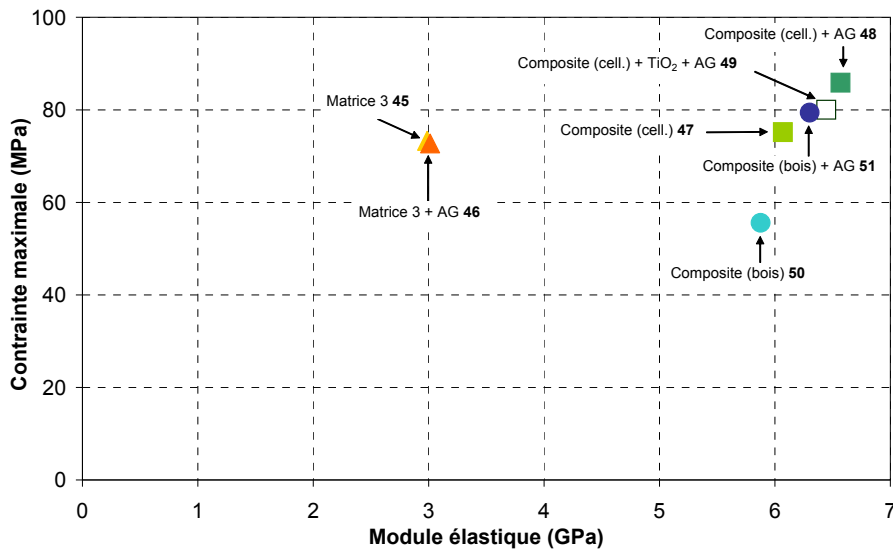


Figure III.16. Evolution de la contrainte maximale en fonction du module élastique pour les différentes formulations testées en flexion trois points. AG = Acide Gallique.

Ces derniers résultats confirment les tendances enregistrées pour des formulations identiques mais pour des méthodes d'élaboration différentes (Tableau III.9). L'évolution des propriétés est en effet similaire même si l'échelle des variations est, elle, différente :

- le module élastique augmente de 58% ou de 97% avec l'ajout de 40% de fibres,
- ce dernier augmente encore de 22% ou de 8% avec l'ajout d'acide gallique,
- la contrainte diminue de 39% ou de 24% avec l'ajout de 40% de fibres,
- elle augmente de nouveau avec l'acide gallique pour atteindre ou dépasser légèrement la valeur de la matrice.

Paragraphe	N° échantillon	Description	Module élastique (GPa)	Contrainte maximale (MPa)
III.1 (extrusion semi-industrielle, taux d'humidité des fibres = [4-6%])	35	Matrice	2,6 ± 0,1	70,4 ± 2,2
	37	Composite	4,1 ± 0,2	43,1 ± 2,6
	44	Composite + AG	5,0 ± 0,5	70,5 ± 3,7
III.2 (injection laboratoire, taux d'humidité des fibres < 1%)	45	Matrice	3,0 ± 0,0	73,3 ± 0,6
	50	Composite	5,9 ± 0,2	55,6 ± 0,9
	51	Composite + AG	6,3 ± 0,1	79,4 ± 2,8

Tableau III.9. Comparaison des propriétés mécaniques en flexion trois points des essais présentés aux paragraphes III.1 et III.2. AG = Acide gallique.

L'augmentation du module élastique suite à l'ajout de 40% de fibres de bois est supérieure si la mise en forme des échantillons est l'injection (comparaison des échantillons n°37 et 50). Les pressions mises en jeu sont nettement supérieures que celles exercées lors de l'extrusion ce qui permet d'obtenir des échantillons plus denses et de favoriser l'ancrage mécanique des

fibres avec la matrice. Cette explication est d'ailleurs parfaitement illustrée par l'augmentation supplémentaire enregistrée après l'ajout d'acide gallique : elle est dans ce cas supérieure pour le procédé utilisant l'extrusion. Pour les échantillons injectés, l'efficacité de l'acide gallique est partiellement masquée par l'adhésion mécanique déjà obtenue sans agent de liaison.

On peut commenter de la même manière la chute de la contrainte maximale suite à l'ajout de fibres : elle est plus modérée dans le cas du procédé incluant l'injection que dans celui utilisant l'extrusion. Les fortes pressions utilisées à l'injection favorisent l'ancrage mécanique des fibres et de la matrice. Par contre, pour les deux méthodes de préparation, on retrouve des valeurs de contrainte maximale équivalentes voire légèrement supérieures à celle de la matrice non chargée après l'ajout d'acide gallique. Comme précédemment, l'efficacité de l'acide gallique est plus modérée dans le cas des matériaux injectés.

III.2.3.3. Résistance au choc Charpy

D'après la Figure III.17, la résilience des composites est identique, sauf pour l'échantillon n°49 qui présente une résilience plus faible suite à l'ajout de TiO₂. Celle de la matrice, en revanche est très différente : l'ajout d'acide gallique augmente fortement sa résilience. En effet, pour l'échantillon n°46 (matrice 3 + acide gallique), sur quatre échantillons testés, trois n'ont pas cassé. En conséquence, la valeur présentée peut être estimée comme une valeur minimale.

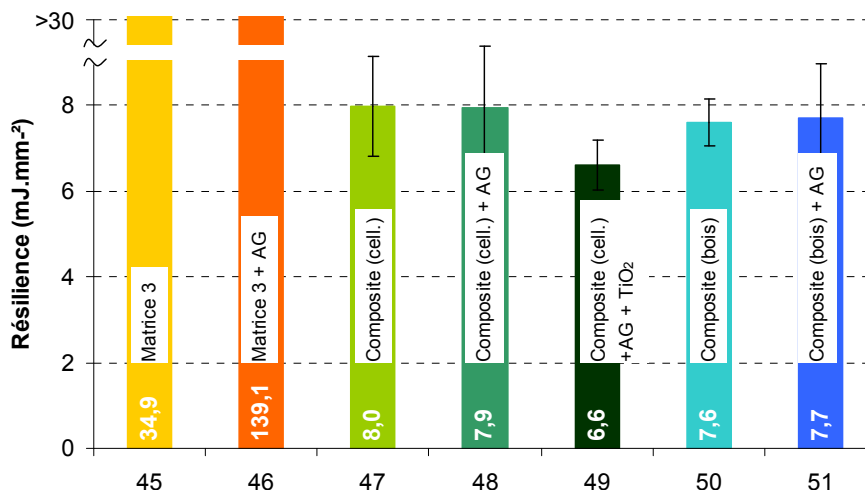


Figure III.17. Résilience en choc Charpy sans entaille des formulations du Tableau III.8.
Cell. = Cellulose ; AG = Acide Gallique.

III.2.3.4. Evaluation qualitative de l'adhésion à l'interface fibre/matrice

L'observation du faciès de rupture des éprouvettes ayant cassé lors du test de résistance mécanique permet d'obtenir des informations quant à la qualité de l'adhésion à l'interface fibre/matrice. On remarque que dans le cas du composite renforcé par les fibres d' α -cellulose, cette adhésion est mauvaise, en présence ou non d'acide gallique (Figure III.18). Ceci se traduit par la présence de fibres déchaussées que l'on reconnaît facilement à fort grossissement. On note également que la matrice ne mouille pas la fibre : un espace est présent entre les deux.

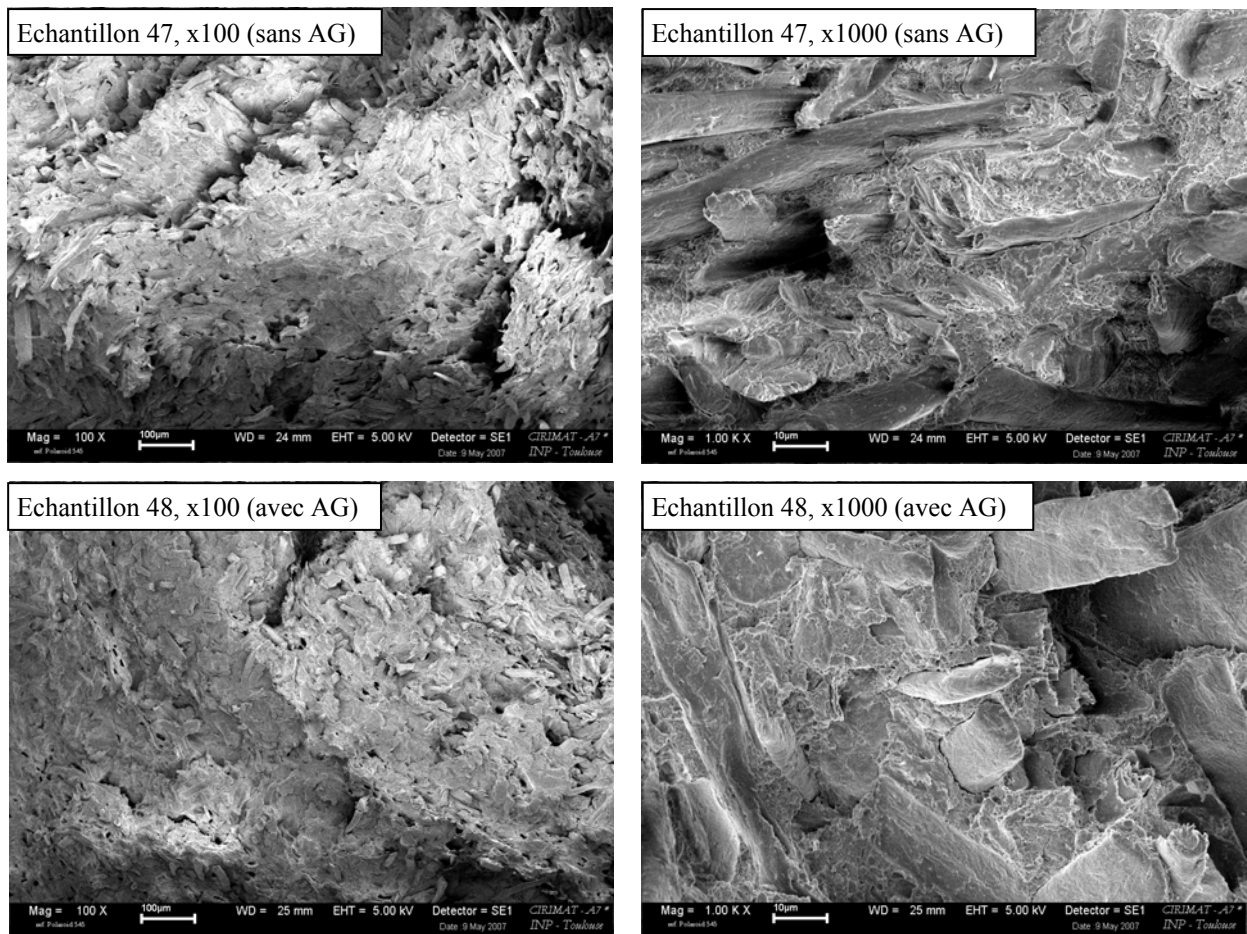


Figure III.18. Micrographies (microscopie électronique à balayage) des faciès de rupture en choc Charpy sans entaille des éprouvettes des composites renforcés par les fibres d' α -cellulose, sans et avec acide gallique (échantillons n°47 et 48 respectivement). AG = Acide Gallique.

En ce qui concerne le composite renforcé par les fibres de bois (Figure III.19), les micrographies présentent, d'une part, des fibres déchaussées (sans acide gallique, échantillon n°50) et d'autre part des fibres ayant rompu lors de la sollicitation mécanique (avec acide gallique, échantillon n°51). Comme mentionné précédemment, un déchaussement des fibres

traduit une mauvaise adhésion à l'interface fibre/matrice, même si l'on note par ailleurs qu'il n'y a pas d'espace entre les fibres et la matrice (échantillon n°50, fort grossissement). En revanche, la cassure des fibres traduit un bon transfert de charge de la matrice vers les fibres. On remarque par ailleurs que l'adhésion entre les fibres et la matrice est excellente : la matrice mouille parfaitement la fibre de bois (échantillon n°51, micrographie à fort grossissement).

L'ajout d'acide gallique favorise donc l'adhésion à l'interface entre les fibres et la matrice mais **uniquement** dans le cas des composites renforcés par des fibres de bois. Les composés autres que la cellulose présents dans le bois : lignine et hémicelluloses, jouent donc un rôle prépondérant dans l'action de l'acide gallique.

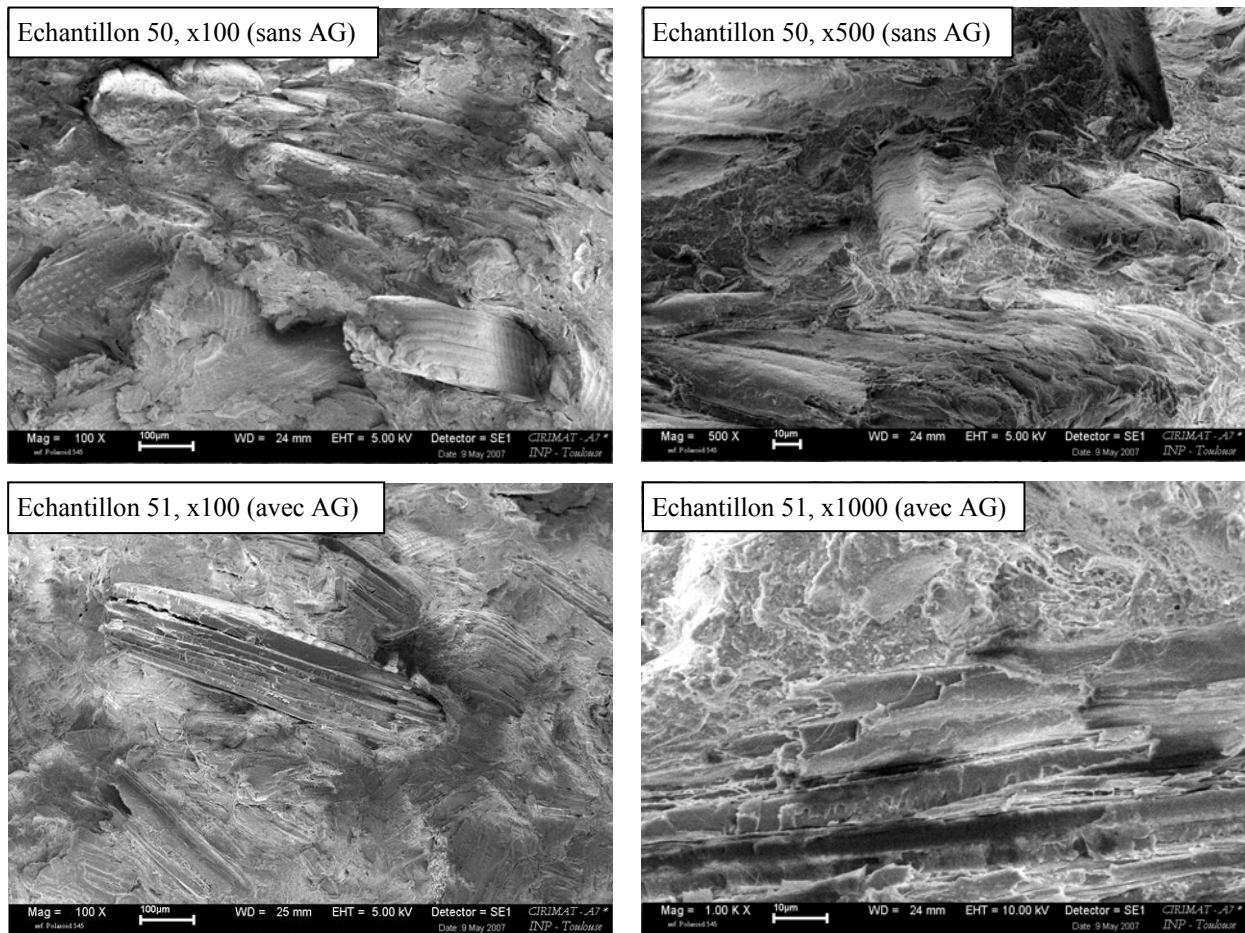


Figure III.19. Micrographies (microscopie électronique à balayage) des faciès de rupture en choc Charpy sans entaille des éprouvettes des composites renforcés par les fibres de bois, sans et avec acide gallique (échantillons n°50 et 51 respectivement). AG = Acide Gallique.

III.2.3.5. Propriétés thermiques

D'après le Tableau III.10, on remarque que l'ajout d'acide gallique n'influence pas la température de transition vitreuse de la matrice polymère non chargée (comparaison des échantillons n°45 et 46) et peu celle des composites renforcés par les fibres d' α -cellulose. En revanche, avec les fibres de bois, une baisse significative de 2,6°C de cette température est observée.

En ce qui concerne la température de début de dégradation thermique, l'ajout d'acide gallique stabilise la matrice polymère vis-à-vis de ce type de dégradation (échantillons n°45 et 46). L'ajout de fibres végétales, de bois ou de cellulose, diminue la température de dégradation thermique du matériau et l'ajout d'acide gallique n'influence pas cette température.

N° échantillon	Description	T _g (°C)	T _{deg} (°C)
45	Matrice 3	82,9	267,9
46	Matrice 3 + acide gallique	82,7	274,5
47	Composite (cellulose)	83,5	251,9
48	Composite (cellulose) + acide gallique	82,2	250,5
49	Composite (cellulose) + acide gallique + TiO ₂	82,2	253,8
50	Composite (bois)	83,2	256,6
51	Composite (bois) + acide gallique	80,6	256,6

Tableau III.10. Température de transition vitreuse du PVC (mesurée en DSC sous flux d'azote à 10°C.min⁻¹) et température de dégradation des matériaux (mesurée en ATG sous flux d'air). Les températures sont celles de début de transition thermique (*onset temperature*) (incertitude = $\pm 0,2^\circ\text{C}$).

* * *

A l'issue de ces résultats, nous confirmons l'efficacité de l'acide gallique sur les propriétés mécaniques de matériaux composites renforcés par des fibres de bois. Des analyses complémentaires sont cependant nécessaires pour comprendre son mécanisme d'action.

III.2.4. Etude du mécanisme d'action de l'acide gallique

L'efficacité de l'acide gallique est plus marquée en présence de fibres de bois que de cellulose. Son mécanisme d'action n'est pas complètement élucidé :

- on observe une diminution de la température de transition vitreuse du matériau : est-ce dû à un effet plastifiant de cette molécule ou de ses produits de réaction avec un composant présent dans les formulations ou bien à une dégradation du PVC induisant une diminution de la masse molaire ?

- par ailleurs, ce composé augmente la stabilité thermique de la matrice non chargée, sans doute grâce à ses propriétés anti-oxydantes, mais ce n'est pas le cas avec les composites. L'acide gallique réagirait-il alors avec le renfort, ce qui expliquerait l'absence d'influence sur la stabilité thermique des composites ?

Afin de répondre à toutes ces questions, des analyses complémentaires ont été mises en œuvre afin de mieux cerner le mécanisme d'action de l'acide gallique au sein de la matrice polymère non chargée et au sein des composites.

III.2.4.1. Mesure de la masse molaire en masse du PVC

La température de transition vitreuse du matériau diminuant après l'ajout d'acide gallique pour le composite chargé en fibres de bois, on peut penser que l'acide gallique favorise la diminution de la masse molaire du PVC. Une analyse de cette dernière, après dissolution dans le THF, en chromatographie par exclusion stérique devrait nous permettre de vérifier cette hypothèse.

D'après le Tableau III.11, la masse molaire du PVC est plus élevée en présence de fibres végétales ce qui peut être liée à la dégradation plus importante subie lors du processus de mise en forme en présence des fibres. La formation de polyènes pourrait initier des réticulations entre chaînes, à l'origine d'une augmentation de la masse molaire[21-25].

N° échantillon	Description	M _w (Da, eq. PS)	I _p
45	Matrice 3	128 113 ± 265	2,41 ± 0,40
46	Matrice 3 + acide gallique	126 227 ± 412	1,93 ± 0,04
47	Composite (cellulose)	131 227 ± 1 793	2,01 ± 0,09
48	Composite (cellulose) + acide gallique	128 875 ± 1 345	2,07 ± 0,26
49	Composite (cellulose) + acide gallique + TiO ₂	131 607 ± 1 741	2,03 ± 0,10
50	Composite (bois)	131 788 ± 2 779	1,92 ± 0,04
51	Composite (bois) + acide gallique	130 243 ± 418	2,00 ± 0,08

Tableau III.11. Masse molaire en poids et indice de polydispersité du PVC au sein des formulations (exprimés en équivalent PS). Ces valeurs sont des valeurs moyennes de trois mesures d'un même échantillon.

Cependant, l'ajout d'acide gallique n'a pas d'impact significatif sur cette masse molaire mais diminue l'indice de polydispersité en l'absence de fibres (échantillon n°46).

Ces résultats montrent que la baisse de la température de transition vitreuse du PVC qui a été mesurée en DSC n'est pas due à une quelconque dégradation de la chaîne macromoléculaire suite à l'ajout d'acide gallique.

Examinons maintenant si des analyses en spectroscopie infrarouge et ultraviolet peuvent nous aider dans la compréhension de ce phénomène.

III.2.4.2. Mesures spectroscopiques

Une première analyse en spectroscopie infrarouge a été effectuée sur des échantillons de 50 μm d'épaisseur découpés dans la section de l'éprouvette injectée. L'analyse a été réalisée en réflexion totale atténuée sur trois lamelles différentes pour chaque formulation.

D'après la Figure III.20, aucune différence qualitative n'est observée entre les échantillons avec et sans acide gallique. Pour les matrices polymères (échantillons n°45 et n°46), on identifie les pics caractéristiques du PVC (1425, 1335 et 1248 cm^{-1}). On note également la présence de produits d'oxydation (1736 cm^{-1}), caractéristique du groupement carbonyle. La présence de fibres lignocellulosique est mise en évidence par le large pic centré à 1030-1040 cm^{-1} , caractéristique de la liaison C-O. Certains pics caractéristiques de la lignine et des hémicelluloses (1600, 1510 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} respectivement)[26-28] sont également présents.

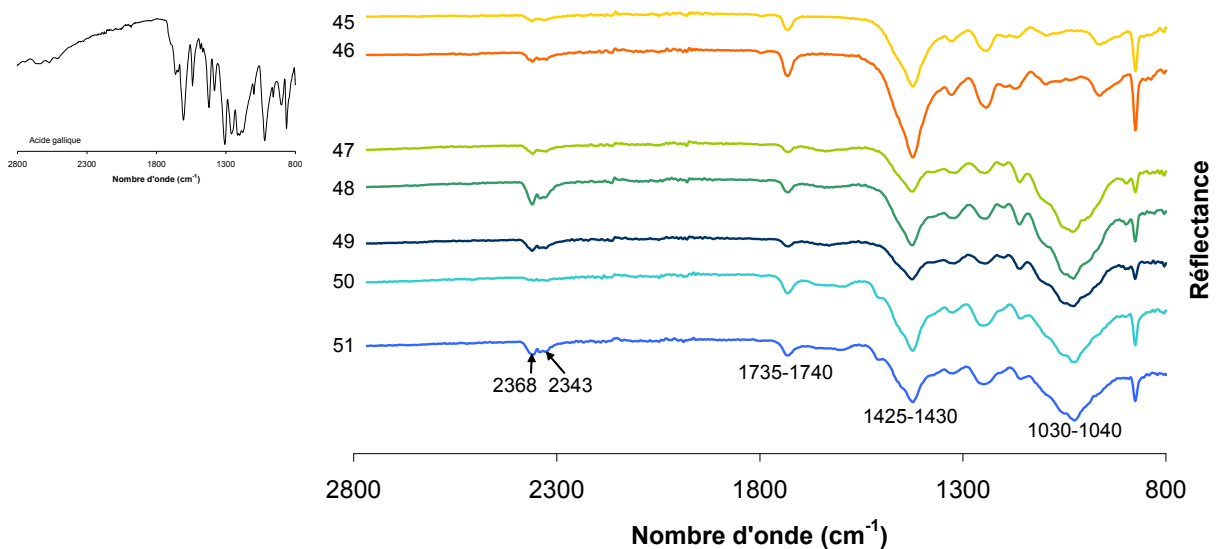


Figure III.20. Spectres en spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée des formulations. Le spectre de l'acide gallique réalisé dans les mêmes conditions est donné en haut à gauche.

Aucun pic relatif à la fonction acide de l'acide gallique n'est observé (vers 1700 cm^{-1}) après l'ajout de ce dernier. L'analyse infrarouge de l'acide gallique seul fait apparaître un déplacement de la bande acide vers 1600 cm^{-1} , signe d'une hydratation de la molécule et disparition du groupement $-\text{COOH}$ transformé en groupement $-\text{COO}^-$. Aucun pic correspondant aux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ sur la chaîne PVC n'est non plus observé.

De plus, il est difficile d'observer la présence de signaux relatifs à une quelconque liaison covalente entre l'acide gallique et les fibres (liaisons éthers ou ester) car le signal est déjà présent dans les composites : à $1735-1740\text{ cm}^{-1}$ et à $1030-1040\text{ cm}^{-1}$ respectivement.

Cependant, d'après la Figure III.21, on note une légère augmentation de l'indice carbonyle[†] (concentration plus élevée de C=O) suite à l'ajout d'acide gallique notamment avec la matrice polymère non chargée (échantillon n°46) et avec le composite renforcé par les fibres de bois (échantillon n°51). Cette augmentation pourrait être uniquement due à l'ajout d'acide gallique et non à une quelconque oxydation du matériau. Par contre, l'indice éther[‡] ne fait apparaître aucune évolution significative susceptible d'indiquer la formation de liaisons covalentes entre l'acide gallique et les fibres (Figure III.21).

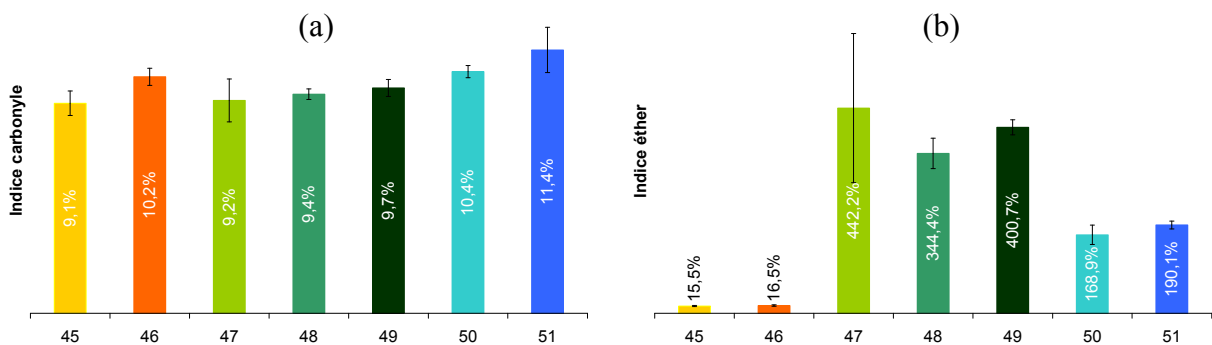


Figure III.21. Valeurs de l'indice carbonyle (a) et de l'indice éther (b) mesurées en spectroscopie infrarouge pour les différents échantillons.

Enfin, une intensification des pics centrés à 2368 et 2345 cm^{-1} pouvant correspondre à la formation in situ de CO_2 dans le matériau est observée suite à l'ajout de l'acide gallique. Il est difficile d'établir avec certitude une corrélation quelconque, cependant l'apparition de ce pic pourrait être liée à une décarboxylation partielle de ce polyphénol.

Une seconde analyse en spectroscopie ultraviolet a été réalisée afin de mettre en évidence l'effet de l'acide gallique sur la longueur des chaînes polyènes du PVC, premier signe de dégradation dû à la déshydrochloruration[21-25]. Les spectres d'absorption UV des solutions de matériau dissous dans le THF (concentration en polymère = 1%) présentent plusieurs maxima (Figure III.22). Selon des précédentes études [21, 29-32], chaque pic correspond à

[†] Rapport entre les aires des pics à 1735 et 1435 cm^{-1} correspondant respectivement à la liaison C=O et à la liaison C-H caractéristique de la chaîne du PVC.

[‡] Rapport entre les aires des pics à 1030 et 1435 cm^{-1} correspondant respectivement à la liaison C-O et à la liaison C-H caractéristique de la chaîne du PVC.

une longueur spécifique (exprimée en nombre d'insaturations) de la séquence polyène qu'il est possible de calculer (cf. Partie Expérimentale). L'apparition d'une nouvelle insaturation au sein d'une séquence polyène a un effet bathochrome : le maximum d'absorption est déplacé d'environ 30 nm, vers des longueurs d'onde plus élevées.

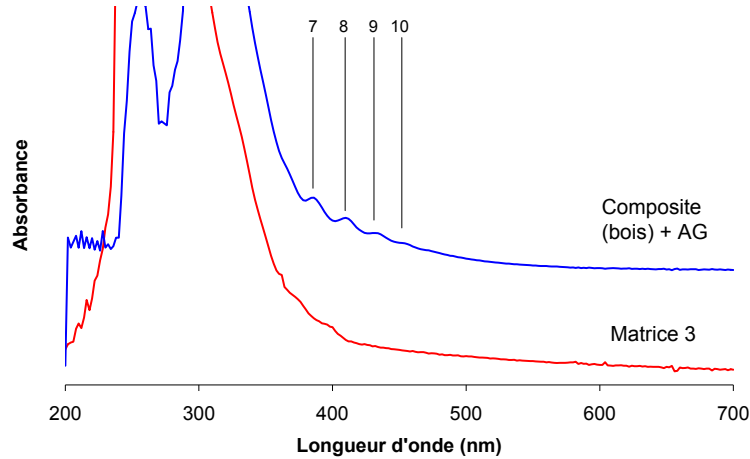


Figure III.22. Spectres ultraviolet des solutions de THF avec la matrice 3 ou le composite renforcé par 40% de fibres de bois + acide gallique (concentration en matrice = 1%). Les chiffres indiqués au-dessus des spectres correspondent à la longueur des chaînes polyènes présentes (exprimée en nombre d'insaturations).

D'après le Tableau III.12, on remarque que l'ajout d'acide gallique ne provoque pas de dégradation supplémentaire de la matrice non chargée (échantillons n°45 et n°46). En revanche, l'ajout de fibres de cellulose ainsi que celles de bois dégrade la chaîne PVC (augmentation du nombre d'insaturations par séquence polyènes). Rappelons que la masse molaire du PVC augmente suite à l'incorporation des fibres (Tableau III.11, page 146). Nous avons émis l'hypothèse que cela était lié à une réticulation entre les chaînes de PVC dégradées. L'ajout d'acide gallique ne permet pas de limiter cette dégradation, il l'accroît au contraire : la longueur des chaînes polyènes augmente d'une insaturation ce qui est significatif (Tableau III.12).

N° essai	Longueur des chaînes polyènes (nombre d'insaturations)
45	7
46	7
47	8
48	9
49	8
50	9
51	10

Tableau III.12. Longueurs des chaînes polyènes du PVC dégradé mesurées en spectroscopie UV (solutions de THF contenant 1% de matrice polymère dissoute)[21, 29-32].

Quoi qu'il en soit, la dégradation du PVC n'est pas liée à une dégradation mécanique au sein du processus de mise en forme car la viscosité de la matière fondue n'augmente, à la suite de l'ajout d'acide gallique, que dans le cas des composites renforcés par les fibres de cellulose. De plus, l'ajout supplémentaire de TiO_2 augmente encore la viscosité, ce qui ne se traduit pas par une dégradation supplémentaire. La dégradation de la chaîne PVC est donc d'origine chimique.

* * *

Au vu des résultats précédents, nous pouvons penser que :

- pour la matrice polymère non chargée, l'acide ne réagit pas avec la chaîne PVC. Au contraire, la matrice est plus stable thermiquement en présence d'acide gallique. Celui-ci réagirait plutôt sur les radicaux libres et les peroxydes formés en début de dégradation thermique du PVC ce qui les désactiverait et limiterait la dégradation du polymère.
- en ce qui concerne les composites, l'acide gallique interférerait avec les constituants des fibres :
 - o avec la cellulose, pour former des liaisons éther ou hydrogène mais en concentration trop faible pour être détectées par des analyses spectroscopiques,
 - o avec la lignine qu'il dissoudrait (comme cela a été montré avec la vanilline[33, 34]) ce qui expliquerait la diminution de la température de transition vitreuse lors de l'ajout d'acide gallique dans le composite renforcé par les fibres de bois.

* * *

Par ailleurs, l'acide gallique étant présent dans certaines essences de bois, en particulier l'eucalyptus, il nous est paru essentiel de revenir sur l'interprétation des résultats pour les composites renforcés par les fibres de curupixa et d'eucalyptus. En effet, rappelons que ces

derniers présentent des caractéristiques mécaniques supérieures à celles des composites renforcés par les fibres de curupixa, quels que soient la granulométrie et le taux de renfort utilisés. L'hypothèse émise pour expliquer ces résultats était l'aspect de surface plus fibreux du renfort d'eucalyptus qui favorise l'ancrage mécanique des fibres au sein de la matrice.

Compte tenu des résultats précédents, il se peut que l'acide gallique soit également à l'origine de ces meilleurs résultats observés avec l'eucalyptus. C'est ce que nous avons tenté d'expliquer par la suite.

III.2.5. Rôle de l'acide gallique au sein des composites à base de feuillus

D'après le Tableau III.13, on remarque que les températures de transitions thermiques sont similaires. Le composite chargé avec les fibres d'eucalyptus (échantillon n°31) présente une température de dégradation thermique légèrement supérieure à celle du composite chargé par les fibres de curupixa (échantillon n°24). La température de transition vitreuse, qui est normalement affectée par l'acide gallique (Tableau III.10, page 145) demeure, ici, inchangée.

N° essai	Description	T _g (PVC) (°C)	T _{deg} (°C)
24	Composite chargé à 40% par des fibres de curupixa de granulométrie 250-500 µm	83,7	256,6
31	Composite chargé à 40% par des fibres d'eucalyptus de granulométrie 250-500 µm	83,8	259,0

Tableau III.13. Température de transition vitreuse (mesurée en DSC sous flux d'azote à 10°C.min⁻¹) et température de dégradation thermique (mesurée en ATG sous flux d'air, température de début de dégradation) de deux échantillons composites chargés en fibres de curupixa ou d'eucalyptus. Incertitude de mesure (T_g) = ± 0,1°C ; incertitude de mesure (T_{deg}) = ± 0,2°C.

Un dosage des polyphénols totaux, extractibles à l'eau, dont l'acide gallique, a été réalisé après extraction à l'eau bouillante d'une heure sur deux échantillons de fibres de granulométrie 250-500 µm d'après la méthode de Folin Ciocalteu[35]. Le Tableau III.14 présente d'une part la concentration en extractibles à l'eau de chacune des essences et d'autre part la concentration en polyphénols totaux, extractibles à l'eau (en équivalent acide gallique) pour chacune d'entre elles.

Essence	Concentration en extractibles à l'eau (%)	Concentration en polyphénols totaux extractibles à l'eau (% eq. acide gallique)
Curupixa	4,9 ± 0,6%	0,29 ± 0,03%
Eucalyptus	2,7 ± 0,4%	0,88 ± 0,08%

Tableau III.14. Concentration en extractibles à l'eau et en polyphénols totaux extractibles à l'eau de chacune des essences. La concentration en polyphénols totaux a été mesurée selon la méthode de Folin Ciocalteu[35].

On remarque que même si la concentration en extractibles à l'eau est nettement supérieure pour le curupixa que pour l'eucalyptus, la concentration en polyphénols totaux, dont l'acide gallique, est en revanche trois fois supérieure pour l'eucalyptus. Cette forte différence pourrait expliquer les meilleures propriétés mécaniques des composites renforcés par les fibres d'eucalyptus même si aucun signe macroscopique (diminution de la température de transition vitreuse du matériau) n'a permis de mettre en évidence la présence d'acide gallique dans les composites renforcés par l'eucalyptus.

III.3. Conclusion

Ainsi, la durabilité des composites PVC/bois vis-à-vis des conditions extérieures peut être nettement améliorée par l'incorporation de certains additifs supplémentaires dans la formulation du matériau.

En ce qui concerne, l'aspect de surface, le noir de carbone est un excellent écran qui permet d'obtenir une variation de couleur avant et après vieillissement inférieure à 2%. Toutefois, il donne une couleur noire au matériau qui n'est pas souhaité pour les produits extérieurs. Il peut être remplacé par le dioxyde de titane qui ralentit la dégradation mais ne la stoppe pas : $\Delta E = 9,6\%$. La variation de couleur après vieillissement est certes de moitié inférieure à celle du matériau non protégé mais quand même trois fois supérieure à celle du matériau stabilisé par le noir de carbone.

L'ajout d'acide gallique à hauteur de 1,3% dans la formulation du matériau a permis d'augmenter très nettement les propriétés mécaniques du composite avant vieillissement climatique accéléré et de les maintenir bonnes par rapport à celles de la matrice polymère. Après 1500 h de vieillissement, la valeur du module élastique est de 4,2 GPa contre 2,6 GPa pour la matrice et de 60,9 MPa contre 69,3 MPa pour la contrainte maximale. Une formulation possédant déjà des propriétés mécaniques optimales avant vieillissement sera moins enclin à absorber de l'eau, principal facteur de dégradation mécanique, grâce à une bonne adhésion fibre/matrice et donc à maintenir stables ces propriétés au cours du vieillissement.

Une étude plus précise sur la compréhension du mécanisme d'action de ce polyphénol a montré qu'il est plus efficace sur les composites renforcés par les fibres de résineux que de cellulose. L'addition de 40% de fibres de résineux dans la matrice PVC double le module élastique mais la contrainte maximale chute de 25% à cause d'une mauvaise adhésion à

l'interface fibre/matrice. L'ajout d'acide gallique permet d'augmenter encore de 10% environ la valeur du module élastique pour atteindre 6,3 GPa, et de plus de 40% celle de la contrainte maximale pour atteindre une valeur légèrement plus élevée que celle du matériau non chargé soit 79,4 MPa. L'amélioration de la qualité de l'adhésion fibre/matrice suite à l'ajout d'acide gallique explique ces résultats. Ainsi, il demeure l'agent de liaison le plus efficace qui n'ait encore jamais été trouvé pour les composites PVC/bois. D'après le Tableau III.15 on remarque que, même si la concentration d'acide gallique n'a pas été optimisée, les résultats obtenus sont déjà très prometteurs.

Réf.	Traitement	PVC non chargé		Composite sans traitement		Composite traité	
		Module élastique (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Module élastique (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Module élastique (GPa)	Contrainte maximale (MPa)
Augier	Acide gallique	3,0	73,3	5,9	55,6	6,3	79,4
Augier	Amino-silane	2,7	66	5,3	62	5,9	80
Shah[36]	Chitine	2,2	56	3,2	45	3,6	54
Jiang[37]	Solution de cuivre éthanolamine	3,1	89	4,7	63	5,0	72

Tableau III.15. Comparaison des propriétés mécaniques des composites développés dans cette étude avec celles des composites PVC/fibres de bois de composition similaire (40% de renfort) disponibles dans la littérature.

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la réactivité de l'acide gallique avec la lignine ou les hémicelluloses des fibres. Une étude complémentaire pourrait également consister à optimiser la concentration en acide gallique ou à étudier l'influence d'autres polyphénols sur les propriétés mécaniques des composites PVC/bois.

III.4. Références

1. Matuana L.M., Kamdem D.P. Accelerated ultraviolet weathering of PVC/wood-flour composites. *Polymer Engineering and Science* **42**(8):1657-1666 (2002).
2. Matuana L.M., Kamdem D.P., Zhang J. Photoaging and stabilization of rigid PVC/wood fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science* **80**(11):1943-1950 (2001).
3. Bledzki A.K., Gassan J., Theis S. Wood-filled thermoplastic composites. *Mechanics of Composite Materials (Translation of Mekhanika Kompozitnykh Materialov (Zinatne))* **34**(6):563-568 (1999).
4. Chetanachan W., Sookkho D., Sutthitavil W., Chantasatrasamy N., Sinsermuaksakul R. PVC wood: a new look in construction. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **7**(3):134-137 (2001).
5. Douglas P., Murphy W.R., McNally G., Billham M. The effect of weathering on wood-polymer composites. *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers* **61**(2):2029-2033 (2003).

6. Fabiyi J.S., McDonald A.G., Wolcott M.P., Englund K. *Understanding the chemistry of wood plastic composites weathering*. Progress in Wood and BioFibre Plastic Composites 2006 International Conference, Toronto, Canada, 01-02 May 2006 (2006).
7. Pilarski J.M., Matuana L.M. Durability of wood flour-plastic composites exposed to accelerated freeze-thaw cycling. Part I. Rigid PVC matrix. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **11**(1):1-8 (2005).
8. Dawson-Andoh B., Matuana L.M., Harrison J. Mold susceptibility of rigid PVC/wood flour composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **10**(4):179-186 (2004).
9. Kiguchi M., Kataoka Y., Matsui H. *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 (2005).
10. Stark N.M. *Improving the color stability of wood-plastic composites through fiber pre-treatment*. Progress in Wood and BioFibre Plastic Composites 2006 International Conference, Toronto, Canada, 01-02 May 2006 (2006).
11. Yang W., Widsten P., Li S., Gutowski W.S. *The mechanism of surface degradation, and methods of protecting wood surface against UV radiation*. 6th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Germany, 05-06 April 2006 (2006).
12. Grymonprez W., Wallican L. *Colored polymer-wood composite materials, a process for making and structural members obtained thereof*. EP 1 623 809, 01 August 2005, (2006).
13. Stark N.M., Matuana L.M. Influence of photostabilizers on wood flour-HDPE composites exposed to xenon-arc radiation with and without water spray. *Polymer Degradation and Stability* **91**(12):3048-3056 (2006).
14. Stark N.M., Matuana L.M. Surface chemistry and mechanical property changes of wood-flour/high-density-polyethylene composites after accelerated weathering. *Journal of Applied Polymer Science* **94**(6):2263-2273 (2004).
15. Anton-Prinet C., Dubois J., Mur G., Gay M., Audouin L., Verdu J. Photoaging of rigid PVC-II. Degradation thickness profiles. *Polymer Degradation and Stability* **60**(2-3):275-281 (1998).
16. Anton-Prinet C., Mur G., Gay M., Audouin L., Verdu J. Photoaging of rigid PVC-III. Influence of exposure conditions on the thickness distribution of photoproducts. *Polymer Degradation and Stability* **60**(2-3):283-289 (1998).
17. Audouin L., Anton-Prinet C., Verdu J., Mur G., Gay M. Thickness distribution of degradation products during photochemical aging of rigid PVC. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **261-262**:25-34 (1998).
18. Sombatsompop N., Chaochanchaikul K. Effect of moisture content on mechanical properties, thermal and structural stability and extrudate texture of poly(vinyl chloride)/wood sawdust composites. *Polymer International* **53**(9):1210-1218 (2004).
19. Sarni-Manchado P., Cheynier V. *Les polyphénols en agroalimentaire*. Tec&Doc Lavoisier ed.; 398 p.(2006).
20. Ritzer E., Sundermann R. Hydroxycarboxylic acids, aromatic. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.; p 9 (2000).
21. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). I. Kinetics of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability* **45**(3):301-13 (1994).
22. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). II. Simulation of the poly(vinyl chloride) degradation processes initiated in the polymer backbone. *Polymer Degradation and Stability* **45**(3):315-24 (1994).

23. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). III. Correlation of activation enthalpies and entropies for dehydrochlorination of chloroalkanes, chloroalkenes and poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability* **45**(3):325-8 (1994).
24. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). IV. Molecular orbital calculations of activation enthalpies for dehydrochlorination of chloroalkanes and chloroalkenes. *Polymer Degradation and Stability* **47**(1):9-32 (1995).
25. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). V. Reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation. *Polymer Degradation and Stability* **47**(1):33-57 (1995).
26. Anderson E.L., Pawlak Z., Owen N.L., Feist W.C. Infrared studies of wood weathering. Part II: hardwoods. *Applied Spectroscopy* **45**(4):648-652 (1991).
27. Colom X., Carrillo F., Nogues F., Garriga P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* **80**(3):543-549 (2003).
28. Cui W., Kamdem D.P., Rypstra T. Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy (drift) and color changes of artificial weathered wood. *Wood and Fiber Science* **36**(3):291-301 (2004).
29. Anders H., Zimmermann H., Behnisch J. Application of UV/VIS-spectroscopy to kinetic investigation on thermal degradation of PVC. *Teubner-Texte zur Physik* **9**(Prog. Polym. Spectrosc.):137-141 (1986).
30. Braun D., Sonderhof D. Assignment of UV-absorption maxima of degraded PVC. *Polymer Bulletin (Berlin, Germany)* **14**(1):39-43 (1985).
31. Daniels V.D., Rees N.H. Analysis of the ultraviolet/visible spectrum of degraded poly(vinyl chloride) to determine polyene concentrations. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **12**(9):2115-22 (1974).
32. Li D., Zhou D., Zhao D. Mechanism and kinetics of thermo-dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability* **22**(1):31-41 (1988).
33. Bouajila J., Dole P., Joly C., Limare A. Some laws of a lignin plasticization. *Journal of Applied Polymer Science* **102**(2):1445-1451 (2006).
34. Bouajila J., Limare A., Joly C., Dole P. Lignin plasticization to improve binderless fiberboard mechanical properties. *Polymer Engineering and Science* **45**(6):809-816 (2005).
35. Montreau F.R. Sur le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins par la méthode Folin-Ciocalteu. *Connaissance de la vigne et du vin* **6**:397-404 (1972).
36. Shah B.L., Matuana L.M., Heiden P.A. Novel coupling agents for PVC/wood-flour composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **11**(4):160-165 (2005).
37. Jiang H., Kamdem D.P. Effects of copper amine treatment on mechanical properties of PVC/wood-flour composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **10**(2):70-78 (2004).

IV

**ETUDE DE LA RECYCLABILITE DES
COMPOSITES PVC/BOIS**

IV. ETUDE DE LA RECYCLABILITE DES COMPOSITES PVC/BOIS.....	161
IV.1. INFLUENCE OF THE WOOD FIBRE FILLER ON THE INTERNAL RECYCLING OF POLY(VINYL CHLORIDE)- BASED COMPOSITES	162
IV.2. CONCLUSION	171
IV.3. REFERENCES	171

IV. ETUDE DE LA RECYCLABILITE DES COMPOSITES PVC/BOIS

Comme nous l'avons déjà mentionné au cours de ce manuscrit, l'incorporation de fibres végétales dans une matrice thermoplastique présente plusieurs avantages. Par contre, elle rend difficile voire impossible la valorisation matière du composite dans une filière classique existante. Il est donc légitime de s'interroger quant à la recyclabilité d'un tel matériau.

Rappelons que le mot recyclage est défini, de manière générale, comme étant le processus par lequel un déchet est soumis à des transformations en vue d'en tirer une matière première secondaire qui sera introduite dans le cycle de production d'un nouveau produit. Cette définition n'englobe que le recyclage matière (également compostage) et non l'incinération (valorisation énergétique) qui n'est pas considérée comme recyclage.

Le déchet peut être soit un matériau en fin de vie (post-consommation) soit un déchet de production tel que les chutes et les rebuts du procédé de fabrication (pré-consommation). Le recyclage des composites plastiques/fibres végétales ne concerne aujourd'hui que le recyclage interne dans le cycle de production : celui des rebuts. La raison est simple : les produits composites qui ont été mis sur le marché dans les dix dernières années sont encore dans leur phase d'utilisation. L'absence de filière de recyclage pour ces produits ne permet pas non plus, à l'heure actuelle, de les collecter si nécessaire. La plupart de ces produits se situe en Amérique du Nord et aucune recherche sur le recyclage post-consommation de ce type de matériau n'a encore été effectuée. Des considérations théoriques sur ce genre de recyclage ont seulement été émises[1].

La seule étude disponible sur ce sujet cherche à mimer ou modéliser les effets du recyclage post-consommation en faisant subir au matériau un vieillissement thermique et à l'eau. Ainsi, Maldas et coll. ont étudié les effets d'un **recyclage post-consommation** en examinant le comportement d'un composite PS/fibres de bois au cours de trois cycles d'extrusion[2].

Différents types de vieillissement ont été appliqués au composite :

- immersion dans l'eau bouillante pendant 24 h,
- immersion dans l'eau à température ambiante pendant deux semaines,
- stockage dans une étuve à 105°C pendant 5 jours,
- stockage dans une chambre thermostatique à -20°C pendant 2 heures.

Il apparaît que le traitement d'immersion dans l'eau fait chuter davantage les propriétés mécaniques des matériaux recyclés. Il est intéressant de noter également que sans traitement

particulier ou à la suite du traitement dans l'eau bouillante, les propriétés mécaniques diminuent au cours des deux premiers cycles puis augmentent lors du troisième. L'utilisation d'un agent de liaison (PMPPIC) a également été étudiée et les propriétés au cours des deux premiers cycles augmentent puis diminuent durant le troisième.

Quant au **recyclage interne** des composites thermoplastiques/fibres végétales, seuls Balatinecz et coll.[3] ont cherché à modéliser ce type de recyclage en étudiant l'influence de huit cycles de moulage par injection sur les propriétés mécaniques de composites PE ou PP renforcés par des fibres de bois. Les propriétés mécaniques des composites ne présentent pas de changement significatif au cours des cycles. Seule une légère diminution de la contrainte maximale et du module élastique en flexion est observée pour les composites à base de PE. Pour les composites à base de PP, une comparaison de plusieurs agents de liaison a permis de mettre en évidence que le MAPP est le plus efficace pour conserver les propriétés mécaniques.

A notre connaissance, aucune étude n'a été effectuée sur le recyclage des WPC à base de PVC. A l'échelle du laboratoire, nous avons ainsi réalisé plusieurs cycles de vieillissement thermo-mécanique. Afin de mener une étude comparative, des tests ont également été effectués sur du PVC rigide classique. L'originalité des résultats nous a conduit à les présenter sous forme d'article à la revue scientifique à comité de lecture *Polymer Degradation and Stability*. Sa consultation est d'ores et déjà disponible en ligne. Son texte est donné ci-après.

IV.1. Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites



Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites

Laurent Augier*, Gianluca Sperone, Carlos Vaca-Garcia, Marie-Elisabeth Borredon

Laboratory of Agro-Industrial Chemistry, UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse, France

Received 10 January 2007; received in revised form 20 March 2007; accepted 21 April 2007

Available online 3 May 2007

Abstract

The recycling of internal waste of poly(vinyl chloride) (PVC) and wood fibre-reinforced PVC composite was investigated and compared. Twenty extrusion-milling cycles were performed and the mechanical and thermal properties evaluated. This comparison provided evidence of the influence of the vegetable fibres on the thermo-mechanical degradation of the composite material. Up to five cycles, the composite properties remained stable. But after 10 cycles and especially at 20 cycles, the flexural strength increased, whereas the other mechanical properties remained almost constant. At the same time, a decrease of the degradation temperature revealed a deterioration of the molecular structure. The PVC properties remained constant, whereas a great increase in the impact strength was observed after 20 cycles without deterioration of the molecular structure. The different behaviours between the composite and the PVC were explained by the influence of the fibres, which accelerated the PVC degradation, characterized by dehydrochlorination followed by crosslinking reactions.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Wood polymer composite; Poly(vinyl chloride); Pine fibres; Thermo-mechanical degradation; Internal recycling

1. Introduction

Among wood plastic composites, the market for PVC-based wood polymer composites (WPC) will be the most active, with a growth perspective of 200% from 2002 to 2010 [1]. It is therefore important to improve our knowledge on these WPC and abundant studies have already contributed to their fabrication and properties.

The addition of vegetable fibres to PVC without coupling agent notably decreases the strain at break and the maximum tensile strength and generally increases the elastic modulus. This leads to a brittle composite material: the impact strength strongly decreases [2–4]. The optimized addition of coupling agents such as silanes or polymethylene polyphenyl isocyanate increases the maximum stress strength and the elastic modulus of the composite in comparison with the unfilled polymer [5–8]. The composite impact strength also increases with the

addition of impact modifiers and can reach values higher than neat PVC preserving the other mechanical properties [9]. In all cases, thermal properties are affected by the addition of vegetable fillers: the composite degradation temperature decreases as the filler amount increases [3,4]. Artificial accelerated weathering has shown that the photodegradation also increases with the amount of fibres [10]. Nevertheless, the addition of UV screeners such as rutile titanium dioxide stabilizes the composite [11]. The addition of wood fibres makes the material more susceptible to moisture uptake and as a consequence, after hydrothermal ageing or accelerated freeze–thaw cycling exposure in the presence of water, the thermal and mechanical (maximum strength and elastic modulus) properties are lowered [12,13].

As far as recycling of PVC-based WPC is concerned, no information is available. Investigations have, however, been carried out on composites based on polypropylene, polyethylene and other thermoplastics. Most of these studies have considered composites made with recycled post-consumer polymers and “fresh” vegetable fillers.

* Corresponding author.

E-mail address: laurent.augier@gmail.com (L. Augier).

In this case, the mechanical properties of the composite are better than those of the recycled matrix and are improved by an adapted formulation: systematic use of coupling agents and vegetable reinforcement near 30% [14–17]. Moreover, the addition of coupling agent improves the adhesion not only between the matrix and the fibre but also between the various immiscible polymeric phases in the case of the heterogeneous matrix [18,19].

In spite of its practical importance, research on the recycling of the entire WPC is practically non-existent. The recycling of a WPC can be of two kinds:

- internal recycling, which consists in re-using the waste originating in the manufacturing process (pre-use),
- end-life (post-consumption) recycling, much more complex because of the availability and heterogeneity of the product.

Balatinecz and Sain [20] have studied the internal recycling of polyethylene- and polypropylene-based WPC (eight cycles of milling and injection moulding). Mechanical properties did not show any significant change during processing cycles. A slight decrease was observed for flexural strength and flexural modulus of PE-based composites. The study of the influence of coupling agent for PP-based composites showed that MAPP was the most efficient one. Maldas and Kokta [21] have investigated the recycling of polystyrene-based WPC during three cycles under various conditions of weathering between the cycles. As for Winandy et al. [22], their research was focused on general considerations of the end-life product recycling.

To our knowledge, no information has been published on the internal or end-life recycling of PVC-based WPC. Therefore, the main objective of this study was to investigate the internal waste recycling possibilities of PVC-based WPC and to reveal the influence of the wood fibres on the thermo-mechanical degradation of such a material.

Another objective of this study was to provide some practical information to the WPC industry about the internal recycling of PVC-based WPC.

2. Experimental

2.1. Materials

Two types of materials were studied: a PVC-based polymer and a PVC/wood fibres composite.

The polymer formulation (**P**) was provided by an industrial partner. It was a classic commercial PVC formulation used in the plastic industry. It contained additives such as titanium dioxide, calcium carbonate, impact modifier and a Pb-based stabilizer (Table 1).

The composite formulation (**C**) was prepared in the laboratory. The PVC-based matrix contained an impact modifier and a Ca/Zn stabilizer. The matrix was reinforced by 40% of pine fibres (250–450 μm). No coupling agent was used (Table 1).

Table 1
Compositions of the studied formulations

	Polymer formulation (P), %	Composite formulation (C), %
PVC K-wert grade 66	82.3	51.7
Impact modifier	4.4	4.3
Calcium carbonate	4.3	n.a.
Titanium dioxide	4.0	n.a.
Stabilizer	5.0	4.0
Dry pine fibres	n.a.	40.0

P and **C** formulations showed some differences. Being a commercial formulation, **P** was used as received from the industrial partner. The same formulation was not used for the composite **C** for several reasons. First, as the study focused on the thermo-mechanical degradation of the material, titanium dioxide was voluntarily excluded from the **C** formulation as it does not play any role in thermo-mechanical stabilization and its addition would have increased the complexity of the formulation. Second, calcium carbonate was used as mineral filler of **P** formulation but was not employed in the **C** formulation as pine fibres were already used as fillers. Last, Pb-based stabilizers are still authorized in the French industry but their use decreases and non-toxic stabilizers were preferred such as Ca/Zn-based ones. In order to fit with eventual future standards or European directives, it has been preferred to use Ca/Zn stabilizer. The authors are aware that the mechanism of stabilization between Pb-based and Ca/Zn-based compounds is different in PVC and that comparison would have been difficult in the case of two polymer matrices. However, we consider that the effect of the vegetable fibres' reinforcement has a much more major impact on PVC degradation than the difference between stabilizers.

2.2. Methods

2.2.1. Internal recycling simulation

The fibres were oven dried at 100 °C for 4 h to achieve moisture content lower than 1%. The starting materials (16 kg of **P** or **C**) were manually mixed for 5 min at room temperature and then melt-blended in a single-screw extruder (the technical characteristics are given in Section 2.2.2). The obtained compound was ground with an ELECTRA hammer mill having a 2 mm screen. The extrusion-grinding operation was repeated 20 times. Particular attention was paid to minimize pollution with material coming from the previous cycle. The contamination did not exceed 2%.

After 1, 2, 3, 5, 10 and 20 cycles, a sample of 2.5 kg of the milled material was taken out for analysis and to mould specimens by hot-injection. The following measurements were carried out on **P** and **C** samples.

2.2.2. Rheological testing

A HAAKE Rheomex PolyLab single-screw extruder (screw L/D ratio = 25 and screw compression factor = 2:1) with a capillary die was employed to compound the blend and to measure the rheological parameters of the melt materials.

The temperatures of the different sections of the extruder were set to 165–170–175–175 °C from the hopper to the die zone. Power law fluid theory was used to investigate the melt rheological behaviour:

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$$

- η : viscosity (Pa·s),
- $\dot{\gamma}$: shear rate (s⁻¹),
- k : consistency,
- n : softening index.

2.2.3. Thermal analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on a Perkin–Elmer Pyris 1 DSC instrument under nitrogen from 50 to 250 °C at 10 °C min⁻¹. Open aluminium sample pans were used.

Thermogravimetric analysis (TGA) measurements were also performed on a thermobalance Perkin–Elmer Diamond TG/DTA under air flow, from 50 to 400 °C at 10 °C min⁻¹. Open aluminium sample pans were used. The degradation temperature is expressed as the onset temperature of the mass loss.

2.2.4. Mechanical testing

For each test, 10 samples were measured. They were first conditioned at 25 °C and 60% relative humidity for at least one week. The specimens (80 × 10 × 4 mm) were obtained by injection moulding in a Fanuc Roboshot S-2000i 100A injection moulding press at 1000 and 1800 bars (**P** specimens and **C** ones, respectively) and 175 °C (nozzle temperature). All the evaluations were made at 20 °C.

Flexural properties were measured with a three-point bending system on a Tinius–Olsen H5KT testing machine according to ISO 178 standard. The crosshead displacement rate was 2 mm min⁻¹.

The impact properties of the unnotched samples were determined with a Frank universal resilience test pendulum.

2.2.5. Evaluation of the fibre/matrix interfacial adhesion

The impact test fracture surfaces of some specimens were analysed in a Leo 435VP scanning electron microscope (SEM) to examine the adhesion at the interface between the wood fibres and the matrix. The samples were not metallized as 0.5 mbar partial pressure was used. The electron high tension (EHT) was 15 kV and the working distance (WD) was 12 mm. The micrographs resulted from the backscattered electron signal.

2.2.6. Wood fibres' size measurements

Small quantities of the composite dust were let to stand in tetrahydrofuran (HPLC grade) for one week in order to dissolve the polymer matrix. The wood fibres were separated from the dissolved matrix by filtration and air dried. Their size and aspect ratio were measured by image analysis with a high definition scanner. The measured fibre size was

expressed as the diameter of a circle whose area is equivalent to that of the fibre. The measured aspect ratio was defined as the ratio between the maximal length and the minimal width of the fibre. The number of fibres measured for the calculations varied from 1500 to 5000.

2.2.7. PVC molecular weight measurements

A small quantity of the **P** and **C** samples dust was dissolved in tetrahydrofuran (THF) for one week. The weight of the samples was calculated so that the polymer concentration in the solutions was 1% in volume. For the **C** samples, the fibres and the matrix were separated by decantation. The dissolved matrix was analysed in a size exclusion chromatograph fitted with a Mixed D column (Dionex), and a differential diffractometer detector from Precision Instruments. HPLC grade tetrahydrofuran was used as mobile phase and the test temperature was 25 °C. Polystyrene standards were used to calibrate the apparatus.

2.2.8. PVC spectroscopic analysis

In order to analyse the matrix degradation, infrared and ultraviolet spectroscopic analyses were carried out. Infrared spectroscopy was performed on a Jasco FT/IR-460 Plus spectrometer between 400 and 4000 cm⁻¹. The resolution was 2 cm⁻¹ and each sample was scanned 64 times. The transmittance spectra of the matrix were obtained on KBr pellets after casting of the dissolved matrix. The concentration of the matrix in the THF solution was 10% (volume).

UV spectra were measured with a Hewlett–Packard 8452A spectrophotometer between 200 and 700 nm. The resolution was 2 nm. A 1% (volume) solution of the dissolved matrix in THF was analysed in a 10 mm width quartz cell. Ten measurements were realized for each spectrum. A blank spectrum was subtracted from the measured one: for the polymer, the blank was a pellet on which pure THF was “cast”. For the composite, the blank corresponded to a pellet on which was cast a solution obtained by letting the wood fibres stand in THF for one week. This precaution should avoid any signal due to extractable molecules from the wood.

3. Results

3.1. Rheological testing

The apparent viscosity of the **C** melt formulation was about twice that of the **P** melt formulation (Fig. 1). The rheological measurements of the **C** melt formulation did not show any particular tendency versus the number of cycles. On the contrary, the apparent viscosity of the **P** formulation decreased slightly after five cycles and remained constant. The softening index (n) previously defined in the equation of the power law fluid theory was between 0.56 and 0.64 for **C** formulation, and between 0.58 and 0.65 for **P**. The consistency (k) varied from 250 to 400 for the composite (**C**) and from 230 to 350 for the polymer (**P**).

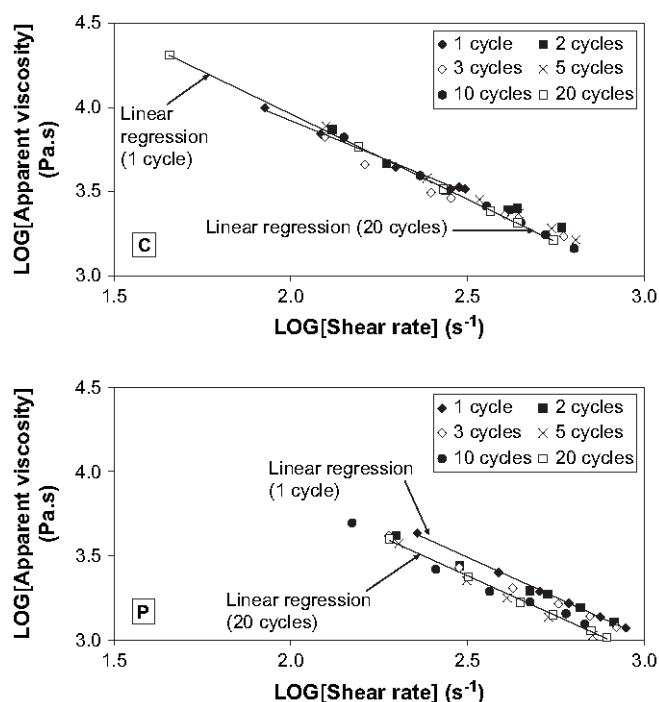


Fig. 1. Evolution of the apparent viscosity versus the shear rate for the composite (C) and the polymer (P).

3.2. Degradation temperature

As shown in Table 2, the onset degradation temperature of the P samples remained almost constant between 282 °C for the first cycle and 277 °C after 20 cycles. The degradation temperature of the C samples decreased slightly between the first and the second cycles (−5.5 °C) and remained constant until the 10th cycle. It decreased again after 10 cycles (−7.5 °C) reaching 244.5 °C for the 20th cycle.

3.3. Mechanical testing

The flexural modulus remained practically constant for both materials (Fig. 2a). As expected, the flexural modulus of the C samples was about twice that of the polymer.

Table 2
Degradation and PVC glass transition temperatures versus the number of extrusion cycles for the polymer formulation (P) and the polymer contained in the composite formulation (C)

Number of cycles	Degradation temperature (°C)		PVC glass transition temperature (°C)	
	Polymer (P)	Composite (C)	Polymer (P)	Composite (C)
1	281.5	256.5	84.4	71.9
2	278.5	251.0	84.7	73.3
3	278.5	252.5	83.3	70.7
5	278.5	253.0	84.0	69.7
10	277.5	252.0	83.5	69.9
20	276.5	244.5	82.8	84.0

The degradation temperature was measured by TGA (error = ± 0.5 °C) and the PVC glass temperature by DSC (error = ± 0.3 °C).

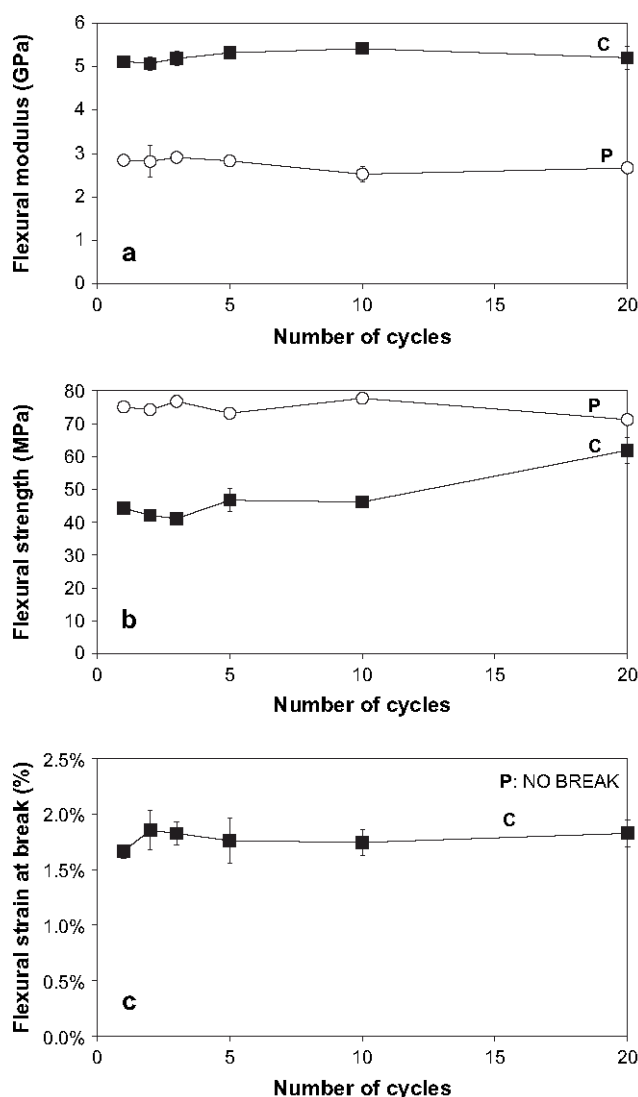


Fig. 2. Evolution of the flexural properties versus the number of cycles for the polymer (P) and the composite (C). (a) Flexural modulus; (b) flexural strength; (c) flexural strain at break.

The same constant behaviour was noted for the strain at break (Fig. 2c) of the C samples, which remained under 2%: the vegetable fibres' reinforcement strongly decreased the strain at break. The P samples did not break during the test.

The flexural strength was nearly constant during the first 10 cycles for both P and C samples (Fig. 2b). Between the 10th and the 20th cycles, the flexural strength of the composite material increased, whereas that of polymers remained constant. After 20 cycles, the polymer strength decreased by 5% and that of composites increased by 40%.

3.4. Impact properties

As shown in Fig. 3, the evolution of the composite impact strength was almost constant. The resilience of the P samples was constant until 10 cycles and then increased. During the test of the polymer specimens (P) after 20 cycles, five of them, i.e., half of the samples, did not break and the five other

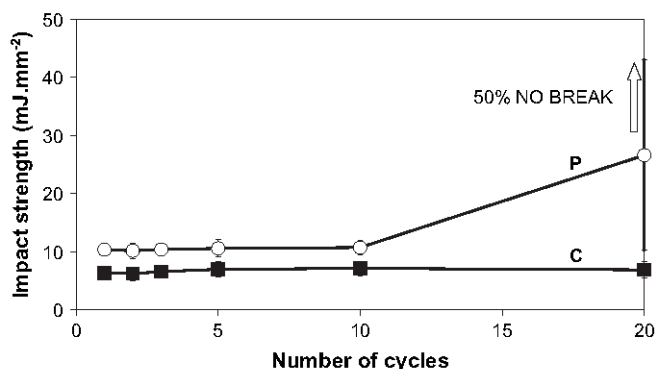


Fig. 3. Impact strength versus the number of cycles. **P**: polymer; **C**: composite.

measurements showed a large scattering. Nevertheless, it is important to note that as the five other samples did not break, their impact strength was above the average value represented on the figure.

3.5. SEM observation

Fig. 4 presents the micrographs of the impact fracture surface of the composite after 1, 5, 10 and 20 cycles. The interfacial adhesion between the fibres and the matrix was weak from the first cycle. This is clearly illustrated by the presence of debonding areas (shown with arrows). Poor dispersion of the fibres can also be observed. The same remark can be

made after five cycles. After 10 cycles, the fibre size decreased slightly and debonding areas were still present. The fibres size decreased again between 10 and 20 cycles and their dispersion within the matrix seemed to improve.

4. Discussion

The mechanical and thermal properties of both materials were almost constant until five cycles of extrusion and milling. The enhancement of the mechanical properties of the **C** samples and the loss of thermal stability after 10 cycles contrasted with the apparent stability of the mechanical and thermal properties of the **P** samples after 20 cycles. This difference may be explained by physical or chemical changes in the blends.

For the **P** samples, the thermal degradation of PVC should lead to a first step of dehydrochlorination of the backbone which was followed by a second step of crosslinking [23–26]. These two steps should increase the molecular weight (M_w) of the PVC as the number of cycles increases.

As far as the **C** samples are concerned, it is also expected that the matrix will be damaged and then crosslinked for the same reasons, but it can also be expected that the fibres will be broken leading to a smaller particle size and consequently to a better dispersion in the polymer matrix (Fig. 4). These two phenomena should lead to an improvement of the flexural and impact strengths.

To explain the difference of behaviour between the two materials, we have chosen to analyse not only the fibre size of the

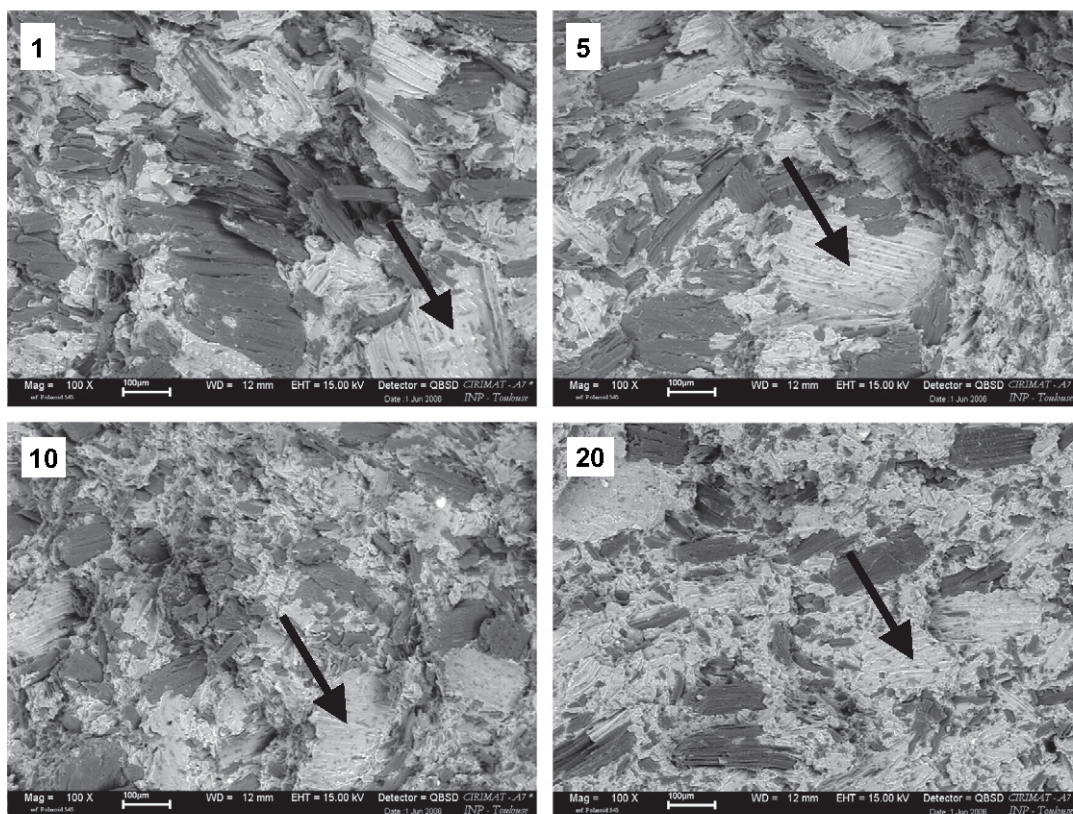


Fig. 4. Micrographs (100 \times) of the impact test fracture surface of the composite samples (**C**) after 1, 5, 10 and 20 cycles. Black arrows highlight the debonding zones.

composite samples but also the changes in the PVC macromolecular chain with the number of cycles for both materials.

4.1. Fibre thermo-mechanical degradation

The fibre size and the aspect ratio were analysed by image analysis after dissolution in tetrahydrofuran of the composite powder, filtration of the fibres and drying.

As shown in Fig. 5, the mechanical processing broke down the fibres especially during the first cycle. A significant decrease in the fibre size was noted between the first and the fifth cycles. The percentile 50 line, representing the fibre size reached by half of the fibres, decreased from 350 μm to less than 100 μm . After five cycles, no significant decrease in the average particle size was noted. Hence, the mechanical processing decreased the average particle size and widened the size distribution. No change was observed for the aspect ratio of the fibres which varied from 1.84 ± 0.66 for the unprocessed fibres to 1.74 ± 0.44 after 20 cycles.

4.2. Matrix thermo-mechanical degradation

The PVC chain length was analysed by size exclusion chromatography after dissolution of the matrix in THF and separation of the fibres. This analysis was also completed by DSC.

No significant change was observed in the PVC chain length of the polymer samples (Fig. 6). In contrast, a clear shift of the elution peak to higher molecular weights was observed for the composite formulation after 20 cycles. A broadening of the peak was also observed leading to a greater polydispersity index. More evidence for the increase in M_w was provided by DSC analysis: the PVC glass transition temperature was constant for the polymer formulation until 20 cycles but for the composite, an increase of 20% of the PVC glass transition temperature was observed between 10 and 20 cycles (Table 2).

Spectroscopic measurements have also been carried out to obtain information about the chemical changes on the PVC chain.

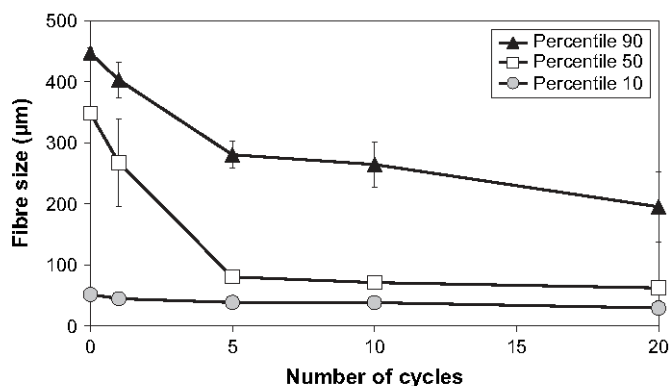


Fig. 5. Evolution of the wood fibres size distribution versus the number of cycles after dissolution of the composite matrix in THF, filtration of the fibres and drying.

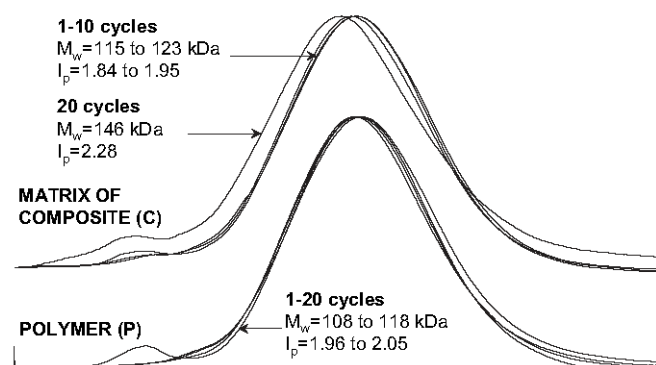


Fig. 6. Exclusion size chromatography elution charts of the dissolved matrices in THF after 1, 5, 10 and 20 cycles.

As shown in Fig. 7, no significant change was observed in the infrared spectra of the PVC during the thermo-mechanical ageing. We observed a small increase of the carbonyl concentration (peak at around 1735 cm^{-1}) for both formulations that was earlier for the C samples than for the P samples (Fig. 8). The carbonyl index was defined as the ratio of the specific area of the carbonyl peak (at around 1735 cm^{-1}) and the area of the C–H peak relative to the PVC backbone at 1431 cm^{-1} . No signal from unsaturation was observed in infrared spectroscopy (that usually appears at around 1600 cm^{-1}).

A complementary analysis was made by ultraviolet spectroscopy. The spectra of the dissolved matrices (from the C and from the P samples) are shown in Fig. 9. No change

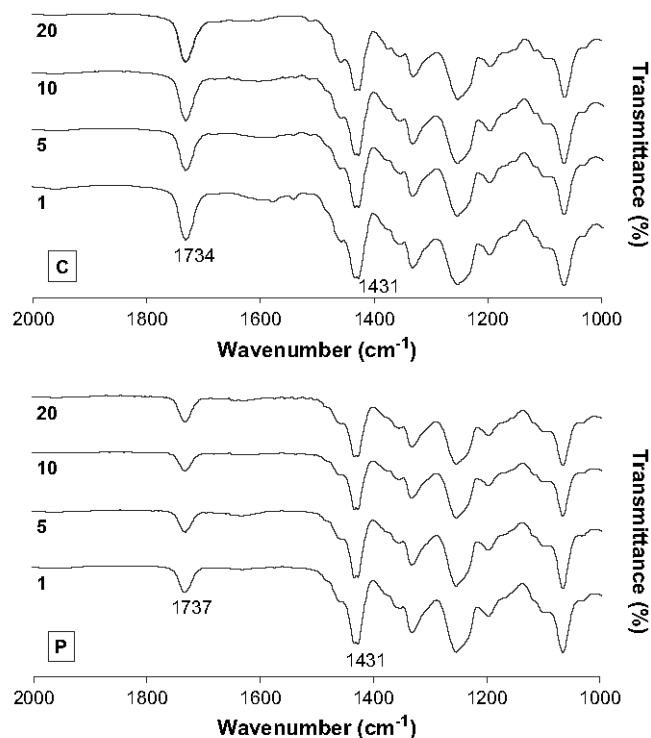


Fig. 7. FTIR spectra of the dissolved samples in THF after filtration of the fibres at 1, 5, 10 and 20 cycles of extrusion and milling. C: composite samples; P: polymer samples. Both samples were analysed after casting of the solution (1% matrix) on a KBr pellet and drying.

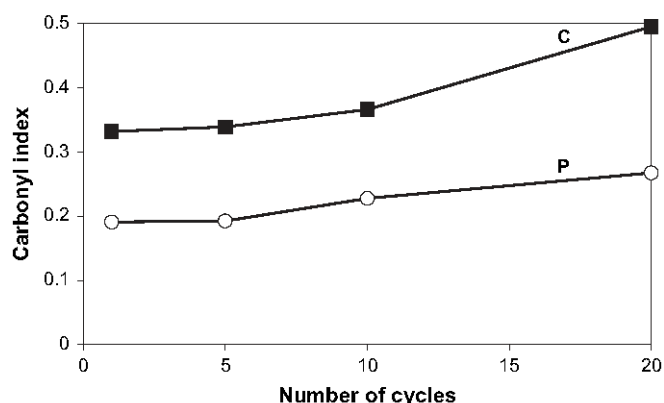


Fig. 8. Evolution of the carbonyl index versus the number of cycles for the composite (C) and the polymer (P). The carbonyl index was defined as the ratio between the specific area of the carbonyl peak (at around 1735 cm^{-1}) and the area of the C–H peak relative to the PVC backbone at 1431 cm^{-1} .

occurred on the UV spectra of the P samples' matrix, whereas significant changes were observed in the UV spectra of the C samples' matrix. The huge peak centred at 300–320 nm corresponds to the UV absorption wavelength of PVC but may also be due to the impurities that were still present in the solution. The formation of conjugated double bonds on the PVC chain of the C samples is illustrated by the presence of several maxima on the spectra. According to previous

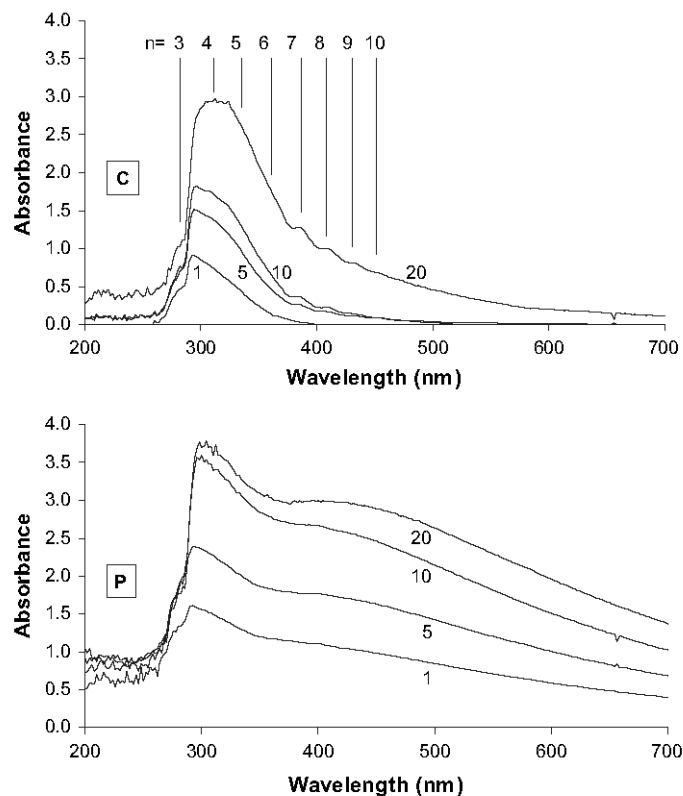


Fig. 9. UV spectra of the dissolved samples in THF after filtration of the fibres at 1, 5, 10 and 20 cycles. C: composite samples; P: polymer samples. Both samples were analysed in solution (1% matrix) in a 1 cm width quartz cell. For the C samples, n represents the polyene sequence length.

studies [23,26–29], each peak corresponds to a specific sequence length that it is possible to calculate. Sequences corresponding to 10 double bonds were found after five cycles. The concentration of each sequences increased as the number of cycles increased (as shown by the growth of absorption). These results (Fig. 9) agreed with those of Li et al. [23] and Daniels and Rees [27]. However, it was not fault-free to calculate the concentration of each sequence because the system was too complex (presence of many additives) and the error might be considerable. Nevertheless, UV spectroscopy demonstrated that thermo-mechanical degradation of PVC took place for the C samples leading to dehydrochlorination and crosslinking.

5. Conclusions

The influence of vegetable fibre reinforcement on the thermo-mechanical degradation of PVC due to recycling can be stated as follows: even if vegetable fibres seem to accelerate the matrix degradation, they also contribute to the stability and to the increasing of the mechanical properties of the composite. However, their influence is not direct: they accelerate the degradation of the polymer matrix leading to dehydrochlorination, formation of unsaturation and then crosslinking. As a consequence, the polymer chain length increases and the matrix shows better mechanical properties, which enhance the entire mechanical properties of the composite.

Moreover, the decrease of the fibres size does not influence the mechanical properties of the composite. And in this study, the mechanical properties' increase cannot depend on the wood fibres aspect ratio as this latter remains constant.

From a technical and industrial point of view, no significant change appears until five cycles. It should be therefore possible to recycle the composite internal waste five times, without adding fresh material. In practice, it is known that the internal waste part does not exceed 20% of the entire blend. So, it is reasonable to think that such recycling procedure would not have any consequence for the mechanical properties of the re-extruded composite.

Acknowledgment

The authors thank the French Agency for the Environment and Energy Management (ADEME) for financial support.

References

- [1] Jiang H, Kamdem DP. *J Vinyl Addit Technol* 2004;10(2):59–69.
- [2] Maldas D, Kokta BV, Daneault C. *J Vinyl Addit Technol* 1989;1(2):90–9.
- [3] Sombatsompop N, Chaochanchaikul K, Phromchirasuk C, Thongsang S. *Polym Int* 2003;52:1847–55.
- [4] Djidjelli H, Martinez-Vega JJ, Farenc J, Benachour D. *Macromol Mater Eng* 2002;287(9):611–8.
- [5] Kokta BV, Maldas D, Daneault C, Béland P. *J Vinyl Addit Technol* 1990;12(3):146–53.
- [6] Kokta BV, Maldas D, Daneault C, Béland P. *Polym Plast Technol Eng* 1990;29(1-2):87–118.
- [7] Matuana LM, Balatinecz JJ, Park CB. *Polym Eng Sci* 1998;38(5):765–73.

- [8] Matuana LM, Woodhams RT, Balatinez JJ, Park CB. *Polym Compos* 1998;19(4):446–55.
- [9] Mengeloglu F, Matuana LM, King JA. *J Vinyl Addit Technol* 2000;6(3):153–7.
- [10] Matuana LM, Kamdem DP. *Polym Eng Sci* 2002;42(8):1657–66.
- [11] Matuana LM, Kamdem DM, Zhang J. *J Appl Polym Sci* 2001;80:1943–50.
- [12] Djidjelli H, Kaci M, Martinez-Vega JJ, Benachour D. *Polym Int* 2004;53:1760–5.
- [13] Pilarski JM, Matuana LM. *J Vinyl Addit Technol* 2005;11(1):1–8.
- [14] Dintcheva NT, La Mantia FP, Trotta F, Luda MP, Camino G, Paci M, et al. *Polym Adv Technol* 2001;12:552–60.
- [15] Dintcheva NT, La Mantia FP. *Polym Adv Technol* 1999;10:607–14.
- [16] Maldas D, Kokta BV. *J Thermoplast Compos* 1995;14(5):420–34.
- [17] Maldas D, Kokta BV. *J Reinf Plast Compos* 1995;14(5):458–70.
- [18] Hedenberg P, Gatenholm P. *J Appl Polym Sci* 1995;56(6):641–51.
- [19] Maldas D, Kokta BV. *Int J Polym Mater* 1994;26:69–78.
- [20] Balatinez JJ, Sain MM. *Macromol Symp* 1998;135:167–73.
- [21] Maldas D, Kokta BV. *Polym Compos* 1990;11(2):77–83.
- [22] Winandy JE, Stark NM, Clemons CM. *Proceedings of the fifth Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium*. Kassel (Germany); 2004.
- [23] Li D, Zhou D, Zhao D. *Polym Degrad Stab* 1988;22:31–41.
- [24] Yanborisov VM, Minsker KS, Zaikov GE, Zaikov VG. *J Vinyl Addit Technol* 2002;8(3):176–9.
- [25] Anthony GM. *Polym Degrad Stab* 1999;64:353–7.
- [26] Bacaloglu R. *Polym Degrad Stab* 1994;45:301–13.
- [27] Daniels VD, Rees NH. *J Polym Sci Polym Chem* 1974;12:2115–22.
- [28] Anders H, Zimmermann H, Behnisch J. *Teubner-Texte Physik Prog Polym Spectrosc* 1986;6:137–41.
- [29] Braun D, Sonderhof D. *Polym Bull* 1985;14:39–43.

Conclusion

Le recyclage interne d'un composite PVC/bois a pu être démontré. Le matériau composite se comporte comme le PVC non chargé : les propriétés mécaniques sont stables jusqu'à cinq cycles de vieillissement thermomécanique.

Une approche complémentaire pourrait désormais consister à étudier les effets de ce type de vieillissement lorsque un traitement d'amélioration de l'adhésion fibre/matrice est utilisé, en particulier en présence d'acide gallique. Les propriétés mécaniques sont-elles alors stables jusqu'à cinq cycles d'extrusion/broyage ? Qu'en est-il de la dégradation de la matrice ?

Quoi qu'il en soit, il paraît raisonnable de penser que, quelle que soit la formulation du composite PVC/bois, l'incorporation d'une partie de déchets ou rebuts de production dans une nouvelle formulation ne provoquera aucun changement au niveau des propriétés mécaniques finales du produit. Dans l'industrie, le taux d'incorporation reste classiquement inférieur à 20% et la partie recyclée du matériau ne subira que deux cycles d'extrusion, ce qui laisse suffisamment de sécurité vis-à-vis d'une quelconque variation des propriétés mécaniques.

IV.2. Références

1. Winandy J.E., Stark N.M., Clemons C.M. *Considerations in recycling of wood-plastic composites*. 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Germany, 27-28 April 2004 (2004).
2. Maldas D., Kokta B.V. Effect of recycling on the mechanical properties of wood fiber-polystyrene composites. Part I: Chemithermomechanical pulp as a reinforcing filler. *Polymer Composites* **11**(2):77-83 (1990).
3. Balatinecz J.J., Sain M.M. The influence of recycling on the properties of wood fiber-plastic composites. *Macromolecular Symposia* **135**(38th Microsymposium on Recycling of Polymers, 1997):167-173 (1998).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif général de cette étude était de mettre au point une formulation optimale et un procédé adéquat pour l'élaboration d'un matériau composite à base de PVC et de déchets de menuiserie destiné au secteur du bâtiment en tant que pièce non structurale exposée en extérieur.

Pour atteindre ce but, trois objectifs ont été définis :

- optimiser tout d'abord les propriétés mécaniques des matériaux composites en améliorant l'adhésion à l'interface fibre/matrice et en étudiant l'influence du renfort végétal,
- optimiser la durabilité des matériaux composites exposés aux rayons ultraviolets et à l'eau en étudiant l'effet de différents agents de protection et de photostabilisants,
- et enfin démontrer la possibilité de recyclage interne de ces composites par l'étude du vieillissement thermomécanique de ceux-ci.

La première partie a permis de comparer dans les mêmes conditions d'élaboration les principaux agents de liaison connus pour améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice dans les composites PVC/bois, et de tester l'efficacité d'un nouveau traitement proposé.

Nous avons confirmé que l'utilisation du polypropylène maléinisé (MAPP) n'est pas adaptée aux composites PVC/bois : les propriétés mécaniques sont inférieures à celles du composite non traité à cause d'une mauvaise adhésion fibre/matrice. Par contre, le traitement alcalin proposé, conduit aux meilleures propriétés mécaniques : le module élastique atteint 6 GPa et la contrainte dépasse 80 MPa pour un composite renforcé avec 40% de fibres de bois. L'ajout de poly[méthylène(isocyanate phényle)] (PMPPIC) ou le traitement des fibres de bois avec une solution de γ -aminopropyltriméthoxysilane ont présenté des propriétés sensiblement équivalentes : le module élastique augmente de 5 à 10% et la contrainte maximale de façon plus importante (20 à 30%) pour atteindre respectivement 5,6 et 5,9 GPa pour le module élastique et 76,9 et 79,9 MPa pour la contrainte maximale. Cette étude a permis, pour la première fois, de comparer directement dans les mêmes conditions d'élaboration tous ces traitements. L'amino-silane présente le bilan le plus positif : de bonnes propriétés mécaniques, plus économique que le PMPPIC et de mise en œuvre plus aisée que le traitement alcalin. L'efficacité de ce traitement dépend par contre du taux de renfort puisque

pour les composites renforcés avec 20% de fibres, aucune augmentation du module élastique ou de la contrainte maximale n'a été constatée.

L'optimisation des propriétés mécaniques du matériau a été poursuivie en étudiant l'influence du type de renfort végétal, en particulier la nature de l'essence, sa granulométrie, et son taux dans le composite, en utilisant des déchets de menuiserie. Il a été montré que la granulométrie n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques du matériau composite contrairement au facteur de forme. Plus ce dernier augmente, meilleures sont les propriétés mécaniques du matériau. La nature de l'essence joue également un rôle sur ces propriétés en modifiant la qualité de l'adhésion à l'interface fibre/matrice :

- physiquement par l'aspect de surface de la fibre, plus ou moins rugueux ou « fibreux », ce qui peut favoriser un ancrage mécanique de la fibre au sein de la matrice,
- chimiquement par la présence de composés polyphénoliques qui devraient améliorer l'affinité entre la fibre et la matrice PVC.

Ainsi, parmi les deux types de déchets de menuiserie disponibles, les fibres d'eucalyptus sont mieux adaptées au renfort du PVC que celles de curupixa pour les deux raisons exposées précédemment.

En ce qui concerne le taux de renfort, que nous avons fait varier entre de 0 et 60%, nous avons confirmé certains résultats de la littérature comme la diminution de la résilience et de la déformation à la rupture des composites PVC/bois, même à 20% de renfort lignocellulosique. Le module élastique augmente avec le taux de renfort et nous avons montré que lorsque l'adhésion à l'interface fibre/matrice est bonne, cette évolution est linéaire. La contrainte maximale semble peu influencée par la quantité de fibres, ce qui est caractéristique d'un mauvais transfert de charges de la matrice vers ce renfort.

Le passage à plus grande échelle du procédé d'extrusion a permis de valider la faisabilité technique des composites PVC/bois.

Dans la deuxième partie de ce travail consacrée à l'étude de la durabilité des composites PVC/bois vis-à-vis des conditions climatiques, nous avons montré que la modification de la couleur et l'apparition d'un farinage en surface des échantillons sont dues à l'action des rayons ultraviolets et de l'eau. En revanche, la perte des propriétés mécaniques est majoritairement liée à l'action de l'eau. Cette différenciation a pu être mise en évidence grâce à l'étude du comportement de différentes formulations contenant plusieurs additifs : certains stabilisant la couleur, d'autres les propriétés mécaniques.

Ainsi, parmi les additifs testés, tous ralentissent la dégradation en surface du matériau. Cependant, seuls le noir de carbone et les pigments sombres augmentent la stabilité de la couleur de surface du matériau par rapport au pigment de référence : le dioxyde de titane. L'ajout de 1,3% de noir de carbone permet d'obtenir des variations de couleur pour le composite PVC/bois plus faibles que celles d'un PVC rigide blanc commercial.

Par contre, la perte des propriétés mécaniques du composite après vieillissement climatique accéléré est importante. Seul, l'ajout d'acide gallique à hauteur de 1,3% a permis non seulement d'augmenter les propriétés mécaniques du composite avant vieillissement mais aussi de les stabiliser après : la perte globale observée du module élastique et de la contrainte maximale en flexion trois points a été de 20% contre 35% pour le composite non stabilisé et plus de 40% pour le composite contenant du dioxyde de titane ou du noir de carbone. Quoiqu'il en soit, malgré cette diminution, le module élastique du composite ainsi stabilisé reste nettement supérieur à celui du PVC non chargé et sa contrainte maximale est 10% inférieure : 4,2 GPa contre 2,6 GPa pour le module élastique et 60,9 MPa contre 69,3 MPa pour la contrainte maximale.

Il a été montré que la perte des propriétés mécaniques est proportionnelle à la variation d'épaisseur enregistrée avant et après vieillissement accéléré. Un gonflement plus ou moins important du matériau composite apparaît après vieillissement par action de l'eau ce qui dégrade l'adhésion fibre/matrice et provoque une diminution des propriétés mécaniques. Tout additif permettant de favoriser une bonne adhésion avant le vieillissement climatique accéléré stabilise les propriétés mécaniques au cours de ce vieillissement.

Ainsi, nous avons montré que l'acide gallique, polyphénol présent dans certaines essences de bois permet d'augmenter le module élastique de 10 à 20% et la contrainte maximale de 40 à 60% pour obtenir respectivement 6,3 GPa et 79,4 MPa grâce à l'amélioration de l'adhésion fibre/matrice. De plus, ce polyphénol réagirait préférentiellement sur la lignine ou les hémicelluloses du bois tout en limitant la dégradation de la matrice PVC.

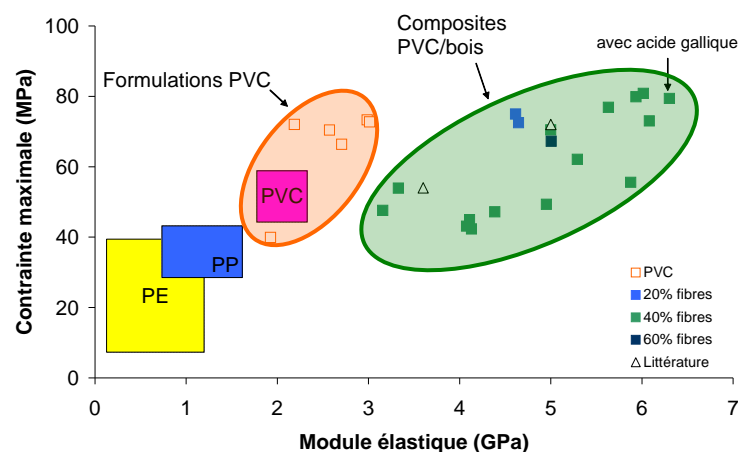
Enfin, dans la troisième partie, nous avons démontré la recyclabilité interne des matériaux composites PVC/bois en étudiant et comparant l'évolution des propriétés mécaniques et thermiques d'un composite chargé à 40% de fibres à celles d'un PVC commercial non chargé, ceci au cours de plusieurs cycles d'extrusion et broyage. Il a été constaté que jusqu'à cinq cycles de ce vieillissement thermomécanique, les propriétés mécaniques et thermiques des deux types de matériaux sont constantes. Entre dix et vingt cycles, la contrainte maximale du composite augmente de 40% pour un module élastique constant et sa température de

dégradation thermique diminue de 7,5°C. Les propriétés mécaniques et thermiques du PVC non chargé restent constantes sauf la résilience qui, elle, double. Les différences de comportement entre le composite et le PVC non chargé sont dues à la présence des fibres qui accélère la dégradation thermomécanique de la matrice PVC. Lors de cette dégradation, des réactions en chaîne de déshydrochloruration puis de réticulation ont lieu, ce qui provoque l'augmentation de la masse molaire du PVC ainsi que des propriétés mécaniques du composite, notamment la contrainte maximale. La taille des fibres qui diminue de manière importante dès les premiers cinq cycles n'est pas responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques ni le facteur de forme des fibres qui, lui, reste constant.

Le recyclage interne d'un composite PVC/bois a donc été démontré. Si le taux d'incorporation des rebuts de production dans une nouvelle formulation reste classiquement inférieur à 20% et si la partie recyclée du matériau ne subit que deux cycles d'extrusion, il paraît raisonnable de penser que, quelle que soit la formulation du composite PVC/bois, les propriétés mécaniques finales du produit resteront inchangées.

* * *

Au terme de cette étude, nous avons donc pu montrer qu'il était possible de fabriquer des composites PVC/bois pour applications extérieures à partir de déchets de menuiserie, que ce soit à l'échelle du laboratoire ou bien à l'échelle semi-industrielle. Les formulations développées nous permettent de dresser une cartographie des principales propriétés de ces composites, comme illustré ci-dessous pour la contrainte maximale et le module élastique, afin de satisfaire au mieux à un cahier des charges prédéfini. Ainsi, il est possible de définir la formulation la mieux adaptée pour une application donnée.



Par ailleurs, certaines tendances au niveau de la formulation ont pu être mises en évidence :

- utiliser de préférence des fibres de bois d'essences riches en polyphénols,
- donner plus d'importance au facteur de forme des fibres qu'à leur granulométrie,
- ajouter de l'acide gallique si nécessaire afin d'augmenter le module élastique et la contrainte maximale,
- penser à la co-extrusion d'une fine couche de PVC pour la protection durable des propriétés esthétiques et mécaniques du produit vis-à-vis des conditions climatiques.

Pour l'avenir, des questions scientifiques auxquelles il faudrait apporter une réponse, demeurent :

- quelles sont les réactions mises en jeu entre l'acide gallique et les fibres ou le PVC ?
- quelle est la concentration optimale en acide gallique à rajouter pour obtenir des composites de propriétés mécaniques élevées ?
- existe-t-il d'autres polyphénols aussi efficaces que l'acide gallique pour améliorer l'adhésion fibre/matrice des composites PVC/bois ?
- le recyclage interne d'un composite PVC/bois formulé avec de l'acide gallique est-il toujours possible au même titre qu'un composite sans ajout d'agent de liaison ?

Ceci permettrait de mieux maîtriser le comportement d'un matériau composite PVC/bois aussi bien lors de sa fabrication que durant son utilisation et en fin de vie. Sur un plan plus fondamental, ces données, en complément de celles de la littérature, seraient mieux à même de prévoir les propriétés d'un matériau en fonction de sa formulation, ceci en accord avec un cahier des charges fixé.

PARTIE EXPERIMENTALE

V. PARTIE EXPERIMENTALE.....	183
V.1. MATIERES PREMIERES	183
V.1.1. <i>Sélection et traitement mécanique des déchets de menuiserie.....</i>	<i>184</i>
V.1.2. <i>Caractérisation chimique des déchets de bois utilisés</i>	<i>186</i>
V.1.2.1. Composition des essences de bois.....	186
V.1.2.2. Concentration en extractibles à l'eau et en polyphénols totaux	188
V.2. PROCÉDES DE MISE EN FORME DES COMPOSITES	189
V.2.1. <i>Procédé général</i>	<i>189</i>
V.2.2. <i>Procédé de mise en forme pour les essais n°01-17 et 45-51</i>	<i>191</i>
V.2.3. <i>Procédé de mise en forme pour les essais n°18-33</i>	<i>194</i>
V.2.4. <i>Procédé de mise en forme pour les essais n°34-44</i>	<i>195</i>
V.3. TRAITEMENTS D'AMELIORATION DE L'ADHESION FIBRE/MATRICE	198
V.3.1. <i>Ajout de MAPP.....</i>	<i>198</i>
V.3.2. <i>Traitements des fibres à l' amino-silane</i>	<i>199</i>
V.3.3. <i>Ajout de PMPPIC.....</i>	<i>200</i>
V.3.4. <i>Traitement alcalin des fibres et du PVC.....</i>	<i>201</i>
V.4. VIEILLISSEMENT CLIMATIQUE ACCELERE DES COMPOSITES.....	202
V.5. CARACTERISATION PHYSIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPOSITES	203
V.5.1. <i>Rhéologie de la matière fondue.....</i>	<i>203</i>
V.5.2. <i>Détermination de la masse volumique.....</i>	<i>205</i>
V.5.3. <i>Analyse d'images.....</i>	<i>206</i>
V.5.4. <i>Observations microscopiques.....</i>	<i>206</i>
V.5.5. <i>Analyses spectroscopiques en rayonnement infrarouge.....</i>	<i>206</i>
V.5.6. <i>Analyses spectroscopiques en rayonnement ultraviolet</i>	<i>207</i>
V.5.7. <i>Analyses spectroscopiques en rayonnement visible.....</i>	<i>208</i>
V.5.8. <i>Test d'immersion dans l'eau.....</i>	<i>208</i>
V.5.9. <i>Chromatographie par exclusion stérique</i>	<i>209</i>
V.5.10. <i>Colorimétrie</i>	<i>210</i>
V.6. CARACTERISATION MECANIQUE DES COMPOSITES.....	211
V.6.1. <i>Flexion trois points.....</i>	<i>211</i>
V.6.2. <i>Choc Charpy sans entaille.....</i>	<i>212</i>
V.7. CARACTERISATION THERMIQUE DES COMPOSITES	213
V.7.1. <i>Analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC).....</i>	<i>213</i>
V.7.2. <i>Analyse thermo-gravimétrique (ATG).....</i>	<i>214</i>
V.8. REFERENCES.....	215

V. PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. Matières premières

Le Tableau V.1 présente les noms, les références commerciales et la description des principales matières utilisées.

Famille	Description	Fournisseur	Référence et informations commerciales
Matrices polymère	PVC	Confidentiel	K-wert 66 Polymérisation en suspension Masse volumique apparente : 0,57 g.cm ⁻³ Refus sur tamis : 63 µm : >95% 250 µm : <5%
	PVC	Confidentiel	K-wert 67 Polymérisation en suspension Masse volumique apparente : 0,56 g.cm ⁻³ Refus sur tamis : 63 µm : >96% 250 µm : <2%
	PVC	Confidentiel	K-wert 73 Polymérisation en émulsion Masse volumique apparente : 0,56 g.cm ⁻³ Refus sur tamis : 45 µm : >50% 125 µm : <16%
	PVC	Confidentiel	K-wert 57 Polymérisation en suspension Masse volumique apparente : 0,58 g.cm ⁻³ Refus sur tamis : 63 µm : >96% 250 µm : <2%
	Modifiant choc	Confidentiel	Acrylique
	Carbonate de calcium	Confidentiel	
	Dioxyde de titane	Confidentiel	Rutile Teneur en TiO ₂ >92,5% Masse volumique : 4,0 g.cm ⁻³
Fibres ligno-cellulosiques	Fibres de résineux	SPPS	Réf. : R80 Humidité résiduelle : 10-15% Granulométrie moyenne : 180-355 µm
	Fibres de résineux	SPPS	Réf. : S40 Humidité résiduelle : 10-15% Refus sur tamis : 180 µm : 30% max 250 µm : 70% mini 500 µm : 3% max
	Fibres de curupixa (déchets de production)	Partenaire industriel	n.a.
	Fibres d'eucalyptus (déchets de production)	Partenaire industriel	n.a.
	Fibres d'α-cellulose	Sigma-Aldrich	N° CAS : 9004-34-6 Refus sur tamis : 500 µm : 20% max 150 µm : 50% mini 75 µm : 65% max
Additifs pour compatibilisation fibre/matrice	MAPP	Sigma-Aldrich	CAS : 25722-45-6 Concentration en anhydride maléique ~ 0,6 _{wt} % Indice de fluidité à chaud : 115 g.10 min ⁻¹ (190°C.2,16 kg ⁻¹) Température de fusion : 152°C Masse volumique : 0,95 g.mL ⁻¹ (25°C)

γ -aminopropyltriméthoxysilane	Sigma-Aldrich	CAS : 919-30-2 Pureté \geq 98% Température d'ébullition : 217°C Masse volumique : 0,946 g.mL ⁻¹ (25°C)
Ethanol	n.a.	Pureté 96%
Acide acétique	VWR International	N° CAS : 64-19-7 Réf. : Acide acétique 100 % CHROMANORM pour HPLC Masse molaire : 60,05 g.mol ⁻¹ Point éclair : 40°C
Peroxyde de dibenzoyl anhydre	Sigma-Aldrich	Technique \sim 50%
Poly[méthylène(isocyanate polyphényle)]	Sigma-Aldrich	CAS : 9016-87-9 M _n moyen \sim 400 Concentration en groupes isocyanates \sim 3,2 par molécule Masse volumique : 1,2 g.mL ⁻¹ (25°C)
Additifs pour stabilisation au vieillissement climatique	Dioxyde de titane	Confidentiel Teneur en TiO ₂ > 92,5% Masse volumique : 4,0 g.cm ⁻³
	Oxyde de zinc	Sigma-Aldrich CAS : 1314-13-2 ReagentPlus® Pureté \geq 99,9% Taille des particules < 1 μ m
	Noir de carbone	Columbian Chemicals Company Réf. : RAVEN L Force colorante : 110 Absorption d'huile : 73,8% Humidité : 0,43% Diamètre moyen : 30 μ m
	Pigments bleus	Holliday pigments Réf. : Bleu outremer 54 CAS : 57455-37-5 ou 101357-30-6 Force colorante : 82 Masse volumique réelle : 2,30 g.cm ⁻³ Masse volumique apparente : 0,71 g.cm ⁻³ Absorption d'huile : 49,0% Diamètre moyen : 2,70 μ m
	Acide gallique	Sigma-Aldrich CAS : 149-91-7 Température d'ébullition : 251°C Température de dégradation \sim 230°C

Tableau V.1. Composés utilisés au cours de l'étude.

V.1.1. Sélection et traitement mécanique des déchets de menuiserie

Comme mentionné au paragraphe V.2.3, l'utilisation de déchets de menuiserie (copeaux, Figure V.1) a nécessité une étape de séparation mécanique car des débris métalliques provenant des outils de coupe peuvent être présents parmi les copeaux (Figure V.2).



Figure V.1. Photographie des chutes de bois utilisées pour le renfort de la matrice polymère après broyage et tamisage. Eucalyptus (à gauche), curupixa (à droite).

Le passage des copeaux sur un tapis aimanté a permis de retirer les débris métalliques.



Figure V.2. Photographie des déchets métalliques présents avec les chutes de bois.

Une étape supplémentaire de broyage a été réalisée à l'aide d'un broyeur à couteaux (FRITSCH - Pulverisette) muni d'un filtre de tamis de 2 mm.

La dernière étape a consisté à échantillonner les fibres obtenues selon leur granulométrie (Figure V.3).

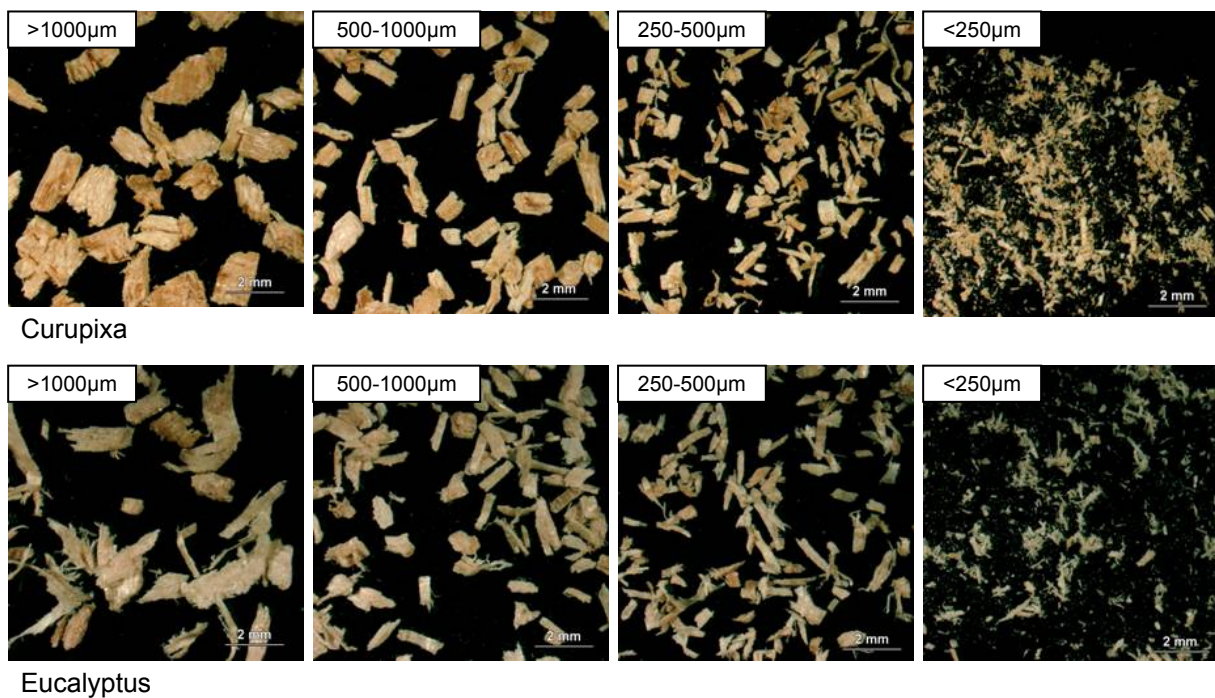


Figure V.3. Micrographies (microscope optique) des fibres de curupixa et d'eucalyptus échantillonnées selon leur granulométrie.

La détermination de la taille des particules des deux essences par analyse d'images a montré que les fibres de curupixa ont tendance à être, en moyenne, plus fines que celles d'eucalyptus pour les granulométries fines (Figure V.4). L'inverse se produit pour les grosses granulométries. La taille des fibres est donnée par les tamis utilisés pour la sélection. Cela explique notamment les divergences enregistrées entre la taille indiquée des fibres et celle mesurée par analyse d'images. La taille de la fibre donnée par l'analyse d'images, correspond au diamètre d'un disque de surface équivalente à celle de l'image de la fibre en 2D.

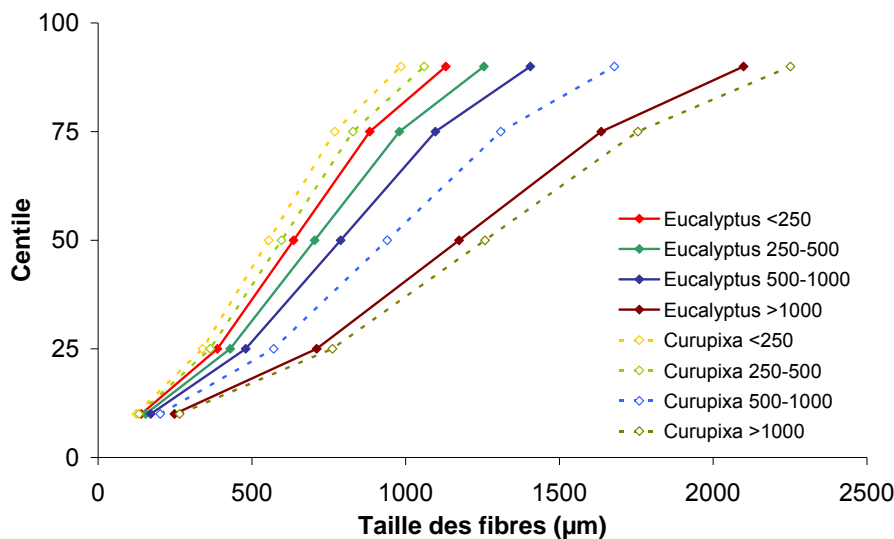


Figure V.4. Population de fibres en fonction de leur taille. La taille des fibres est mesurée par analyse d'images. La taille correspond au diamètre d'un disque de surface équivalente à celle de la fibre sur une image 2D. Les granulométries (en µm) associés au tamis sont indiquées à la suite du nom de l'essence.

V.1.2. Caractérisation chimique des déchets de bois utilisés

V.1.2.1. Composition des essences de bois

La composition des essences de bois a été déterminée selon la méthode de Van Soest et Wine[1]. Elle permet d'obtenir une estimation de la concentration des trois composés pariétaux du bois : la lignine, la cellulose et les hémicelluloses. Elle se base sur l'attaque ciblée de ces différents composés avec trois solutions.

Un premier échantillon subit une attaque à chaud d'une heure avec une solution détergente (NDF, *Neutral Detergent Fiber*, Tableau V.2) : la masse résiduelle après lavage à l'eau et séchage correspond à la masse de cellulose, lignine et des hémicelluloses.

Solution NDF (pour un litre d'eau déminéralisée)	
Composés	Quantité
Sulfate de lauryle (sel de sodium)	30 g
Ethylène diamine tétracétate de sodium	18,61 g
Phosphate disodique	4,56 g
Borate de sodium, 10H ₂ O	6,81 g
Ethylène glycol éther monoéthyle	10 mL

Tableau V.2. Composition de la solution d'attaque NDF pour un litre d'eau déminéralisée.

Un second échantillon subit une attaque à chaud d'une heure avec une solution acide (ADF, *Acid Detergent Fiber*, Tableau V.3). Après lavage à l'eau et séchage, la masse résiduelle de fibres correspond à la masse de lignine et cellulose.

Solution ADF à chaud (pour un litre d'eau déminéralisée)	
Composés	Quantité
Bromure de cétyle-triméthyl-ammonium (CTAB)	20 g
H ₂ SO ₄ concentré	26,8 mL

Tableau V.3. Composition de la solution d'attaque ADF à chaud pour un litre d'eau déminéralisée.

Une seconde attaque d'une heure et demie, à froid, est réalisée sur les fibres lavées et séchées suite à l'attaque précédente. La solution d'attaque permettant de dissoudre la lignine est constituée d'une solution de permanganate de potassium (50 g de KMnO₄ pour 1 L d'eau déminéralisée) à hauteur de 2 volumes mélangés à un volume d'une solution tampon (Tableau V.4). L'attaque est stoppée par une solution déminéralisante (Tableau V.5). Après lavage à l'éthanol puis à l'acétone et séchage, la masse obtenue correspond à celle de la cellulose.

Solution tampon (pour 100 mL d'eau déminéralisée)	
Composés	Quantité
Fe ₅ (NO ₃) ₃ , 9H ₂ O	6,0 g
AgNO ₃	0,15 g
Acide acétique 100%	500 mL
Acétate de potassium	5,0 g
Alcool tert-butylique	400 mL

Tableau V.4. Composition de la solution tampon utilisée dans l'élaboration de la solution d'attaque ADF à froid, pour 100 mL d'eau déminéralisée.

Solution déminéralisante	
Composés	Quantité
Acide oxalique dihydraté	50,0 g
Ethanol 95%	700 mL
Acide chlorhydrique (35% ou 12N)	50 mL
Eau déminéralisée	250 mL

Tableau V.5. Composition de la solution déminéralisante.

Une calcination à 550°C pendant 5 h des fibres obtenues après l'attaque NDF et ADF permet d'obtenir la masse de cendres (qui a été nulle ou presque nulle dans tous nos cas). Ainsi, il est possible de calculer la concentration en cellulose, lignine et hémicellulose présents dans les essences de bois et, par différence de 100%, on obtient également la concentration en autres composés : des extractibles, des minéraux, etc.

Pour chaque essence, deux échantillons de 600 mg environ de fibres sèches de granulométrie 250-500 µm ont subi les trois attaques (100 mL pour les deux attaques à chaud et 25 mL pour l'attaque ADF à froid).

V.1.2.2. Concentration en extractibles à l'eau et en polyphénols totaux

La teneur en extractibles à l'eau dans les essences de bois est mesurée par simple différence de masse après une extraction à reflux, à l'eau déminéralisée bouillante pendant 1 h.

La méthode de Folin-Ciocalteu[2] a été utilisée pour mesurer la concentration en polyphénols totaux contenus dans l'extrait. Le principe de cette méthode se base sur une réaction ciblée des composés phénoliques : la réduction d'une solution d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) en oxydes de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}) respectivement. La coloration bleue qui est produite possède une absorption maximale aux environs de 760 nm et est proportionnelle au taux de composés phénoliques.

Le protocole de préparation, de réaction et d'analyse des solutions a été le suivant :

1 mL de la solution à analyser a été prélevé et inséré dans une fiole de 100 mL. 5 mL du réactif de Folin Ciocalteu (présenté ci-dessus) puis 10 mL d'une solution à 20 % de carbonate de sodium anhydre ont été ajoutés. Le volume de solution a été complété jusqu'à 100 mL par de l'eau ultra pure. Pour toutes les solutions ainsi préparées, une partie a été transvasée dans des tubes à hydrolyse après agitation manuelle. Les tubes ont été mis au bain marie à 70°C pendant 10 min puis refroidis sous l'eau froide. Ces solutions ont été analysées par spectroscopie visible à 760 nm.

L'analyse spectroscopique a été effectuée à l'aide d'un spectromètre UV-VIS HEWLETT PACKARD 8452A (cf. paragraphe V.5.5) dans une cuve en quartz. Une mesure de blanc est effectuée en début d'expérience sur de l'eau ultra pure. Pour chaque échantillon, trois solutions ont été préparées et analysées. Chaque analyse est basée sur l'enregistrement de sept mesures.

Une courbe étalon, à partir de laquelle il est possible de retrouver la concentration en polyphénols totaux (exprimée en équivalent acide gallique) pour une valeur d'absorbance donnée a été obtenue après préparation et analyses de plusieurs solutions étalons d'acide gallique de concentrations variables. Le protocole de préparation a été le suivant.

Une solution mère d'acide gallique concentrée à 200 mg.L^{-1} a été préparée. A partir de cette solution une gamme de cinq étalons a été réalisée en introduisant 0, 1, 2, 3 ou 4 mL de celle-ci dans des fioles de 100 mL. Les solutions ont été complétées jusqu'à 100 mL suivant le même protocole que pour les solutions à analyser.

Dans le cas de la détermination de la concentration des polyphénols extractibles à l'eau des fibres de curupixa et d'eucalyptus, deux échantillons de 1 g de fibres sèches de granulométrie 500-1000 μm ont été extraits pendant 1 h dans 100 mL d'eau déminéralisée pour chaque essence. Six solutions ont été analysées pour chaque essence. Les résultats présentés sont la moyenne de ces six analyses.

V.2. Procédés de mise en forme des composites

V.2.1. Procédé général

La Figure V.5 présente de façon schématique le procédé général de fabrication des composites PVC/fibres de bois.

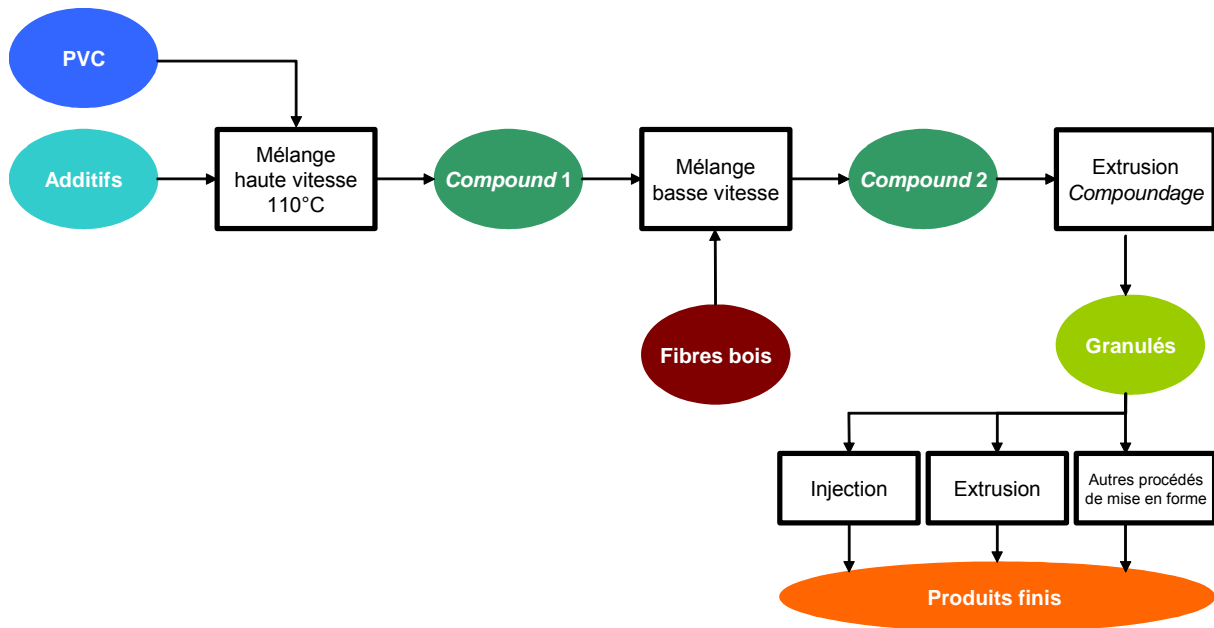


Figure V.5. Présentation schématique de l'élaboration d'un matériau composite PVC/fibres de bois.

Comme mentionné au chapitre I, le PVC et ses additifs sont mélangés à haute vitesse et haute température (pré-gélification). Cette étape se déroule dans un mélangeur prévu à cet effet afin d'obtenir une augmentation progressive de la température liée au frottement des poudres sur les parois métalliques du mélangeur. Ceci permet de lier les différents composés entre eux et d'obtenir de fines particules homogènes. La durée du mélange est fonction de la vitesse d'augmentation de la température. Le mélange est ensuite immédiatement refroidi dans un deuxième mélangeur (basse vitesse à 20°C). Le mélange obtenu est noté *compound 1* sur la Figure V.5 : il s'agit du PVC additivé. Les fibres de bois séchées sont incorporées à ce dernier dans un mélangeur à basse vitesse pour obtenir le *compound 2* (Figure V.5) correspondant à la formulation composite finale qui est extrudée afin d'obtenir des granulés stables utilisables ultérieurement dans un procédé de mise en forme (injection ou autre). Ce dernier peut à nouveau être l'extrusion, par exemple pour l'obtention de profilés. Dans ce cas, il est possible de passer directement du *compound 2* à un produit fini en une seule étape d'extrusion.

Dans notre étude, le mélange du PVC et de ses additifs a été effectué à une vitesse en bout de pale de 38 m.s^{-1} . Le mélange a été stoppé dès que la température du mélange a atteint 110°C (après 8-9 min environ). Dans le cas général, les fibres de bois ont été utilisées après avoir été séchées en étuve, à 100°C jusqu'à ce que l'humidité résiduelle soit inférieure à 1%. Pour certaines études (paragraphes II.3 et III.1), un séchage moins puissant, à 65°C , a été réalisé

pour pouvoir utiliser les fibres de bois contenant une humidité résiduelle comprise entre 4 et 6%.

V.2.2. Procédé de mise en forme pour les essais n°01-17 et 45-51

Le procédé de mise en forme suivi pour les deux séries d'essais est illustré à la Figure V.6.

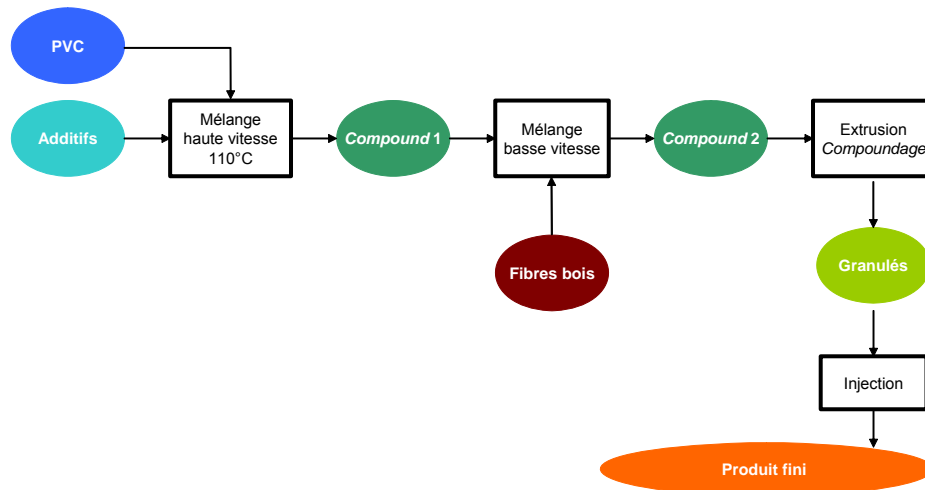


Figure V.6. Procédé de mise en forme suivi pour la réalisation des composites PVC/bois des séries d'essais n°01-17 et 45-51 (sauf essais n°05, 06, 12 et 13).

Quelques différences ont été mentionnées au paragraphe II.1 comme le changement de procédé (procédé B, Figure V.7) pour la fabrication des deux composites renforcés par les fibres traitées par une solution alcaline ainsi que de leurs deux formulations contrôles, sans traitement (essais n°05, 06, 12 et 13). Le traitement ayant été réalisé sur la totalité des fibres de bois et 40% du PVC présent dans la formulation, le mélange PVC + additifs complétant la formulation, obtenu dans un mélangeur à haute vitesse et haute température a été directement versé, encore chaud, sur les fibres de bois traitées. La suite du procédé est identique à celle du procédé A.

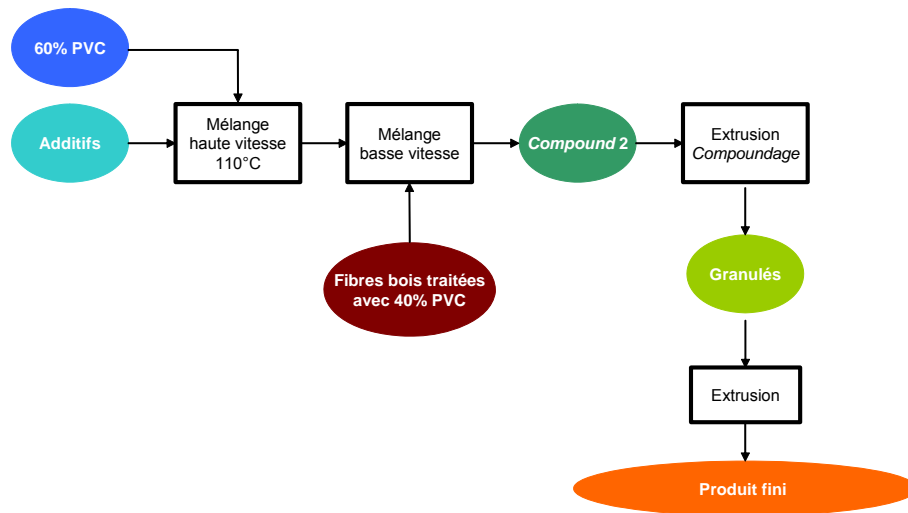


Figure V.7. Procédé pour l'élaboration des composites PVC/bois relatifs aux essais n°05, 06, 12 et 13. Procédé B.

Pour la série d'essais n°01-17, le mélange du PVC et de ses additifs a été réalisé dans un mélangeur PERIPLAST H250/C800 de 100 kg de capacité. 50 kg de chaque formulation polymère (matrices 1 et 2) ont été ainsi préparés. Le temps de mélange a été de 8-9 min environ. Le refroidissement du *compound* ainsi préparé a été refroidi dans un mélangeur basse vitesse, à 20°C. Comme mentionné précédemment, une voie différente a été suivie pour les essais n°05, 06, 12 et 13.

Pour la série d'essais n°45-51, le mélange du PVC et de ses additifs a été réalisé dans le même mélangeur : 5 batches de 100 kg ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment et 10 kg ont été utilisés pour cette série de tests. Le reste a servi à la fabrication des profilés relatifs à la série d'essais n°34-44.

Pour chaque série d'essais, les fibres de bois sèches (humidité < 1%) ont été mélangées au *compound 1* dans un mélangeur basse vitesse, à température ambiante. La masse de chaque formulation est de 5 kg pour la série d'essais 01-17 et de 2,5 kg pour la série n°34-44.

Le *compound 2* a été extrudé à l'aide d'une extrudeuse monovis HAAKE PolyLab Rheomex 252p sur laquelle a été montée une filière capillaire de 3 mm de diamètre et de rapport longueur/diamètre = 5. Les principales caractéristiques techniques de la vis utilisée sont les suivantes :

- facteur de compression = 2:1,
- diamètre extérieur : 18,9 mm
- longueur = 25D^{*},
- traitement de surface anti-corrosion.

L'extrudeuse dispose de trois zones de chauffe autour du fourreau refroidi par air comprimé. Un collier chauffant est fixé à la filière. Le profil de température a été déterminé après différentes étapes d'optimisation sur une formulation de base PVC-fibres de bois (60-40%). Le profil de températures utilisé a été : 165-170-175-175°C de la zone d'alimentation à la filière. Les différentes extrusions se sont déroulées à des vitesses de vis comprises entre 50 et 150 tr.min⁻¹ en moyenne selon le suréchauffement de la matière fondue (Tableau V.6). Une attention particulière a été portée afin d'obtenir des températures de matière fondue en sortie d'extrudeuse comparables (185°C environ).

L'extrudat de 3 mm de diamètre a ensuite été broyé à l'aide d'un broyeur à couteaux (FRITSCH - Pulverisette) équipé d'un tamis de 2 mm de diamètre. Les fins granulés obtenus ont été directement injectés dans un moule permettant d'obtenir des éprouvettes de dimensions normalisées pour les tests de flexion trois points.

La presse à injecter utilisée a été un appareil FANUC ROBOSHOT S-2000i 100A, le moule provenant de la société AXXICON. Les caractéristiques de la vis sont les suivantes :

- taux de compression : 1,5:1 (essais n°01-17) et 1,8:1 (essais n°45-51),
- diamètre extérieur de la vis : 25,9 mm,
- longueur = 25D.

Le fourreau dispose de trois corps de chauffe sans refroidissement. La buse d'injection dispose également d'un collier chauffant. Le moule est régulé en température par un circuit d'eau. Le profil de température du fourreau utilisé a été : 60-150-165-170-175°C, de la zone d'alimentation à la buse d'injection. Les paramètres essentiels d'injection sont donnés dans le Tableau V.6. Les paramètres diffèrent selon les essais en raison de la rhéologie de la matière fondue. Cependant, une attention particulière a été portée à limiter ces variations. Une différence de 200 bar (1600 ou 1800 bar) concernant la pression d'injection n'a montré aucune conséquence sur les propriétés mécaniques en flexion trois points du matériau. En effet, les propriétés mécaniques de l'essai n°06 (aucun agent compatibilisant) se sont avérées identiques indépendamment de la pression d'injection : $E = 5,2 \pm 0,1$ GPa,

* La longueur correspond à 25 fois le diamètre extérieur de la vis.

$\sigma_{\max} = 53,4 \pm 2,2$ MPa et $\varepsilon = 1,5\% \pm 0,1\%$ pour les éprouvettes injectées à 1600 bar et $E = 5,2 \pm 0,1$ GPa, $\sigma_{\max} = 56,5 \pm 3,9$ MPa et $\varepsilon = 1,6\% \pm 0,2\%$ pour celles injectées à 1800 bar.

N° essai	Extrusion			Injection		
	Température matière filière (°C)	Pression filière (bar)	Vitesse de vis (tr.min ⁻¹)	Température moule (°C)	Pression injection (bar)	Vitesse injection (mm.s ⁻¹)
01	180	235-240	150	60	1800	100
02	184	170-180	100	60	1800	50
03	183	216	150	60	1500	50
04	183	225	100	60	1800	50
05	181	187	100	50	1600	50
06	194	240	80	50	1800	50
07	181	210	150	60	1000	50
08	186	250	100	60	1800	50
09	183	190-195	60	60	1800	50
10	185	240	80	50	1800	50
11	187	260	40	50	2000	30
12	181	270	80	50	1800	50
13	196	235-240	50	50	1800	50
14	194	210	100	50	1600	50
15	184	215	120	50	1600	50
16	185	330-370	20	Impossible à injecter		
17	Impossible à mettre en forme					
45	191	145	80	40	1600	30
46	198	120	80	40	1600	30
47	191	170-210	80	80	2000	30
48	190	250-280	40-45	80	2000	30
49	190	290-320	35	80	2000	30
50	197	180	80	80	2000	30
51	195	191	50	80	2000	30

Tableau V.6. Principaux paramètres d'extrusion et d'injection des différents essais n°01-17 et 45-51.

V.2.3. Procédé de mise en forme pour les essais n°18-33

Comme le montre la Figure V.8, le début du procédé de mise en forme est identique au précédent : formulation et mélange de la matrice PVC à haute vitesse et à haute température (obtention du *compound* 1). Le mélangeur utilisé a été un mélangeur PERIPLAST de 15 kg de capacité. Trois batches de 12,5 kg ont été réalisés. La vitesse en bout de pale a été de 38 m.s⁻¹. Le temps de mélange a été de 8-9 min environ (le temps d'atteindre 110°C). Le refroidissement a été effectué dans un mélangeur basse vitesse à 20°C.

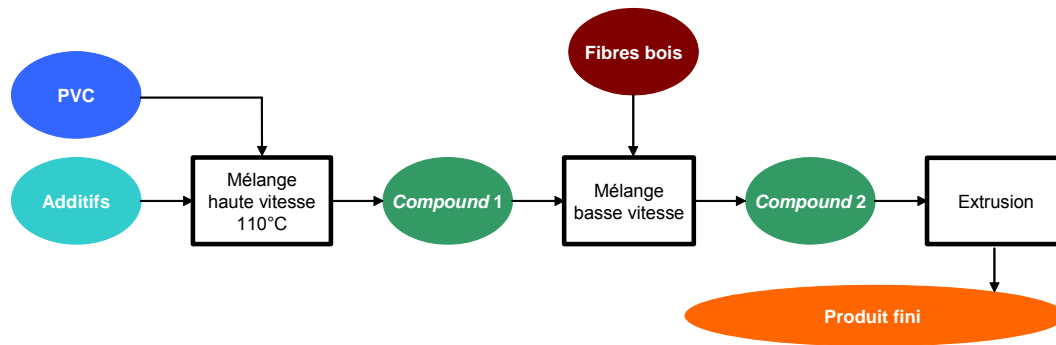


Figure V.8. Procédé de mise en forme suivi pour la réalisation des composites PVC/bois de la série d'essais n°18-33.

L'utilisation de déchets de menuiserie a nécessité plusieurs étapes intermédiaires de sélection, broyage et échantillonnage qui ont été détaillées au paragraphe V.1.1.

Une fois sélectionnées, les fibres ont été séchées à 100°C jusqu'à obtention d'une humidité résiduelle inférieure à 1% puis mélangées au *compound 1* à température ambiante, à basse vitesse afin d'obtenir la formulation finale (*compound 2*). L'extrusion a été réalisée à l'aide d'une extrudeuse HAAKE PolyLab CTW 100 avec bivis coniques contrarotatives de diamètre min/max 20/30 mm et de longueur 300 mm, munie d'une filière de section rectangulaire 25 x 5 mm.

Le fourreau dispose de trois zones de chauffe refroidies à l'air comprimé. La filière est également munie d'un collier chauffant non refroidi. Le profil de température choisi a été le suivant : 165-170-185-190°C de la zone d'alimentation à la filière. La vitesse de vis a été fixée à 50 tr.min⁻¹. Les profilés obtenus ont été refroidis à l'air et ont été entraînés par un tapis roulant afin d'obtenir des profilés de 1 mètre de longueur environ.

Les échantillons nécessaires aux caractérisations ultérieures ont été directement prélevés sur ces profilés.

V.2.4. Procédé de mise en forme pour les essais n°34-44

Une extrudeuse semi-industrielle, munie d'une zone de dégazage (pression = -0,7 bar) permettant d'éliminer la vapeur d'eau contenue dans le mélange fondu, a été utilisée. Le procédé de mise en forme suivi est présenté par la Figure V.9.

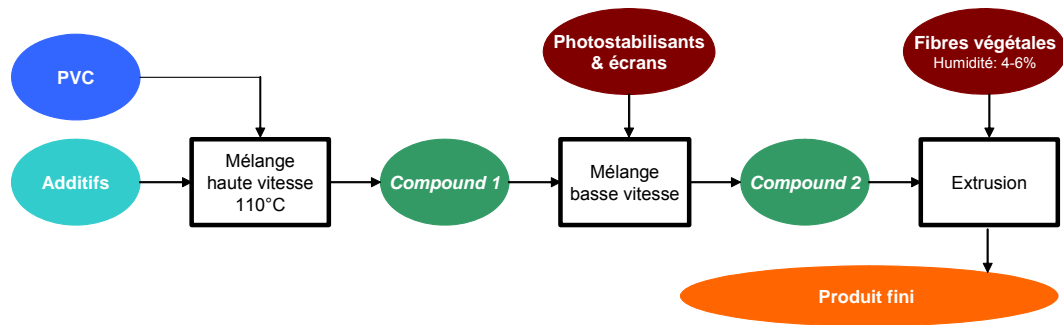


Figure V.9. Procédé de mise en forme suivi pour la réalisation des composites PVC/bois de la série d'essais n°34-44.

La préparation du *compound 1* a été effectuée à l'aide d'un mélangeur PERIPLAST H250/C800 de 100 kg de capacité. La vitesse en bout de pales a été de 38 m.s^{-1} et la température en fin de mélange de 110°C (atteinte en 8-9 min environ). Cinq batches de 100 kg ont ainsi été réalisés.

Les différents additifs utilisés ont été mélangés au *compound 1* dans un mélangeur basse vitesse à température ambiante.

Les fibres de bois ont été séchées à 65°C jusqu'à obtenir un taux d'humidité compris entre 4 et 6%.

L'extrusion a été réalisée à l'aide d'une extrudeuse CINCINATTI Fibrex T58 dont le schéma de principe est présenté à la Figure V.10. Ces essais se sont déroulés au TCKT[†], à Wels, en Autriche.

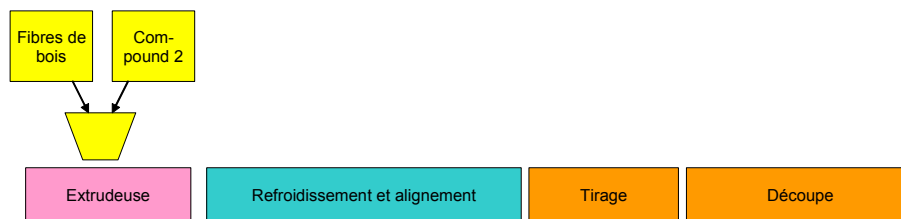


Figure V.10. Schéma simplifié de la ligne d'extrusion utilisée.

L'extrudeuse utilisée permet l'alimentation directe par plusieurs cylindres contenant la matrice pour l'un et les fibres de bois pour l'autre. Par un système de mesure du débit massique (pour les fibres) ou volumique (pour la matrice), la quantité de chacun des composés est introduite dans une trémie principale d'alimentation où a lieu le mélange final.

[†] Transfercenter für Kunststofftechnik

L'erreur de composition (par rapport à la composition souhaitée) a été estimée à $\pm 1\%$. La variation de composition au sein d'une même formulation est négligeable.

L'extrudeuse est munie de deux vis coniques de diamètre min/max 58/124 mm et de longueur 1185 mm (Figure V.11).

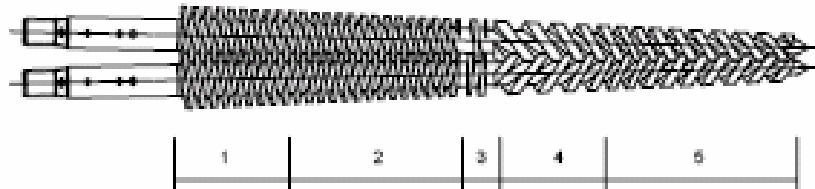


Figure V.11. Profil des vis utilisées dans l'extrudeuse CINCINNATI Fiborex T58.

Cinq zones peuvent être définies : alimentation (1), plastification (2), compression (3), dégazage (4), dosage (5). Le fourreau est refroidi à l'air comprimé après la zone de dégazage. Les vis sont refroidies par un système de circulation d'huile à 130°C . Le profil de température du fourreau a été fixé à $140-150-160-170-175-180^{\circ}\text{C}$ de la zone d'alimentation à la filière. Cette dernière présente un profil creux illustré par la Figure V.12. Elle est munie de 4 plaques de chauffe et est refroidie par une circulation d'eau à température ambiante.

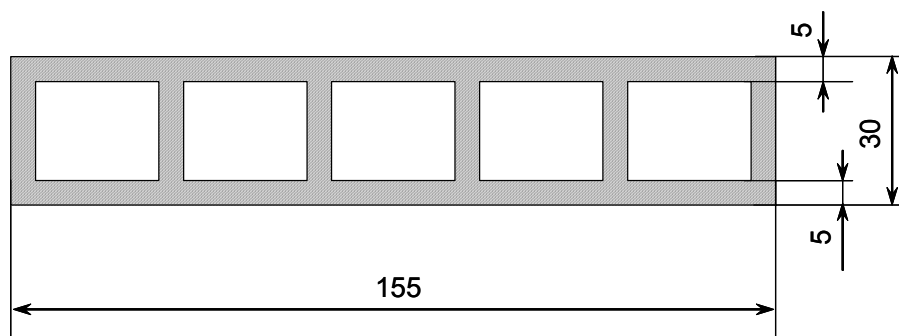


Figure V.12. Section des profilés d'extrusion (côtes en mm).

La vitesse d'extrusion a été de $12 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ (vitesse de vis) correspondant approximativement à un débit de matière de $35 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$. Le profilé a été refroidi à l'eau dès sa sortie. Un banc de tirage (force comprise entre 1 et 2 kN) et une zone de découpe des profilés ont été également prévus en continu (Figure V.10).

V.3. Traitements d'amélioration de l'adhésion fibre/matrice

Les matières nécessaires à la formulation des traitements sont rassemblées dans le Tableau V.1.

V.3.1. Ajout de MAPP

Le MAPP, sous forme de granulés de 2 mm de long pour 1 mm de diamètre environ, a été fourni par Sigma-Aldrich. Ces derniers ont été ajoutés pendant le mélange de la matrice et des fibres à température ambiante, à faible vitesse, à hauteur de 3% par rapport à la masse de fibres sèches (Tableau V.7).

Composés	Masse (g)
Matrice 1 ou 2	3000
MAPP	60
Fibres de bois sèches	2000

Tableau V.7. Composition de la formulation des essais n°02 ou 09.

La Figure V.13 présente les thermogrammes réalisés en DSC du composite sans traitement (essai n°08) et du composite avec ajout de MAPP (essai n°09). A 155°C environ, on observe un pic endothermique correspondant à la température de fusion du MAPP. La présence de ce pic permet de supposer que tout le MAPP n'a pas été greffé sur les fibres.

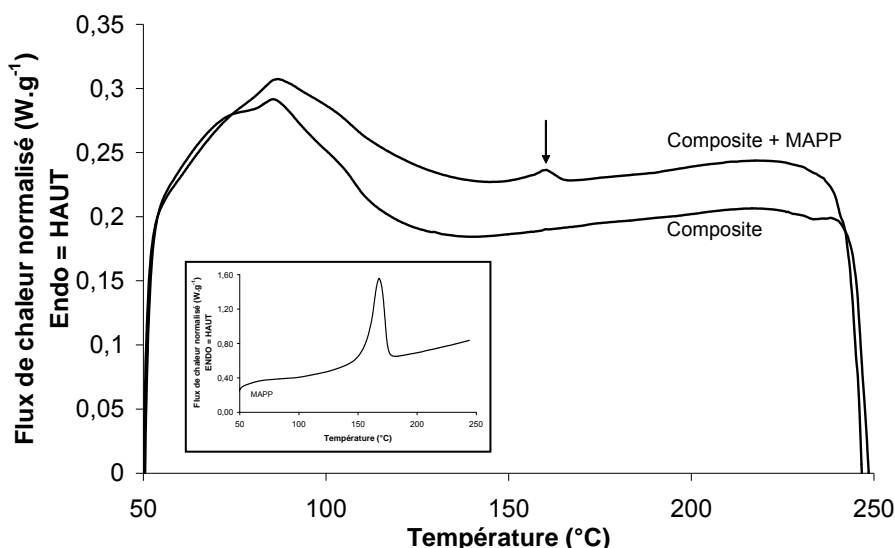


Figure V.13. Thermogrammes réalisés en DSC du composite sans traitement (essai n°08) et du composite avec ajout de MAPP (essai n°09). Mesures réalisées sous flux d'azote à 10°C.min⁻¹. Le thermogramme du MAPP est donné dans le cadre en bas à gauche.

Des analyses en réflexion totale atténuée en spectroscopie infrarouge ont aussi été réalisées mais aucune différence n'est apparue entre le composite sans traitement et le composite avec ajout de MAPP.

V.3.2. Traitements des fibres à l' amino-silane

Le protocole de traitement qui a été suivi a été le suivant : à 25°C, une solution d'éthanol-eau et d' amino-silane (Tableau V.8) a été versée sur les fibres non séchées tout en maintenant une agitation mécanique (mélangeur à pales). 2 L de solution ont été utilisés pour traiter 2 kg de fibres.

Composant	Quantité
Ethanol-eau (95:5 en volume)	2 L
Acide acétique	jusqu'à ajustement du pH entre 3,5 et 4
Amino-silane (A-1100)	10 mL (0,5% par rapport à la masse de fibres sèches)
Peroxyde de dibenzoyl anhydride	10 g (0,5% par rapport à la masse de fibres sèches)

Tableau V.8. Composition de la solution d' amino-silane pour le traitement de 2 kg de fibres de bois.

Les fibres ainsi traitées ont ensuite été laissées à l'air sous hotte pendant 24 h puis séchées en étuve (100°C) jusqu'à obtenir un taux d'humidité résiduelle proche de 1%. Une fois séchées, les fibres ont été mélangées à la matrice dans un mélangeur à pales, à température ambiante. L'efficacité du greffage n'a pas pu être confirmée par infrarouge sans doute à cause de la concentration trop faible en amino-silane. Les spectres des fibres de bois traitées insérées dans une pastille de KBr avant et après traitement sont identiques. Toutefois, en spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée du composite, on remarque une augmentation de l'indice éther de $3,9 \pm 0,4$ à $4,3 \pm 0,7$ après traitement (Figure V.14). Cet indice est défini comme étant le rapport de l'aire d'un des pics caractéristiques de la liaison éther à 1040 cm^{-1} et celle du pic caractéristique de la liaison C-H du groupement Cl-CH de la chaîne macromoléculaire du PVC à 1427 cm^{-1} .

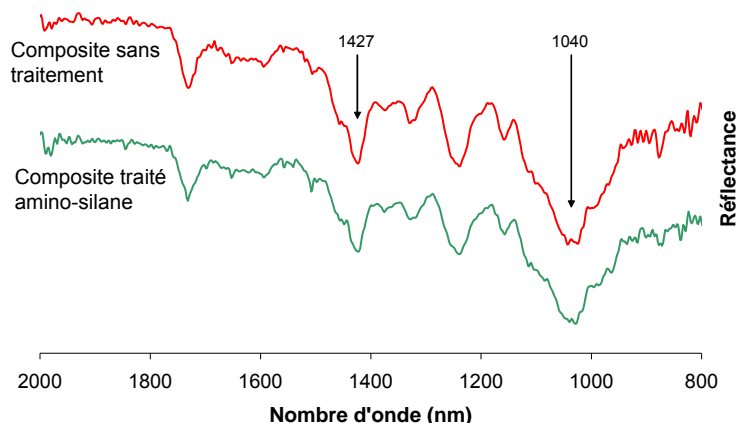


Figure V.14. Spectres infrarouges en réflexion totale atténuée du composite sans et avec traitement des fibres de bois avec la solution d' amino-silane.

Une augmentation relative de la concentration des liaisons éther par rapport à celle, considérée comme invariable, des liaisons C-H du PVC, permet de supposer que l'ajout d' amino-silane a créé des liaisons covalentes de type éther avec les groupes hydroxyles des fibres de bois.

V.3.3. Ajout de PMPPIC

Le PMPPIC, liquide très visqueux à 25°C, a été directement versé goutte à goutte sur la matrice sous agitation lente à hauteur de 12% par rapport à la masse de fibres sèches (Tableau V.9). Puis les fibres sont ajoutées et le brassage est encore maintenu pendant 30 min.

Composés	Masse (g)
Matrice 1 ou 2	3000
PMPPIC	240
Fibres de bois sèches	2000

Tableau V.9. Composition de la formulation des essais n°04 ou 11.

La présence du PMPPIC au sein du composite est mis en évidence par l'augmentation du signal des pics caractéristiques du noyau aromatique à 1457 et 1508 cm^{-1} (Figure V.15). Par contre, il est difficile de mettre en évidence la liaison covalente qui pourrait avoir lieu entre le PMPPIC et la fibre. Ni le pic caractéristique de la liaison amide primaire aromatique (vers 1300-1350 cm^{-1}), ni celui du groupement ester (vers 1730-1740 cm^{-1}) ne sont facilement observables : dans le premier cas, le signal associé est de moyenne intensité, dans le second cas, il se superpose au signal des groupements carbonyles présents dans le bois.

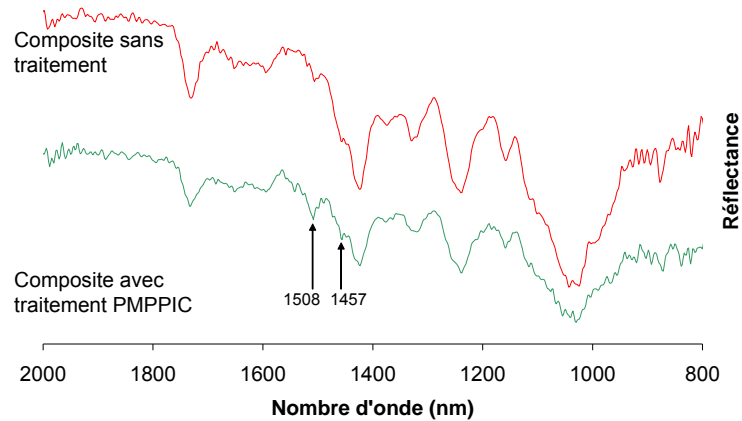


Figure V.15. Spectres infrarouges en réflexion totale atténuée du composite sans et avec l'ajout de PMPPIC.

V.3.4. Traitement alcalin des fibres et du PVC

10 L d'une solution de soude concentrée à 5% ont été versés sur 2 kg de fibres et 1 kg de PVC. L'ensemble a été agité pendant 1 h puis laissé décanter pendant 12 h. Le surnageant a été éliminé et une série de lavages à l'eau déminéralisée et décantations a été effectuée jusqu'à obtenir un surnageant de pH neutre. Après le dernier cycle, la fraction solide a été récupérée par filtration et placée sous hotte pendant une semaine. Elle a ensuite été séchée en étuve à 70°C pendant 24 h puis à 100°C jusqu'à obtenir un taux d'humidité résiduelle proche de 1%. Les effets du traitement alcalin des fibres sont visibles en spectroscopie infrarouge à 1734 cm^{-1} et à 1240 cm^{-1} environ (Figure V.16). Dans le premier cas, la diminution du pic à 1734 cm^{-1} correspondrait à la dissolution des hémicelluloses. Dans le second cas, la disparition du pic à 1242 cm^{-1} et l'apparition de deux nouveaux pics à 1246 et 1224 cm^{-1} serait attribuée à l'effet du mercerisage des fibres qui accompagne tout contact prolongé avec la soude.

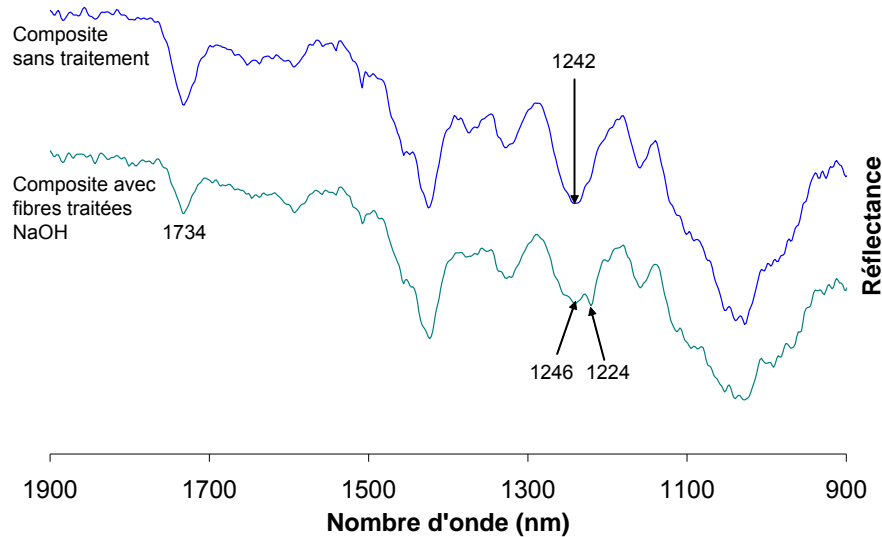


Figure V.16. Spectres infrarouges en réflexion totale atténuée du composite sans traitement et du composite renforcé par les fibres traitées avec la solution alcaline.

V.4. Vieillessement climatique accéléré des composites

Le vieillissement climatique accéléré a été effectué par la station d'essais de vieillissement naturel de Bandol selon la norme ISO 4892-1. Les paramètres utilisés sont les suivants :

- la température a été de 50°C,
- les échantillons ont été exposés pendant 1500 h à des cycles de à deux heures d'exposition aux rayons UV suivi d'une heure d'immersion dans l'eau à l'abri de la lumière et ainsi de suite.

Le vieillissement a été réalisé dans une enceinte de vieillissement accéléré ARTACC[®] H munie d'une lampe à mercure de 400 W : les échantillons ont été disposés sur un porte-échantillons cylindrique tournant (Figure V.17). Pour chaque formulation, cinq échantillons de dimension 85x19x5 mm ont été exposés.

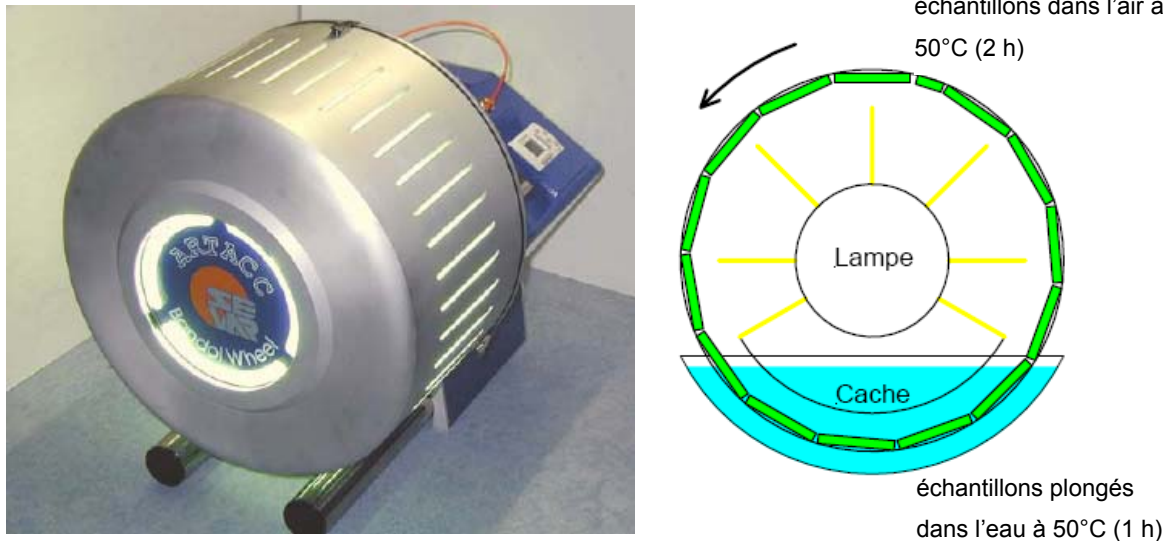


Figure V.17. Photographie de l'enceinte de vieillissement accéléré utilisée et principe de fonctionnement.

V.5. Caractérisation physique et physico-chimique des composites

V.5.1. Rhéologie de la matière fondue

Les mesures rhéologiques de la matière fondue ont été effectuées selon la norme ISO 11443 par extrusion à l'aide d'un extrudeur monovis HAAKE PolyLab Rheomex 252p (déjà présenté au paragraphe V.2.2) muni d'une filière capillaire de 3 mm de diamètre et de rapport longueur/diamètre égal à 5. Les paramètres rhéologiques calculés ont été la viscosité, la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement. Les formules de calcul sont présentées ci-dessous :

- contrainte de cisaillement apparente : $\tau_{app} = \frac{P \cdot D}{4 \cdot L}$ (Pa),
- vitesse de cisaillement apparente : $\dot{\gamma}_{app} = \frac{32 \cdot Q}{\pi \cdot D^3}$ (s⁻¹).

Avec :

- P : pression du fluide dans le capillaire (Pa),
- D : diamètre du capillaire (mm),
- L : longueur du capillaire (mm),
- Q : débit volumique (mm³.s⁻¹) calculé comme suit : $Q = \frac{\dot{m}}{\rho}$ où \dot{m} est le débit massique (g.s⁻¹) et, ρ la masse volumique (g.mm⁻³).

La pression et le débit massique sont les deux paramètres mesurés en temps réel et à partir desquels il est possible de calculer la contrainte et la vitesse de cisaillement apparentes selon les trois équations précédentes. La viscosité apparente est ensuite calculée comme suit :

$$\eta_{\text{app}} = \frac{\tau_{\text{app}}}{\gamma_{\text{app}}} \text{ (Pa.s)}.$$

Chaque mesure de viscosité comporte l'enregistrement de sept points correspondant à sept vitesses de vis différentes comprises entre 10 et 150 tr.min⁻¹. Chacun de ces points est une moyenne de trente mesures dans des conditions de pression et d'écoulement stables.

Pour chaque point, les informations suivantes sont enregistrées :

- vitesse de vis,
- vitesse de cisaillement,
- couple moteur,
- débit,
- contrainte de cisaillement,
- temps,
- température de chaque zone et température de la matière en début et en fin d'extrudeuse,
- viscosité apparente,
- pression du fluide dans le capillaire.

La correction de Rabinovitch, permettant de prendre en compte l'inconstance de la viscosité, est directement réalisée par l'appareil et le logiciel. En revanche, la correction de Bagley, permettant de corriger les effets de bords n'est pas utilisée dans cette étude. Le but de ces mesures étant de comparer la viscosité des différentes formulations, il a été choisi de travailler directement sur les paramètres rhéologiques apparents. En pratique, les valeurs obtenues sont dépendantes de la filière capillaire utilisée.

Une fois les données rhéologiques obtenues, il est classique en plasturgie de s'intéresser plus particulièrement à l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. La Figure V.18 présente l'allure classique de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour un fluide non newtonien. Jusqu'à une vitesse de cisaillement seuil, la viscosité du fluide est indépendante de la vitesse de cisaillement : le fluide se comporte comme un fluide newtonien. A partir de cette valeur seuil, la viscosité décroît lorsque la vitesse de cisaillement augmente : il s'agit du domaine viscoélastique pour lequel le comportement du fluide peut être modélisé.

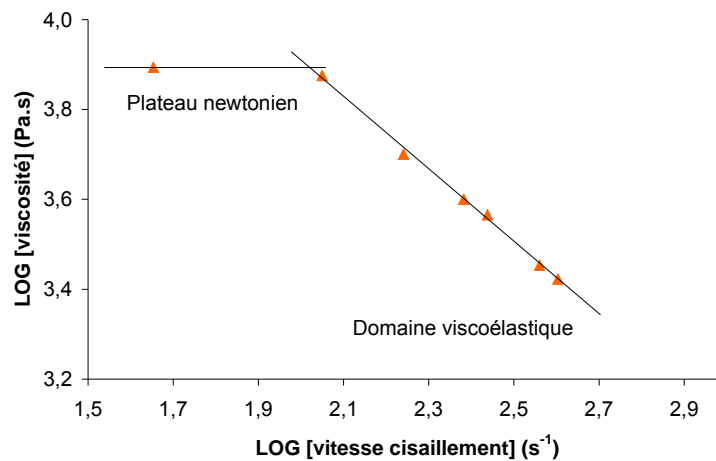


Figure V.18. Exemple de l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour un composite PVC/bois (60-40).

Il en existe plusieurs modèles. Un des plus utilisés, et qui, dans le cas de notre étude, fonctionne très bien, est la loi de puissance : $\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$ avec η , la viscosité et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement. k et n sont des constantes respectivement appelées consistance et indice d'écoulement ou indice de fluidité.

Les données qui ont été présentées dans le manuscrit sous forme de graphique correspondent aux mesures du domaine viscoélastique.

V.5.2. Détermination de la masse volumique

La masse volumique du matériau étant nécessaire au calcul du débit volumique, une petite quantité du matériau a été préalablement extrudée pour la mesure.

Elle a été réalisée à l'aide d'une balance de précision SARTORIUS MC210P dotée d'un montage de détermination de la masse volumique par immersion dans un liquide. Le liquide utilisé a été l'eau déminéralisée et la température de mesure était comprise entre 15 et 20°C. La masse volumique de l'eau déminéralisée a été considérée constante et égale à 1 g.cm^{-3} . La

masse volumique est calculée comme suit : $\rho = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{liq}}} \cdot \rho_{\text{liq}}$ où m_{air} correspond à la masse

du matériau mesurée à l'air ambiant et m_{liq} est la masse du matériau mesurée en immersion dans le liquide. Trois mesures sur trois échantillons différents ont été effectuées.

V.5.3. Analyse d'images

La taille des fibres a été mesurée par analyse d'images à l'aide d'un scanner haute définition pour l'acquisition des images (EPSON Perfection 3200 Photo) et du logiciel Diashape pour l'analyse. Les images ont été numérisées à une résolution de 2400 dpi. Les paramètres de traitement des images sont illustrées par le « masque » utilisé pour sélectionner le type de fibres à mesurer (Figure V.19). Pour chaque échantillon, trois acquisitions d'images et trois analyses ont été effectuées.

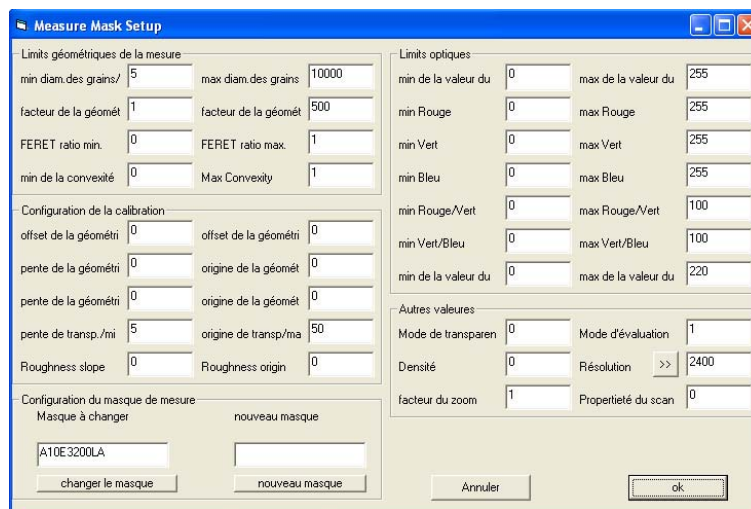


Figure V.19. Masque de sélection utilisé pour l'analyse des images afin de mesurer la taille des fibres.

V.5.4. Observations microscopiques

Les observations en microscopie optique ont été réalisées avec une loupe NIKON SMZ 1500 munie d'une caméra digitale NIKON DXM 1200.

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été effectuées avec un microscope LEO 435 VP sous un vide d'environ 10^{-9} bar ou sous pression réduite ($5 \cdot 10^{-3}$ bar). Dans le premier cas, les échantillons ont été métallisés à l'argent et le signal des électrons secondaires a été observé. Dans le second cas, la métallisation n'a pas été nécessaire et le signal des électrons rétrodiffusés a été observé. Nous avons fait varier la tension d'accélération entre 5 et 10 kV selon les échantillons et les grossissements.

V.5.5. Analyses spectroscopiques en rayonnement infrarouge

Le spectromètre utilisé est un appareil JASCO FT/IR-460 Plus. Les mesures présentées dans ce manuscrit ont été effectuées :

- en transmittance sur des pastilles de KBr de 250 mg contenant environ 3 mg de matière broyée et pressées à 27,6 MPa.
- ou en réflexion totale atténuée sur des lamelles de matériau de 50 μm d'épaisseur. Dans ce cas, une pointe en germanium a été utilisée pour la réflexion.

Le Tableau V.10 présente les informations importantes des différentes séries d'analyses.

Echantillons	Méthode	Echantillon	Nombre de mesures	Résolution (cm^{-1})
Fibres d'eucalyptus	Transmittance	Pastille KBr	64	4 et 2
Fibres de curupixa	Transmittance	Pastille KBr	64	4 et 2
Echantillons n°08 à 17	Réflexion totale atténuée	Lamelle de 50 μm d'épaisseur (3 par essai)	10	4
Echantillons n°45 à 51	Réflexion totale atténuée	Lamelle de 50 μm d'épaisseur (3 par essai)	10	4

Tableau V.10. Méthode et paramètres utilisés pour l'analyse en spectroscopie infrarouge.

V.5.6. Analyses spectroscopiques en rayonnement ultraviolet

L'analyse spectroscopique en rayonnement ultraviolet a été utilisée pour mesurer la longueur des séquences polyènes dans le PVC. Cette technique est employée pour quantifier la dégradation thermique et photochimique du PVC. Elle se base sur l'effet bathochrome (augmentation de la longueur d'onde d'absorption) que produit l'ajout d'une insaturation dans la séquence polyène : chaque nouvelle insaturation provoque le déplacement du maximum d'absorption de la séquence de 30 nm environ. Les maxima qui sont présents sur le spectre UV de l'échantillon correspondent à une longueur précisément. Il est connu qu'à 285 nm, le nombre d'insaturations dans la séquence polyène est de 3. Le comptage s'effectue à partir de cette longueur d'onde. La concentration en séquence polyène est directement proportionnelle à l'intensité d'absorption mais, dans notre cas, à cause de la présence de nombreuses molécules, le système analysé est trop complexe ce qui ne permet pas un calcul fiable.

Les échantillons broyés de polymère (250 mg) ou de composite (416 mg pour un renfort de 40% de fibres) ont été dissous dans 25 mL de tétrahydrofurane (THF) pendant une semaine sous agitation mécanique de manière à obtenir une solution concentrée à 1% en polymère. Après décantation, la solution a été prélevée et filtrée sur membrane en fibres de verre de porosité 0,7-1 μm pour analyse. Des solutions contrôles de THF ont été réalisées afin de tenir compte du possible effet du solvant sur le spectre UV du polymère. Pour les solutions des échantillons composites, l'analyse a été réalisée sur une solution de THF dans laquelle des fibres de bois (ou de cellulose) en concentration équivalente à celle du composite ont été

laissées et agitées dans les mêmes conditions afin de s'assurer qu'aucun signal en spectroscopie UV ne soit dû à un extractible du bois ou de la cellulose.

L'appareil utilisé a été un spectrophotomètre UV-VIS HEWLETT PACKARD 8452A. Les analyses ont été effectuées dans une cellule en quartz de 1 cm de largeur pendant une seconde pour un intervalle de longueur d'onde compris entre 200 et 700 nm. Dix spectres ont été mesurés.

V.5.7. Analyses spectroscopiques en rayonnement visible

L'analyse spectroscopique en rayonnement visible a été utilisée pour mesurer la concentration en polyphénols totaux extractibles à l'eau des fibres de curupixa et d'eucalyptus. Les solutions d'extraction préalablement préparées selon la méthode de Folin Ciocalteu (cf. paragraphe V.1.2.2) ont été analysées à 760 nm pendant 1 s. L'analyse spectroscopique a été effectuée à l'aide d'un spectromètre UV-VIS HEWLETT PACKARD 8452A dans une cuve en quartz de 1 cm de large. Une mesure de blanc est réalisée en début d'expérience sur de l'eau ultra pure. Pour chaque échantillon, trois solutions ont été analysées. Chaque analyse est basée sur l'enregistrement de sept mesures.

V.5.8. Test d'immersion dans l'eau

Le protocole utilisé est très proche de celui de la norme NF EN 317 sur la détermination du gonflement en épaisseur après immersion dans l'eau pour les panneaux de particules et panneaux de fibres.

Le test est réalisé dans un récipient rempli d'eau déminéralisée, muni d'une grille sur laquelle sont déposés les échantillons (Figure V.20). La température du bain se situe entre 17 et 20°C. La durée du test est de 24 h. Préalablement, les échantillons sont insérés dans une enceinte climatique (25°C, 60% d'humidité) jusqu'à ce que leur masse soit constante. Cette masse est considérée comme constante lorsque sa variation est inférieure à 0,1% sur un intervalle de 24 h. Les cotes et la masse des échantillons ont été mesurées avant et après immersion.



Figure V.20. Dispositif mis en place pour le test d'immersion dans l'eau pendant 24 h.

Le Tableau V.11 indique les dimensions et le nombre d'éprouvettes testées pour chaque formulation selon la série d'essais.

N° échantillons	Dimension éprouvette (longueur x largeur x épaisseur, mm)	Nombre d'éprouvettes/formulation
01-17	80 x 10,1 x 4,1	9
18-33	50 x 25 x 6	10
34-44	42,5 x 18 x 5	8

Tableau V.11. Nombre et dimensions des éprouvettes testées pour chaque échantillon selon la série d'essais pour le test d'immersion dans l'eau pendant 24 h.

V.5.9. Chromatographie par exclusion stérique

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe HPLC DIONEX constitué de deux modules : une pompe P580 Pump, un passeur d'échantillons ASI-100 Automated Sample Injector. Deux colonnes DIONEX PLgel Mixed-D 5 μm de 300 mm de longueur et 7,5 mm de diamètre ont été montées en série. Le détecteur utilisé est un diffractomètre PRECISION INSTRUMENTS Refractive index detector Iota 2. Les colonnes ont été calibrées avec des étalons de polystyrène (PS). Ainsi la masse molaire en masse du PVC est donnée en Da (équivalent PS).

L'éluant utilisé est le THF avec un débit de 1 mL.min⁻¹. Les mesures se sont déroulées à 25°C. Les échantillons analysés étaient des solutions de THF dans lequel a été dissous le matériau

(concentration : 1% en polymère) pendant une semaine sous agitation mécanique et après filtration sur membrane PTFE de porosité 0,45 μm . Les analyses ont été répétées trois fois pour chaque échantillon.

V.5.10. Colorimétrie

Les mesures de colorimétrie ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre DATACOLOR Micro Flash selon la norme ISO 7724. Pour chaque mesure, on relève trois valeurs : L^* , a^* et b^* qui correspondent au modèle CIE[‡] Lab permettant de définir précisément une couleur. Dans ce modèle, L^* indique la luminance qui va de 0 (noir) à 100% (blanc), a^* représente la gamme de couleurs allant du vert (-128) au rouge (127) et b^* représente la gamme de couleurs du bleu (-128) au jaune (127). La Figure V.21 illustre le domaine a^* , b^* pour une luminance de 50%.

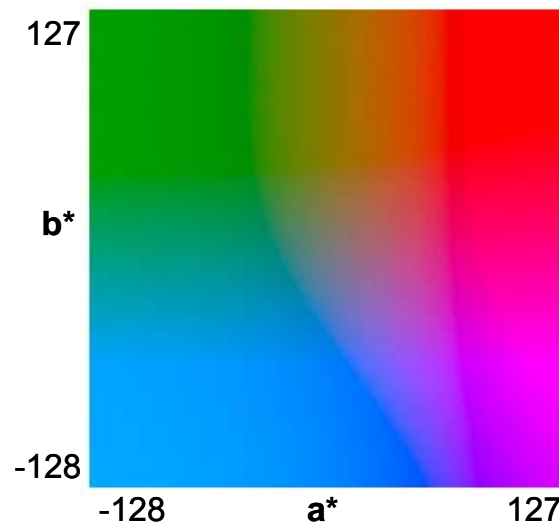


Figure V.21. Domaine a^* , b^* pour une luminance de 50%.

Chaque mesure (L^* , a^* , b^*) a été effectuée sur un point pour les cinq éprouvettes de chaque essai. Le changement global de couleur ΔE^* est calculé pour chaque échantillon à partir de l'équation suivante : $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ où ΔL^* , Δa^* et Δb^* sont respectivement les différences, à un temps de vieillissement donné, de L^* , a^* et b^* par rapport à leur valeur initiale.

[‡] CIE : Commission Internationale de l'Eclairage

V.6. Caractérisation mécanique des composites

V.6.1. Flexion trois points

Les tests de flexion trois points ont été réalisés à l'aide d'une machine TINIUS OLSEN H5KT. Ils ont été effectués en accord avec la norme ISO 178 (*Détermination des propriétés en flexion des plastiques*). Le schéma de principe du test est présenté par la Figure V.22.

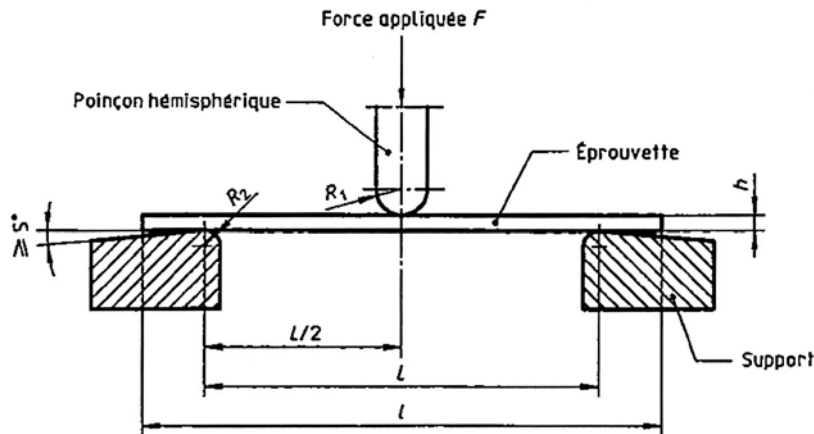


Figure V.22. Schéma de mise en place du test de flexion trois points montrant l'éprouvette de flexion dans sa position de départ essai.

Les différents paramètres fixes pour tous les essais, ont été les suivants :

- rayon du poinçon (R_1) : 5,0 mm
- rayon du support (R_2) : 5,0 mm
- écartement entre appuis (L) : il a été calculé selon la norme par l'équation suivante :

$$L = (16 \pm 1) \cdot \bar{h}$$
, avec \bar{h} , moyenne des épaisseurs au centre de la série d'éprouvettes.
- vitesse de l'essai (traverse) : $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,
- cellule de mesure = 5 kN

Les formules de calcul de la contrainte σ (MPa) et de la déformation ε (%) sont :

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}, \text{ F : force appliquée (N), b et h étant respectivement la largeur (mm) et}$$

l'épaisseur (mm) de l'éprouvette,

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot h \cdot x}{L^2}, \text{ x : déplacement de la traverse (mm).}$$

Les essais se sont déroulés à température ambiante. Avant caractérisation, les éprouvettes ont été placées pendant au moins une semaine dans une enceinte climatique (25°C , 60%

d'humidité relative). Les paramètres variables des différents essais sont présentés au Tableau V.12.

N° échantillons	Dimension éprouvette (longueur x largeur x épaisseur, mm)	Ecartement des appuis (mm)	Nombre éprouvettes/formulation
01-17	80 x 10 x 4	64	10
18-33	100 x 25 x 6	80	10
34-44	85 x 19 x 5	70	5
45-51	80 x 10 x 4	64	6

Tableau V.12. Informations relatives au test de flexion trois points en fonction de la série d'échantillons. La largeur et l'épaisseur de chaque éprouvette ont été mesurées précisément avant chaque essai.

V.6.2. Choc Charpy sans entaille

Ce test a été effectué selon la méthode de Charpy en utilisant des éprouvettes sans entaille, non normées. L'appareillage utilisé a été un mouton pendule Charpy de marque FRANK. Le principe du test est présenté par la Figure V.23.

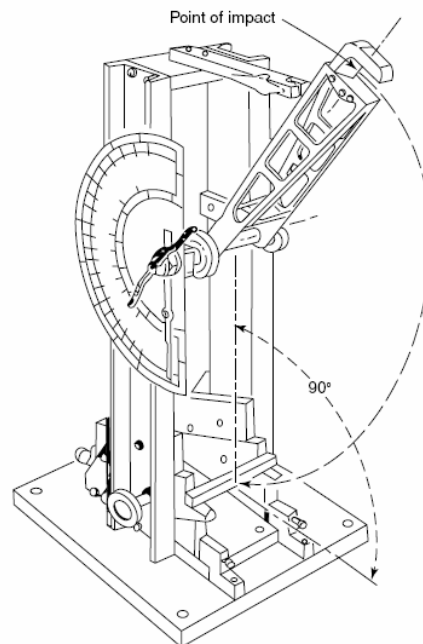


Figure V.23. Schéma du mouton pendule et de son principe.

La résilience K , exprimée en joule par unité de surface, correspond à l'énergie absorbée par le matériau en fonction de l'aire de la surface de rupture (généralement la section transversale) :

$$K = \frac{W}{S} \text{ où } W \text{ est le travail (J) nécessaire à la rupture du matériau et } S \text{ l'aire de la surface (m}^2\text{)}$$

de rupture du matériau. Par convenance, la résilience a été exprimée en $\text{mJ}\cdot\text{mm}^{-2}$. L'énergie développée par le pendule lors de sa chute est de 7,5 J.

Les éprouvettes ont été positionnées de telle manière que l'impact ait lieu selon la dimension la plus faible (Figure V.24). La norme pour ce type de test n'a pas été respectée puisqu'il aurait été nécessaire d'utiliser des éprouvettes de section carrée.

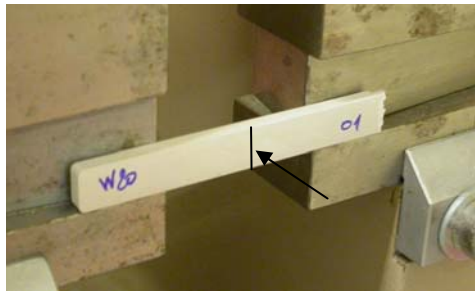


Figure V.24. Positionnement initial de l'éprouvette sur les appuis du mouton pendule pour le test de choc Charpy.

Avant toute mesure, les éprouvettes ont été placées dans l'enceinte climatique (20°C , 65% d'humidité relative) pendant au moins une semaine. Les tests ont été réalisés à température ambiante. Les dimensions et le nombre d'éprouvettes testées par formulation pour chaque série d'essais sont présentés au Tableau V.13

N° échantillons	Dimension éprouvette (longueur x largeur x épaisseur, mm)	Nombre éprouvettes/formulation
01-17	80 x 10 x 4	10
18-33	80 x 12 x 6	10
34-44	85 x 9 x 5	8
45-51	80 x 10 x 4	4

Tableau V.13. Dimensions et nombre d'éprouvettes testées par formulation lors des tests de choc Charpy sans entaille selon la série d'échantillons. La largeur et l'épaisseur de chaque éprouvette ont été mesurées précisément avant chaque essai.

V.7. Caractérisation thermique des composites

V.7.1. Analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC)

Les transitions thermiques des matériaux développées ont été mesurées en calorimétrie à balayage différentiel. L'appareillage utilisé a été un calorimètre PERKIN ELMER Pyris 1. Les essais ont été réalisés sous flux d'azote ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), dans des creusets en aluminium ouverts, pour un intervalle de température de 50 à 250°C et à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La

température de transition vitreuse des matériaux a été la principale transition recherchée. Elle a été déterminée par la méthode des tangentes (Figure V.25). La température de transition vitreuse correspond au milieu du segment [AB].

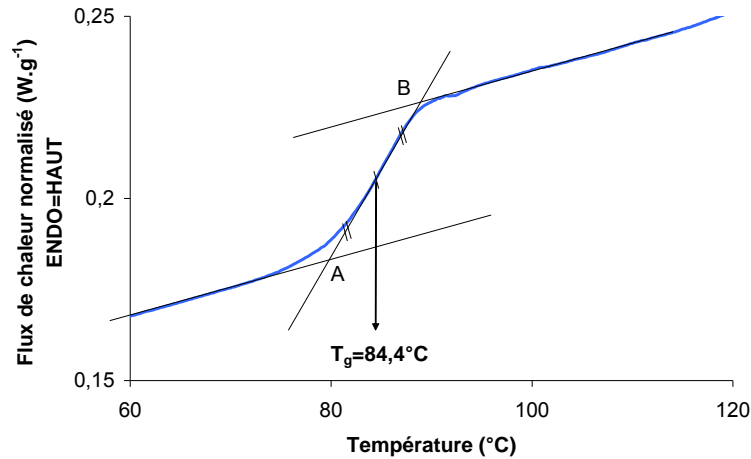


Figure V.25. Exemple de mesure de la température de transition vitreuse en DSC. La température de transition vitreuse ainsi mesurée correspond à celle pour laquelle 50% de la transition a eu lieu.

V.7.2. Analyse thermo-gravimétrique (ATG)

Les analyses thermo-gravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil TGA/DTA (*Thermogravimetric Analysis - Differential Thermal Analysis*) PERKIN ELMER Diamond sous flux d'air (100 mL.min^{-1}) pour un intervalle de température compris entre 25 et 400°C et à une vitesse de $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. Les creusets utilisés sont en aluminium. Ces analyses ont permis de mesurer la température de dégradation thermique des matériaux. Elle correspond au début de la dégradation (*onset*), et a été définie comme la valeur de la température à l'intersection des tangentes comme illustré par la Figure V.26.

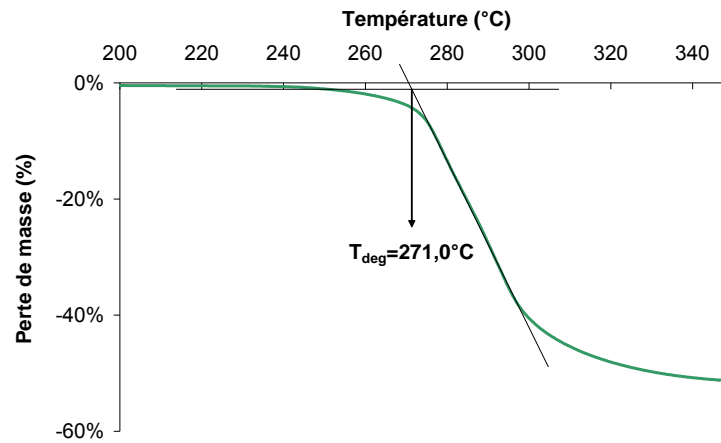


Figure V.26. Exemple de mesure de la température de dégradation thermique en ATG. Ainsi mesurée, la température de dégradation thermique correspond au début de la dégradation.

V.8. Références

1. Van Soest P.J., Wine R.H. Determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate. *Journal of AOAC* **51**(4):780-785 (1968).
2. Montreau F.R. Sur le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins par la méthode Folin-Ciocalteu. *Connaissance de la vigne et du vin* **6**:397-404 (1972).

ANNEXES

VI. ANNEXES	221
VI.1. RESULTATS GLOBAUX DES TESTS MECANIQUES	221
VI.2. RESULTATS GLOBAUX DES TESTS D'IMMERSION DANS L'EAU PENDANT 24 H	223
VI.3. RESULTATS GLOBAUX DES ANALYSES THERMIQUES	225
VI.4. VALORISATION SCIENTIFIQUE DE LA RECHERCHE	227
VI.4.1. <i>Communications par affiche avec publication des actes</i>	227
VI.4.2. <i>Communications orales avec publication des actes</i>	229
VI.4.3. <i>Publications dans des périodiques à comité de lecture</i>	234

VI. ANNEXES

VI.1. Résultats globaux des tests mécaniques

Le Tableau VI.1 présente les résultats des tests de flexion trois points et de résistance au choc Charpy sans entaille effectués sur les différentes formulations.

N° essai	Flexion trois points				Choc Charpy sans entaille			
	Module élastique (GPa)		Contrainte maximale (MPa)		Déformation à la rupture (%)		Résilience (mJ.mm ⁻²)	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
01	4,9	0,1	53,5	1,7	1,8%	0,1%	7,1	1,0
02	4,6	0,2	43,1	0,9	1,6%	0,1%	5,0	0,5
03	4,5	0,2	48,3	6,2	1,8%	0,2%	7,5	1,2
04	4,3	0,2	59,2	6,1	1,9%	0,2%	5,7	1,1
05	5,4	0,2	68,0	1,1	1,9%	0,1%	7,7	0,9
06	5,2	0,1	56,5	3,9	1,6%	0,2%	6,3	1,2
07	2,7	0,1	66,4	1,9	pas de rupture	n.a.	17,7	4,3
08	5,3	0,2	62,1	7,0	1,6%	0,1%	6,4	0,6
09	5,1	0,2	45,6	2,3	1,6%	0,1%	5,9	0,7
10	5,9	0,3	79,9	6,5	1,7%	0,1%	7,0	1,1
11	5,6	0,1	76,9	5,4	1,8%	0,2%	6,6	1,7
12	6,0	0,2	80,8	5,4	1,9%	0,1%	8,3	1,1
13	6,1	0,2	73,0	4,6	1,5%	0,1%	8,0	2,3
14	4,6	0,1	75,0	1,4	3,4%	0,4%	12,6	1,0
15	4,6	0,1	72,5	3,4	3,6%	0,5%	14,4	1,4
16	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
17	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
18	1,8	0,0	53,7	0,6	pas de rupture	n.a.	35,5	11,4
19	1,9	0,0	39,9	1,0	3,9%	0,2%	14,5	3,4
20	1,3	0,2	26,0	0,8	4,6%	0,5%	6,0	1,2
21	1,8	0,2	25,4	0,7	2,6%	0,3%	3,9	0,4
22	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23	1,4	0,1	25,4	0,7	4,6%	0,3%	5,9	0,7
24	2,1	0,1	27,6	0,8	2,2%	0,1%	3,6	0,4
25	4,4	0,1	34,3	2,7	1,1%	0,2%	3,7	0,4
26	1,8	0,2	26,3	1,0	2,6%	0,3%	4,0	0,6
27	1,6	0,2	30,7	2,4	4,5%	0,3%	5,9	0,7
28	3,2	0,4	47,6	4,7	2,1%	0,2%	5,4	0,9
29	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30	1,5	0,1	28,1	1,1	4,5%	0,3%	7,6	0,7
31	2,8	0,2	33,8	1,7	1,8%	0,1%	4,3	0,6
32	5,0	0,4	67,2	1,0	1,5%	0,1%	3,9	0,8
33	2,6	0,2	32,8	1,8	2,1%	0,1%	4,7	1,1
34	2,2	0,2	72,0	1,1	pas de rupture	n.a.	58,4	50% non

								cassés
35	2,6	0,1	70,4	2,2	pas de rupture	n.a.	133,2	75% non cassés
36	3,3	0,1	53,9	1,5	3,1%	0,1%	12,5	1,6
37	4,1	0,2	43,1	2,6	1,7%	0,1%	7,1	0,6
38	3,6	0,4	28,8	2,3	1,1%	0,1%	4,8	0,7
39	3,7	0,1	37,9	1,3	1,5%	0,0%	7,0	0,7
40	4,1	0,2	42,3	1,7	1,4%	0,1%	6,7	1,0
41	4,4	0,3	47,2	2,3	1,3%	0,0%	6,1	0,6
42	5,0	0,2	49,3	1,3	1,2%	0,0%	5,8	0,5
43	4,1	0,4	44,9	1,5	1,4%	0,1%	6,2	0,6
44	5,0	0,5	70,5	3,7	1,5%	0,1%	7,3	1,4
34**	2,5	0,3	71,1	2,0	pas de rupture	n.a.	n.a.	n.a.
35**	2,6	0,2	69,3	1,0	pas de rupture	n.a.	n.a.	n.a.
37**	2,7	0,1	38,1	1,5	2,0%	0,1%	n.a.	n.a.
38**	1,1	0,1	17,1	1,1	1,9%	0,2%	n.a.	n.a.
40**	2,5	0,2	38,3	2,8	1,8%	0,1%	n.a.	n.a.
41**	3,1	0,2	40,2	2,6	1,6%	0,1%	n.a.	n.a.
42**	3,1	0,1	41,4	3,0	1,5%	0,0%	n.a.	n.a.
43**	3,1	0,5	41,5	4,8	1,6%	0,2%	n.a.	n.a.
44**	4,2	0,5	60,9	3,0	1,5%	0,1%	n.a.	n.a.
45	3,0	0,0	73,3	0,6	pas de rupture	n.a.	34,9	18,3
46	3,0	0,1	72,7	0,5	pas de rupture	n.a.	139,1	75% non cassés
47	6,1	0,1	75,2	3,4	1,7%	0,1%	8,0	1,2
48	6,6	0,1	85,9	1,3	1,7%	0,0%	7,9	1,5
49	6,4	0,1	80,0	2,7	1,6%	0,1%	6,6	0,6
50	5,9	0,2	55,6	0,9	1,6%	0,1%	7,6	0,5
51	6,3	0,1	79,4	2,8	1,5%	0,1%	7,7	1,3

** essais réalisés après 1500 h de vieillissement climatique accéléré.

Tableau VI.1. Résultats des tests mécaniques en flexion trois points et en choc Charpy sans entaille effectués sur l'ensemble des échantillons.

VI.2. Résultats globaux des tests d'immersion dans l'eau pendant 24 h

Le Tableau VI.2 présente les résultats des essais d'immersion dans l'eau pendant 24 h à 20°C de toutes les formulations testées.

N° essai	Immersion dans l'eau 24 h à 20°C			
	Variation masse (%)		Variation épaisseur (%)	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
01	0,7%	0,1%	0,7%	0,2%
02	0,8%	0,2%	0,6%	0,3%
03	0,8%	0,1%	0,8%	0,3%
04	0,5%	0,1%	0,3%	0,1%
05	0,9%	0,2%	0,7%	0,2%
06	0,0%	0,0%	-0,1%	0,2%
07	0,5%	0,1%	0,5%	0,1%
08	0,7%	0,1%	0,9%	0,2%
09	0,3%	0,1%	0,5%	0,2%
10	0,6%	0,1%	0,7%	0,1%
11	0,5%	0,2%	0,6%	0,2%
12	0,5%	0,1%	0,6%	0,1%
13	0,2%	0,0%	0,3%	0,2%
14	0,2%	0,0%	0,2%	0,0%
15	0,4%	0,1%	0,3%	0,2%
16	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
17	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
18	0,0%	0,0%	-0,2%	0,2%
19	0,0%	0,0%	0,0%	0,2%
20	1,4%	0,1%	0,5%	0,4%
21	2,1%	0,1%	0,9%	0,7%
22	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23	1,1%	0,1%	-0,1%	0,6%
24	2,2%	0,1%	0,6%	0,4%
25	2,7%	0,2%	1,9%	0,5%
26	2,8%	0,2%	0,4%	0,5%
27	0,8%	0,1%	0,3%	0,6%
28	0,8%	0,0%	0,1%	0,5%
29	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30	0,8%	0,0%	0,1%	0,5%
31	1,4%	0,0%	0,3%	0,2%
32	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33	1,7%	0,1%	0,5%	0,6%
34	0,0%	0,0%	-0,6%	0,7%
35	0,0%	0,0%	0,0%	0,7%

36	0,4%	0,0%	2,0%	1,1%
37	1,2%	0,1%	3,2%	0,5%
38	3,3%	0,1%	4,2%	0,6%
39	1,1%	0,1%	2,2%	0,6%
40	1,0%	0,0%	2,1%	0,4%
41	1,1%	0,1%	2,0%	0,7%
42	1,1%	0,0%	2,7%	0,4%
43	1,0%	0,1%	2,4%	0,8%
44	0,6%	0,1%	0,9%	0,5%
34**	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
35**	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
37**	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
38**	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
40**	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
41**	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
42**	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
43**	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
44**	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
45	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
46	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
47	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
48	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
49	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
50	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
51	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

** essais réalisés après 1500 h de vieillissement climatique accéléré.

Tableau VI.2. Résultats des tests d'immersion dans l'eau pendant 24 h à 20°C, effectués sur l'ensemble des échantillons.

VI.3. Résultats globaux des analyses thermiques

Le Tableau VI.3 présente les résultats des analyses thermiques effectuées en DSC et ATG sur les échantillons testés.

N° essai	Propriétés thermiques			
	Température de transition vitreuse (°C)		Température de dégradation thermique (°C)	
	Moyenne	Incertitude	Moyenne	Incertitude
01	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
03	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
06	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
07	84,0	0,2	>250,0*	0,2*
08	84,5	0,2	244,0*	0,2*
09	81,0	0,2	242,0*	0,2*
10	84,5	0,2	240,0*	0,2*
11	85,5	0,2	240,0*	0,2*
12	84,5	0,2	243,5*	0,2*
13	85,2	0,2	244,0*	0,2*
14	83,5	0,2	243,5*	0,2*
15	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16	84,5	0,2	223,5*	0,2*
17	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
18	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
20	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
21	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
22	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
24	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
26	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
27	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
29	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
31	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
32	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34	85,6	0,2	281,9	0,2
35	85,5	0,2	271,0	0,2
36	85,3	0,2	267,4	0,2
37	85,4	0,2	265,2	0,2
38	84,9	0,2	261,6	0,2
39	86,9	0,2	266,3	0,2
40	85,4	0,2	255,0	0,2
41	85,4	0,2	255,0	0,2

42	85,4	0,2	255,0	0,2
43	84,4	0,2	254,2	0,2
44	81,5	0,2	236,7	0,2
34**	n.a.	n.a.	281,4	0,5
35**	n.a.	n.a.	266,7	0,5
37**	n.a.	n.a.	268,8	0,5
38**	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
40**	n.a.	n.a.	250,0	0,5
41**	n.a.	n.a.	230,0	0,5
42**	n.a.	n.a.	255,0	0,5
43**	n.a.	n.a.	250,0	0,5
44**	n.a.	n.a.	250,0	0,5
45	82,9	0,2	267,9	0,2
46	82,7	0,2	274,5	0,2
47	83,5	0,2	251,9	0,2
48	82,2	0,2	250,5	0,2
49	82,2	0,2	253,8	0,2
50	83,2	0,2	256,6	0,2
51	80,6	0,2	256,6	0,2

* Température de dégradation thermique mesurée en DSC.

** essais réalisés après 1500 h de vieillissement climatique accéléré.

Tableau VI.3. Résultats des analyses thermiques effectuées sur l'ensemble des formulations. La température de transition vitreuse a été mesurée en DSC à 10°C.min⁻¹ sous flux d'azote. La température de dégradation thermique a été mesurée en ATG à 10°C.min⁻¹ sous flux d'air.

VI.4. Valorisation scientifique de la recherche

VI.4.1. Communications par affiche avec publication des actes

Augier L, Sperone G, Vaca-Garcia C, Borredon ME. *Influence of the wood flour reinforcement on the thermo-mechanical degradation of polyvinyl chloride* 6th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Germany, 05-06 April 2006 (2006)

Influence of the wood flour reinforcement on the thermo-mechanical degradation of polyvinyl chloride

L. Augier, G. Sperone, C. Vaca-Garcia, M.E. Borredon

Laboratory of Agro-Industrial Chemistry – UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET - 118, route de Narbonne - F-31077 TOULOUSE CEDEX 4
 Website: <http://lca.ensiacet.fr> - E-mail: Laurent.Augier@ensiacet.fr - Tel: +33 5 62 88 57 38 - Fax: +33 5 62 88 57 30



Introduction

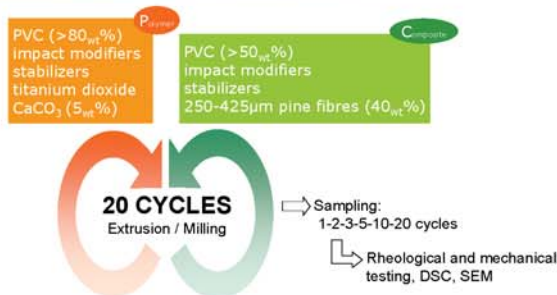
Among wood plastic composites, PVC-based WPC market will be the most active one, with a growth perspective of 200% from 2002 to 2010. As a consequence, it is important to improve the knowledge on these WPC and many studies have already contributed to this. As far as recycling is concerned, very little information is available. Two types of recycling are possible:

- Internal material recycling that consists in using again the waste within the manufacturing process,
- End-life (after use) product recycling, much more difficult because of the complexity and heterogeneity of the product.

The scope of this study is to give some practical information to the WPC industry on the internal recycling of PVC based WPC.

- Is it possible to recycle the PVC based WPC?
- What is the amount of waste that it is possible to re-use without changing significantly the mechanical properties of the final material?
- How many extrusion cycles is it possible to realize keeping the material characteristics?

Materials and method



Results

Rheological testing

Polymer: stable.
 Composite: more viscous after 10 cycles.

Glass transition and degradation temperature

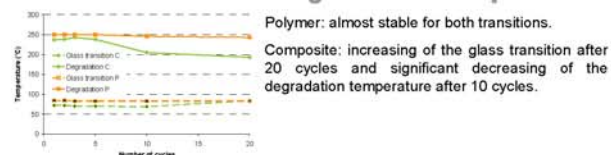


Figure 1. DSC. Evolution of the glass transition and of the degradation temperature versus the number of cycles. P: polymer, C: composite. The maximum run first temperature is 250°C.

3 points bending

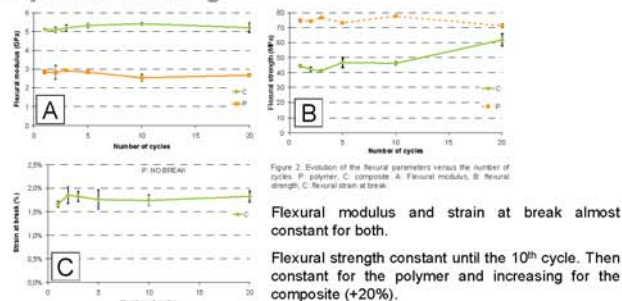


Figure 2. Evolution of the flexural parameters versus the number of cycles. P: polymer, C: composite. A: Flexural modulus, B: flexural strength, C: flexural strain at break.

Impact strength

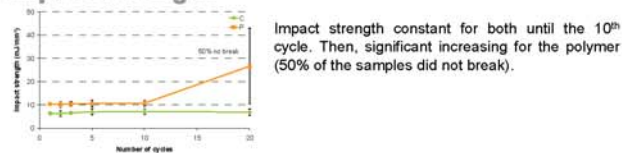


Figure 3. Impact strength versus the number of cycles. P: polymer, C: composite.

SEM observation (composite)

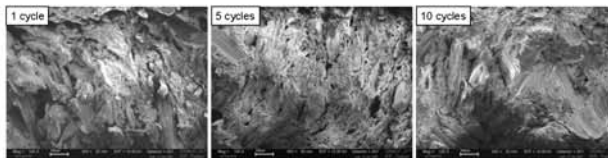


Figure 4. Composite tensile fracture surface micrographs after 1, 5 and 10 cycles. After 20 cycles, no tensile test was realized. Interfacial adhesion is weak (presence of holes and fibres pulled out) since the 1st cycle. Fibres oriented in the stress direction until 5 cycles. Then, perpendicular to this plane and better dispersed. Matrix homogeneous for the 1st cycle. After 5 cycles, presence of porosity that disappears after 10 cycles.

Discussion

The different behaviours of the polymer and the composite against thermo-mechanical ageing is noticeable especially between 10 and 20 cycles. This difference may be explained by physical or chemical changes in the blends. It has been chosen to analyze the fibre size and the polymer molecular mass (M_w). After dissolution in tetrahydrofuran, the dissolved matrix and the fibres are separated and analyzed. The fibres size was calculated via digital image analysis and the molecular mass of the matrix was measured via size exclusion chromatography.

Fibre size distribution

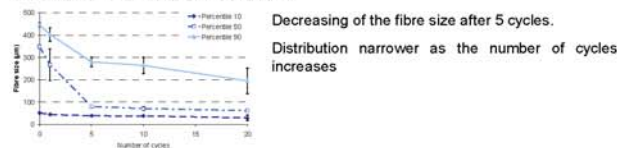


Figure 5. Digital image analysis. Evolution of the fibre size versus the number of cycles. The composite was dissolved in tetrahydrofuran.

Polymer chain length

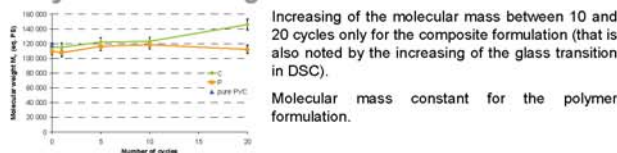


Figure 6. Size exclusion chromatography. Evolution of the molecular weight of the PVC versus the number of cycles. P: polymer, C: composite.

Conclusion

The influence of vegetable fibres reinforcement on the thermo-mechanical degradation of PVC is clearly evident: even if vegetable fibres seem to accelerate the matrix degradation, they also participate to the stability and increasing of the mechanical properties of the composite. The main information is that no change appears until 5 cycles. In other words, it is possible to recycle the composite internal waste 5 times, without adding pure material. In practice, it is known that the internal waste part do not exceed 20% of the entire blend. So, it is reasonable to think that there is no problem as far as mechanical properties are concerned. To complete the comprehension of such behaviours, analysis of the fibres size and of the matrix degradation explain why an improvement of tensile characteristics occurs for the composite after 20 cycles. The polymer degrades and reactions between the chains take place leading to longer chains. Fibres become thinner. These two parameters lead to better mechanical properties.

References

BLEDZKI A.K. and al. *Polym.-Plast. Tech. & Eng.* 37(4):451-468 (1998)
 GE X.C. and al. *J. Appl. Polym. Sc.* 93:1804-1811 (2004)
 JIANG H., KANDEM D.P. *J. Vinyl & Add. Tech.* 10(2):59-69 (2004)
 KOKTA B.V. and al. *Polym. Plast. Tech. & Eng.* 29(1-2):87-118 (1990)
 KOKTA B.V. and al. *J. Vinyl Tech.* 12(3):146-153 (1990)
 LU J.Z. and al. *Wood & Fiber Sc.* 32(1):88-104 (2000)
 MATUANA L.M. *J. Appl. Polym. Sc.* 80:1943-1950 (2001)
 MATUANA L.M., KANDEM D.P. *Polym. Eng. & Sc.* 42(8):1657-1666 (2002)
 PILARSKI J.M., MATUANA L.M. *J. Vinyl & Add. Tech.* 11(1):1-8 (2005)
 BALATINECZ J.J., SAIN M.M. *Macromol. Symp.* 135:167-173 (1998)
 WINANDY J.E. and al. *5th Global Wood & Natural Fibre Comp. Symp., Kassel (27th-28th April 2004)*
 MALDAS D. and al. *J. Vinyl Tech.* 11(2):90-99 (1999)
 MUSSIG J. *4th Int. Wood Natural Fibre Comp. Symp., Kassel (10th-11th April 2002)*

Acknowledgments

The authors thank the *Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME)* for financial support.

VI.4.2. Communications orales avec publication des actes

Augier L, Sperone G, Vaca-Garcia C, Borredon ME. *Comparison of the thermo-mechanical degradation of PVC and PVC reinforced with wood flour* Progress in Wood and BioFibre Plastic Composites 2006 International Conference, Toronto, Canada, 01-02 May 2006 (2006)

Toronto, May 1-2, 2006 Progress in Wood & Fibre/Plastic Composites 2006 International Conference

Comparison of the thermo-mechanical degradation of PVC and PVC reinforced with wood flour

Laurent AUGIER, Gianluca SPERONE, Carlos VACA-GARCIA, Elisabeth BORREDON
Laboratory of Agro-Industrial Chemistry
UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET
Toulouse, France

Toronto, May 1-2, 2006 Progress in Wood & Fibre/Plastic Composites 2006 International Conference

Objectives

- Is it possible to recycle PVC-based WPC?
- What is the amount of composite waste we can re-use without changing the final properties?
- How many extrusion cycles is it possible to realize without changing the final properties?

Toronto, May 1-2, 2006 Progress in Wood & Fibre/Plastic Composites 2006 International Conference

Methodology

Polymer

PVC (>80_{wt}%)
impact modifiers
stabilizers
titanium dioxide
CaCO₃ (5_{wt}%)

Composite

PVC (>50_{wt}%)
impact modifiers
stabilizers
250-425 μm pine fibres (40_{wt}%)

5 CYCLES
Extrusion / Milling

↳ Sampling:
1, 2, 3, 5 cycles

⇒ Rheological and mechanical testing, DSC, SEM

Toronto, May 1-2, 2006 Progress in Wood & Fibre/Plastic Composites 2006 International Conference

Methodology

Extrusion

↓

Apparent viscosity = f(shear rate)

Milling

↓

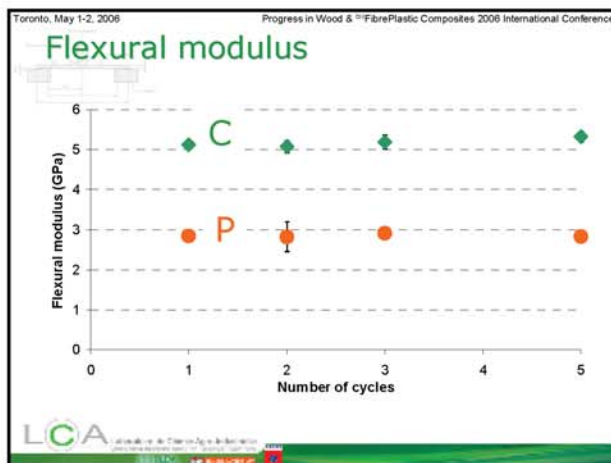
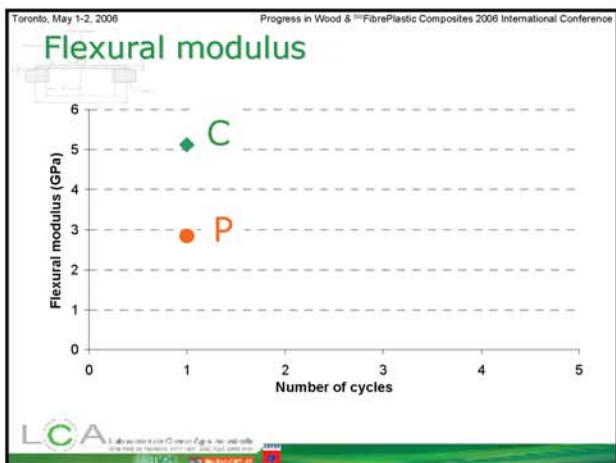
DSC, TGA

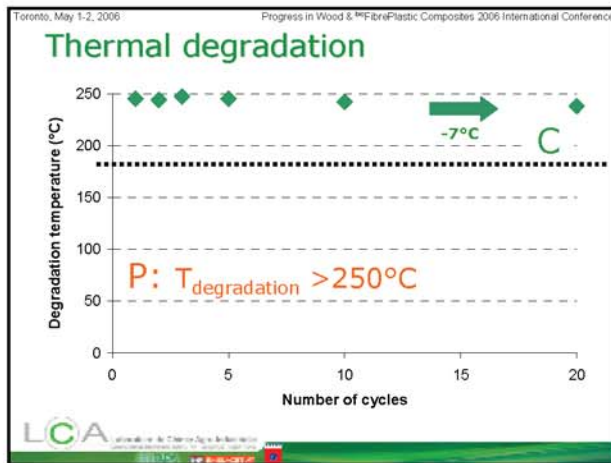
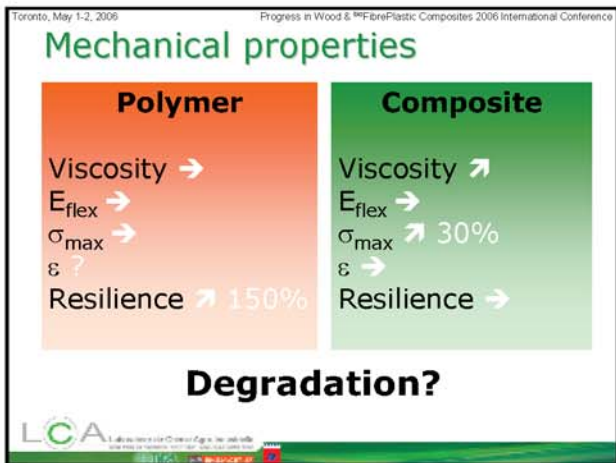
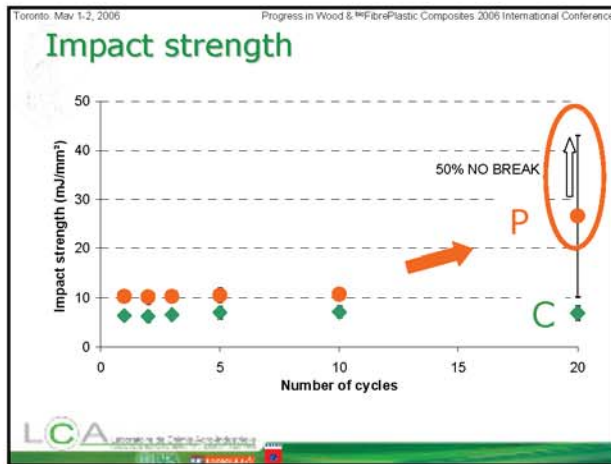
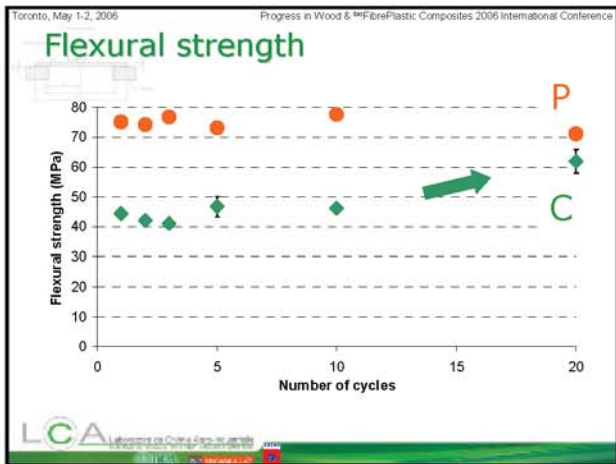
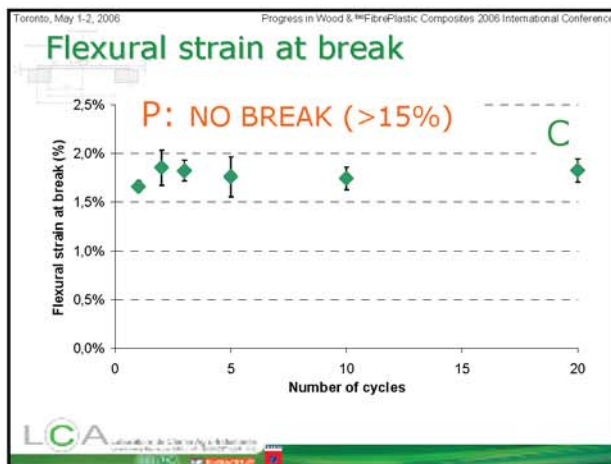
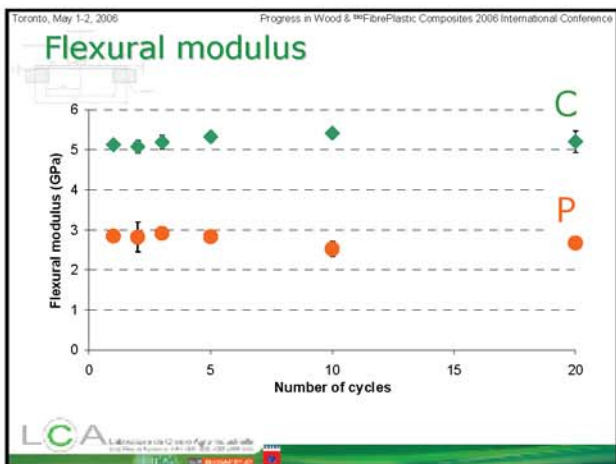
Injection moulding

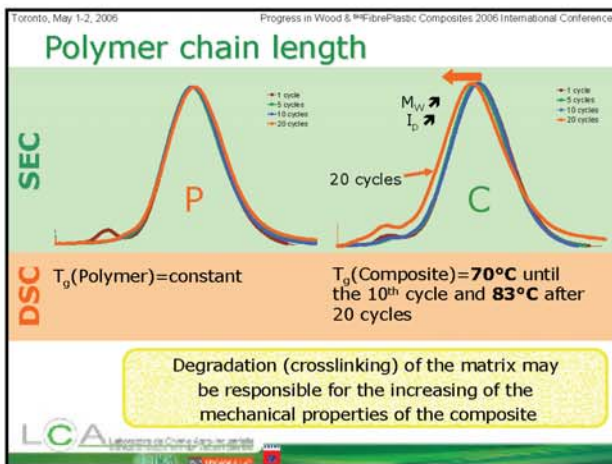
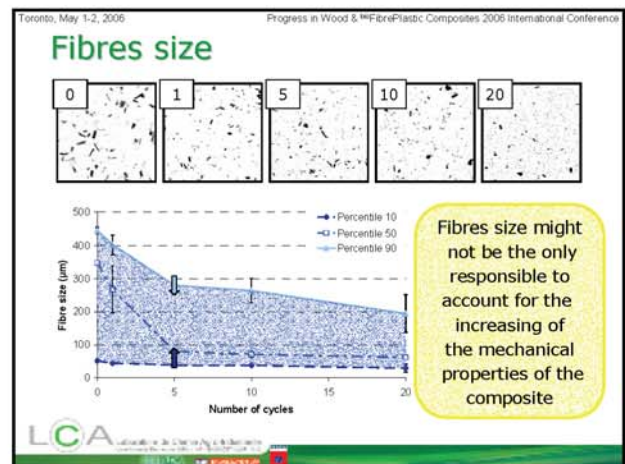
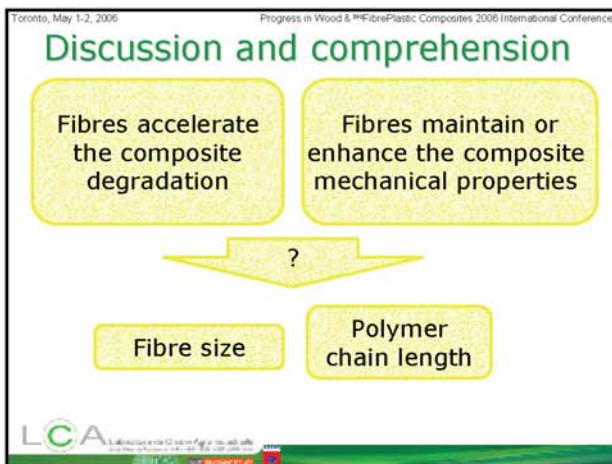
Characterisation

↓

Bending test, impact, SEM







- Toronto, May 1-2, 2006 Progress in Wood & Fibre/Plastic Composites 2006 International Conference
- ### Conclusion
- Wood fibres influence the PVC thermo-mechanical degradation
 - No change until 5 cycles for both
 - After 20 cycles, properties of the composite seem better
 - The reason?
- ➔

Polymer chain length (crosslinking)
- ➔

Fibres fineness
- LCA

- Toronto, May 1-2, 2006 Progress in Wood & Fibre/Plastic Composites 2006 International Conference
- ### Conclusion
- PVC based WPC are recyclable
 - No problem to re-use 5 times 100% of the composite
 - Industrial aspect: no problem to re-use internal waste (20% max commonly)
- LCA

Toronto, May 1-2, 2006 Progress in Wood & Fibre/Plastic Composites 2006 International Conference

Acknowledgments

ADEME
 Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie
 French Agency for the Environment and Energy Management

LCA



VI.4.3. Publications dans des périodiques à comité de lecture

Augier L, Sperone G, Vaca-Garcia C, Borredon ME. Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites *Polymer Degradation and Stability* **92**(7):1169-1176 (2007)

Cet article est présenté au chapitre IV.

INDEX

A

abaca, 19, 40

absorption d'eau, 83-84, 96-97, 107-108, 110, 133-134, 152, 175, 223-224

acide gallique, 120-121, 123-153, 171, 175, 177, 184, 189

adhésion fibre/matrice, 19, 32-38, 42-43, 69-81, 84-85, 97-98, 100-101, 105, 110, 143-144, 152-153, 167, 171, 173-175, 177, 198

agent de liaison, 33-39, 42, 67, 69-86, 110, 153, 173

 amino-silane, 33, 35-39, 70, 72, 76, 78-87, 110, 153, 173, 184, 199-200

 anhydride maléique, 34, 36-37

 chitine, 37-38, 70, 153

 chitosane, 37-38, 70

 MAPP, 34-35, 54, 70, 72, 76-82, 84-85, 162, 173, 183, 198-199

 PMPPIC, 36-37, 70, 72, 76, 78-82, 84-85, 162, 173, 184, 200-201

 traitement alcalin, 70, 72, 76-82, 84-86, 173, 201-202

analyse de cycle de vie, 17-18

antioxydant, 22

aspect de surface

 fibre, 98-100, 110, 151, 174

 composite, 119, 122, 126-129, 152

automobile, 11, 19, 54

B

bâtiment, 11-12, 19-20, 54, 67, 119, 129, 173

biocide, 52-53

bois, 19, 25-32, 35-36, 49-52, 81, 100-102, 119, 136-137, 144, 152, 208

 déchet, 11, 67, 88-90

 dégradation, 49-51

 essence, 26, 29-31, 50, 88-101, 111, 150-151, 164, 174, 177, 186, 188

 fibre, 11, 17, 19, 33-34, 39-41, 68-72, 77, 121, 162, 174, 176-177, 190, 192, 196, 198-201

production, 25-26

propriétés mécaniques, 30-32, 89

borate de zinc, 52

C

carbonate de calcium, 23, 71, 74-75, 88, 120, 136, 164

cellulose, 26, 33, 49-50, 89, 136-150, 152, 183, 186-188, 208

champignon *voir* dégradation

chanvre, 17, 19, 40-41, 52

composite PVC/bois,

 marché, 18

 propriétés mécaniques, 45, 74-78, 109, 111, 135, 152-153, 173-177

 durabilité, 119, 152, 173-174

coton, 40

couleur, 119, 122-129, 135, 152, 174, 210

curupixa, 89-101, 111, 150-152, 174, 183-186, 208

D

déchet, 11-12, 17, 67, 88-90, 161, 164, 169, 171, 173-174, 176, 184, 195

dégradation, 46-54, 119, 146, 148-150, 152, 165, 167-169, 171, 175-176, 207

 fongique, 19, 51-53, 129

 insecte, 19, 53

 eau, 50, 53-54, 129, 152, 161-162, 173-175

 photochimique, 19, 22, 46-51, 120, 128-129, 152, 173-175

 thermique, 23, 42-43, 81-82, 106-107, 134, 145, 150-151, 165-166, 175-176, 214-215, 225-226

dioxyde de titane, 22, 49, 51, 71, 88, 119-121, 123-135, 140, 142, 150, 152, 164, 175, 183-184

E

effet de serre, 17

environnement, 11, 17, 33, 41, 54

esthétique, 22, 122, 135, 177

eucalyptus, 89-102, 109-111, 135, 150-152, 174, 183-186, 208

eutrophisation, 17

extrusion *voir* mise en forme

F

fibres, 29, 32-36, 38-44, 52, 146, 152, 161, 164, 176-177, 183

acétylation, 33, 51

dispersion, 37-38, 40, 42, 167

facteur de forme, 38-42, 90, 95, 101, 111, 136, 165, 168, 176-177

granulométrie, 19, 40-42, 67, 72, 88-102, 111, 119, 136-137, 151, 165, 167-168, 174, 176-177, 185-186, 188

humidité, 19, 38, 43-44, 50, 53-54, 81, 92, 101, 110-111, 121, 190-192, 195-196, 199

mercerisage, 32

modification chimique, 32-34

traitement physique, 32-33, 70-72

flexion trois points, 34-35, 67, 74-77, 86-87, 93-96, 101, 104-105, 129-134, 139-142, 165-166, 211-212, 221-222

G

gonflement *voir* absorption d'eau

H

hémicelluloses, 26, 28, 89, 144, 147, 153, 175, 186, 188

humidité *voir* fibres

I

impact

choc Charpy, 77-78, 93-96, 104-105, 142, 165, 212-213, 221-222

résistance, 22-23, 34-35, 42, 44, 54, 67, 77, 101

résilience, 77, 86-87, 166-167

injection *voir* mise en forme

K

kénaf, 40

K-wert, 20, 183

L

lignine, 26-27, 49-51, 89, 100, 144, 147, 150, 153, 175, 186-188

lin, 19, 40

lubrifiant, 21-22

M

mélangeur

 basse vitesse, 68, 72, 91, 190, 192, 194-196, 198

 haute vitesse, 21, 68, 72, 91, 102-103, 190-191, 194, 196

menuiserie, 11-12, 19, 21, 173, 176, 184, 195

mercerisage *voir* fibre

microfibrille, 26, 29

microscopie électronique à balayage, 78-81, 97-99, 105, 165, 167, 206

mise en forme, 21, 38, 42-43, 67-68, 72, 85, 91, 102-103, 108-111, 120-122, 136-138, 141, 146, 189-197

 extrusion, 25, 43, 67-68, 77, 87-88, 91-92, 101-103, 108-111, 121-122, 141, 161, 164, 171, 174-176, 190, 192-197

 injection, 25, 68-69, 77, 87, 108-110, 138, 141, 190, 193-194

modifiant choc, 22, 42-43, 71, 88, 102, 105, 107, 120, 136, 164, 183

N

noir de carbone, 49, 120-121, 123-135, 152, 175, 184

O

oxyde de zinc, 49, 120-121, 123-135, 184

P

pigment, 22, 47, 49, 51, 119-121, 123-135, 175, 184

plastifiant, 21, 23

platelage, 11, 19

protection UV, 22, 47, 49, 51, 119

PVC, 11, 19-25, 34-38, 40, 46-49, 51, 68, 70, 75-76, 83, 102, 145, 147-150, 175-177, 183, 190, 192, 201, 207

- déshydrochloruration, 48, 123, 148-150, 167-169, 176, 207
- formulation, 71, 88, 119, 136, 164
- fragilisation, 24, 48
- oxydation, 48-49
- polymérisation, 20-21, 183
- production, 19-20
- propriétés mécaniques, 23-24
- rigide, 21-25, 67, 119, 123-126, 128-129, 175
- synthèse, 20-21

R

recyclage, 12, 17, 67, 161-171, 175-176

- interne, 162-171, 173, 175-176
- post-consommation, 161-162

renfort, 38-44, 67, 86-101, 146, 173-174

- dispersion *voir* fibre
- granulométrie *voir* fibre
- taux, 19, 36, 38, 41-44, 51-54, 72, 74-75, 86-102, 104-111, 119, 124, 133-134, 173-174

résistance thermique *voir* dégradation

rhéologie, 73-74, 138-139, 164-166, 203-205

- viscosité, 42, 73-74, 138-139, 164-166, 203-205

rigidité, 23-24, 28, 41

S

sisal, 19, 40-41

stabilisant thermique, 21-22, 49, 71, 88, 120, 136, 164

T

transition vitreuse, 22, 81-82, 106-107, 145-146, 151, 166, 169, 214, 225-226

V

variation dimensionnelle, 67, 83-84, 96-97, 107-108, 133-134, 208-209, 223-224

vieillissement, 161

 climatique, 50, 119-135, 152, 174-175, 202-203

 thermomécanique, 161-171, 173, 175-176

viscosité *voir* rhéologie

Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité

Résumé

L'étude des paramètres d'élaboration de composites PVC/bois a permis de montrer que le processus de mise en œuvre, le taux et le type de fibres de bois influencent plus les propriétés mécaniques du matériau que les traitements de compatibilisation. Un nouvel agent de liaison a été proposé : l'acide gallique, polyphénol présent dans plusieurs essences de bois. Il a permis d'augmenter nettement les propriétés mécaniques du matériau grâce à une bonne adhésion à l'interface fibre/matrice.

Le renfort végétal augmente la sensibilité du composite aux rayonnements UV et à l'eau provoquant un changement de couleur en surface et une perte des propriétés mécaniques. L'ajout de certains pigments a permis de ralentir la dégradation due aux UV et l'ajout d'acide gallique, celle due à l'eau, sans toutefois les supprimer.

Il a été démontré enfin que cinq cycles de vieillissement thermo-mécanique ne modifient pas les propriétés mécaniques de ces composites : leur recyclage est possible tel quel.

Mots-clés : PVC ; Bois ; Composites ; Recyclage ; Durabilité ; Acide gallique ; Polyphénols

Study of the elaboration of PVC-wood composites from joinery industry wastes: formulation, characterisation, durability and recycling

Abstract

The study of the elaboration of PVC-wood composites showed that the manufacturing process, the wood fibres amount, size and species had more influence on the mechanical properties of the material than any coupling agent previously studied. A new coupling agent was introduced: gallic acid, polyphenol present in some wood species. Its use improved the fibre/matrix interfacial adhesion and the mechanical properties of the material.

It was found that the composite weathering resistance was decreased by the wood fibres leading to surface colour change and loss of the mechanical properties (due to water action). The incorporation of some pigments decreased the UV degradation and the addition of gallic acid decreased the degradation by water. But, neither of them stopped the degradation.

Five cycles of thermo-mechanical ageing did not modify the mechanical properties of these composites. Thus, it is possible to recycle the PVC/wood composite as it is.

Keywords: PVC; Wood; Composites; Recycling; Durability; Gallic acid; Polyphenols