

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	ii
DÉDICACE	iv
AVANT-PROPOS	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES SYMBOLES.....	xv
INTRODUCTION SOMMAIRE SUR LES BIOCOMPOSITES	1
CHAPITRE1	5
REVUE DE LA LITTÉRATURE SUR LES COMPOSITES À BASE DE PLASTIQUE	5
1.1 INTRODUCTION	5
1.1.2 Renforts minéraux Thermoplastiques	5
1.1.3 Renforts minéraux-thermodurcissables.....	6
1.1.4 Fibres végétales- Thermodurcissables	8
1.1.5 Fibres végétales-Thermoplastiques	8
1.2 Techniques d'élaboration des bc plastique-bois	11
1.2.1 Méthodes physiques :	12
1.2.2 Méthodes chimiques:.....	14
1.2.3 Traitement alcalin:.....	14
1.2.4 Traitement enzymatique	15
1.2.5 conclusion.....	15
1.3 Techniques de caractérisation des BC plastique-bois	16

1.4	Comportement des thermoplastiques à l'état non fondu.....	17
1.4.1	Comportement élastique (<i>Hooke</i>).....	18
1.4.2	Comportement hyper-élastique (<i>Money-Rivlin, Ogden</i>)	18
1.4.2.1	Modèle <i>Mooney-Rivlin</i>	19
1.4.2.2	Modèle <i>Ogden</i>	20
1.4.3	Comportement viscoélastique (Lodge, Christensen, K-BKZ, CBT)	20
1.4.4	Comportement viscoélastoplastique.....	23
1.5	Techniques expérimentales de caractérisation des thermo-plastiques et des composites thermoplastiques	24
1.6	Techniques d'identification des constantes matérielles	26
1.6.1	Moindres carrés	26
1.6.2	Réseaux de neurones	26
1.7	Techniques de mise en forme des Thermoplastiques creux.....	27
1.7.1	Extrusion soufflage	27
1.7.2	Injection –étirement soufflage.....	28
1.7.3	Thermoformage.....	28
1.8	Mise en forme des composites thermoplastiques.....	29
1.9	Modélisation et simulation numérique des procédés de mise en forme par soufflage des thermoplastiques	30
CHAPITRE 2		34
ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION RHÉOLOGIQUE ET THERMOPHYSIQUE DES COMPOSITES HDPE-BOIS		34
2.1	INTRODUCTION	34
2.2	MATÉRIELS ET MÉTHODES	36
2.2.1	Matériels.....	36

2.2.2	Méthodes	38
2.2.2.1	Préparation des biocomposites	38
2.2.2.2	Analyse thermogravimétrique des composites plastiques-bois (TGA Tests).....	39
2.2.2.3	Identification de la zone linéaire de déformation	40
2.2.2.4	Caractérisation des propriétés des biocomposites en fonction de la teneur en particules de bois et de la température.....	41
2.3	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	42
2.3.1	Caractérisation des propriétés rhéologiques en fonction de la concentration en particules de bois.....	43
2.3.2	Effet de la température sur les propriétés rhéologiques	46
2.3.3	Analyse dynamique thermorhéologique des composites HDPE-bois.....	49
2.3.4	Modélisation de l'effet de la température sur les propriétés viscoélastiques des composites.....	53
2.3.5	Propriétés thermophysiques des composites HDPE-sciures de bois.....	56
2.3.5.1	Capacité calorifique spécifique	57
2.3.5.2	Taux de cristallinité des composites en fonction de la teneur en bois.....	58
2.3.5.3	Volume spécifique des composites HDPE-sciures de bois	59
2.4	CONCLUSION.....	63
CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET STRUCTURELLES DES COMPOSITES HDPE-SCIURES DE BOIS.....		65
3.1	INTRODUCTION	65
3.2	Caractéristique mécanique et structurelle des composites HDPE-sciures de bois	68
3.2.1	Propriétés mécaniques.....	68
3.2.2	Détermination du taux de cristallinité des composites.....	68
3.2.3	Caractéristiques structurales.....	69

3.3	Résultats et discussions.....	70
3.3.1	Caractérisation des propriétés mécaniques des composites en fonction de la teneur en bois et de l'agent couplant.	70
3.3.2	relation entre l'arrangement structural et l'amélioration des propriétés mécaniques des composites.....	73
3.3.2	Caractérisation structurale des composites HDPE-bois.....	75
3.4	Conclusion	78
CHAPITRE 4.....		79
BIODEGRADABILITÉ ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COMPOSITES HDPE- BOIS.		79
4.1	INTRODUCTION	79
4.2	Méthodes.....	81
4.2.1	Biodégradabilité des composites plastiques-bois.....	81
4.2.2	Adsorption de l'eau	82
4.2.3	Caractéristiques structurales.....	82
4.3	Évaluation de la durabilité des propriétés physiques et analyses structurales des composites HDPE-bois.	83
4.3.1	Tests d'absorption de l'eau	83
4.3.2	Tests de biodégradation.....	85
4.3.3	Analyse morphologique et structurale des bio-composites.....	87
4.4	CONCLUSION.....	92
CHAPITRE 5.....		94
MODÉLISATION DU COMPORTEMENT VISCOÉLASTIQUE ET ÉTUDE DE LA THERMOFORMABILITÉ DES BIOCOMPOSITES HDPE-SCIURES DE BOIS EN SOUFFLAGE LIBRE.....		94
5.1	INTRODUCTION	94

5.2	RAPPEL des notions essentielles de LA MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS.	100
5.3	Caractérisation du comportement des composites HDPE-bois.	110
5.4	Identification des constantes viscoélastiques linéaires	111
5.4.1	Formulation par la méthode des éléments finis.....	115
5.5	Conclusion	126
	CONCLUSION GÉNÉRALE.....	127
	BIBLIOGRAPHIE.....	129

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : GÉOMÉTRIE MOYENNE DES PARTICULES DE BOIS.....	38
TABLEAU 2 : LA LIMITE DE LA ZONE LINÉAIRE À 170°C EN FONCTION DE LA TENEUR EN BOIS	41
TABLEAU 3 : LES VALEURS DES FRÉQUENCES DE CROISEMENTS DES COMPOSITES À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS EN BOIS ET À T= 170°C	44
TABLEAU 4 : LES PARAMÈTRES RHÉOLOGIQUES DES COMPOSITES HDPE-BOIS.....	52
TABLEAU 5: VALEURS DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION DES COMPOSITES HDPE-BOIS.....	55
TABLEAU 6 : AJUSTEMENT PAR RÉGRESSION LINÉAIRE DE LA CAPACITÉ SPÉCIFIQUE DES BC EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA CONCENTRATION EN BOIS	61
TABLEAU 7 : AJUSTEMENT PAR RÉGRESSION LINÉAIRE DU VOLUME SPÉCIFIQUE DES BC EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA CONCENTRATION EN BOIS	62
TABLEAU 8 : CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES DES COMPOSITES HDPE-BOIS	62
TABLEAU 9: RÉSULTATS DES TESTS MÉCANIQUES (LES VALEURS ENTRE PARENTHÈSES CORRESPONDENT À L'ÉCART TYPE.....	70
TABLEAU 10: LES PARAMÈTRES THERMOPHYSIQUES DES COMPOSITES HDPE-BOIS.....	75
TABLEAU 11: SPECTRE MÉCANIQUE (MODULES DE RIGIDITÉ g_k ET TEMPS DE RELAXATION τ_k) DES COMPOSITES À T=170°C.....	113

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 1 : (a) CELLULOSE (b) LIGNINE ET (c) PAROIS DES FIBRES BOIS (MICHAUD, 2003).....	11
FIGURE 1 2 : LES TECHNIQUES DE MISE EN FORME PAR SOUFFLAGE DES THERMOPLASTIQUES	29
FIGURE 2 1 : DISTRIBUTION DE LA LONGUEUR DES SCIURES DE BOIS	37
FIGURE 2 2: (a) GRANULES ET (b) ÉCHANTILLONS DE MATÉRIAUX COMPOSITES BOIS-POLYMÈRE MOULÉES PAR THERMOCOMPRESSIION	39
FIGURE 2 3 : VARIATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (a) DE POURCENTAGE MASSIQUE DES COMPOSITES ET (b) DE SA 1 ÈRE DÉRIVATIVE.....	40
FIGURE 2 4 : EFFET DE LA TEMPÉRATURE (À GAUCHE) ET DE LA CONCENTRATION (À DROITE) SUR LA RÉGION LINÉAIRE DE DÉFORMATION DES BIO-COMPOSITES.	41
FIGURE 2 5 : POINTS DE CROISEMENT DES MODULES DES COMPOSITES	44
FIGURE 2 6 : EFFET DE LA TENEUR DE BOIS SUR LES MODULES RHÉOLOGIQUES (G' ET G'') À 170°C.	45
FIGURE 2 7 : VISCOSITÉ COMPLEXE DES COMPOSITES (a) ET LA VISCOSITÉ APPARENTE (b) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN BOIS.....	46
FIGURE 2 8 : LES MODULES DYNAMIQUES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (a) DE LA MATRICE PEHD ET (b) DU COMPOSITE À 30% BOIS	47
FIGURE 2 9 : VARIATION DE LA VISCOSITÉ COMPLEXE DU POLYMÈRE (HDPE) ET DU COMPOSITE (PEHD-30% BOIS) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.....	48
FIGURE 2 10 : COURBES VAN GURP ET PALMEN CURVE (TAN-DELTA VERSUS G^*) DES COMPOSITES PEHD-BOIS.....	50
FIGURE 2 11 : COURBES MAITRESSES DES COMPOSITES PEHD-BOIS	52
FIGURE 2 12 : FACTEUR D'AJUSTEMENT (aT) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	55
FIGURE 2-13: TECHNIQUE COLE-COLE PLOT UTILISÉE POUR DÉTERMINER LES SPECTRES DE RELAXATIONS DES COMPOSITES PEHD-SCIURES DE BOIS	55
FIGURE 2-14: CAPACITÉ CALORIFIQUE DES COMPOSITES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	58
FIGURE 2-15: VOLUME SPÉCIFIQUE DES COMPOSITES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.....	61
FIGURE 2-16: THERMOGRAMME DE MESURE DES CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES DES COMPOSITES PAR DSC	63

FIGURE 3 1: GRANULES DE COMPOSITES HDPE-BOIS(A)	69
FIGURE 3 2: COURBE TYPIQUE DE LA RELATION CONTRAINTE-DÉFORMATION DES COMPOSITES HDPE-SCIURES DE BOIS	70
FIGURE 3 3: (A) RÉSISTANCE MÉCANIQUE ET (B) MODULE D'ÉLASTICITÉ DES COMPOSITES EN FONCTION DE LA TENEUR EN BOIS.....	74
FIGURE 3 4: L'EFFET DE L'AGENT COUPLANT PE-G-MA SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES AVEC DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS DE BOIS.	74
FIGURE 3 5: RÉSISTANCE MÉCANIQUE À LA RUPTURE EN FONCTION DU TAUX DE CRISTALLINITÉ.	75
FIGURE 3 6: IMAGE MEB DE SURFACE FRACTURÉE DE COMPOSITE HDPE-40% BOIS AVEC AGENT PE-g-MA (A) ET SANS AGENT (B)	77
FIGURE 3 7: IMAGE MEB DE SURFACE FRACTURÉE DE COMPOSITE HDPE-40% BOIS PRÉPARÉE EN PRÉSENCE DE PE-G-MA (A) SANS AGENT (B)	77
FIGURE 4 1: (a) BOITES DE PÉTRI CONTENANT DES ÉCHANTILLONS EXPOSÉS AUX ATTAQUES FONGIQUES ET (b) BOITES DE CONTRÔLE	82
FIGURE 4 2: (a) L'EFFET DE LA TENEUR EN BOIS AINSI QUE CELUI (b) DE L'AGENT PE-G-MA SUR LA RÉSISTANCE DES COMPOSITES À ABSORPTION DE L'EAU	85
FIGURE 4 3: LES RESULTATS DE LA DEGRADATION BIOLOGIQUE DES COMPOSITES HDPE-SCIURES DE BOIS	86
FIGURE 4 4: ANALYSE AU MICROSCOPE OPTIQUE A HAUTE RESOLUTION DE SURFACES DES COMPOSITES EXPOSEES AUX ATTAQUES DE MICRO-ORGANISMES, (a) DES ECHANTILLONS TEMOINS (b) COMPOSITE HDPE-40% DE BOIS PREPARE EN PRESENCE D'AGENT PE-G-MA, ET (c) COMPOSITE HDPE-40% BOIS SANS AGENT	88
FIGURE 4 5: ANALYSE DE SURFACES DES COMPOSITE A BASE DE HDPE-40% DE BOIS DANS DIFFERENTES CONDITIONS (a) ECHANTILLON TEMOIN (b) ECHANTILLON EXPOSE A L'ATTAQUE DES MICRO-ORGANISMES PENDANT 97 JOURS PREPARE AVEC PE-G-MA (c) ET SANS AGENT.....	90
FIGURE 4 6: ÉTUDE DE L'ADHESION A L'INTERFACE ENTRE LES PARTICULES DE BOIS ET LE POLYMER DU COMPOSITE HDPE-40% BOIS DANS DIFFERENTES CONDITIONS: (a) ECHANTILLON DE CONTROLE (b) ECHANTILLON EXPOSE AUX MICRO-ORGANISMES PENDANT 97 JOURS PREPARE AVEC AGENT PE-G-MA ET (c) SANS AGENT (RESOLUTION DES IMAGES 300X)	91
FIGURE 4 7: ÉTUDE DE L'ADHESION ENTRE LES PARTICULES DE SCIURE DE BOIS ET DE POLYMER D'UN COMPOSITE HDPE-40% BOIS DANS DIFFERENTES CONDITIONS: (a) ECHANTILLON DE CONTROLE (b) ECHANTILLON EXPOSE AUX MICRO-ORGANISMES PENDANT 97 JOURS PREPARE AVEC AGENT PE-G-MA ET (c) SANS AGENT (RESOLUTION DES IMAGES 30X)	92
FIGURE 5 1: CONFIGURATION INITIALE ET DÉFORMÉE.....	101
FIGURE 5 2: NOTATIONS DES EFFORTS DANS DIFFÉRENTES CONFIGURATIONS.....	109

FIGURE 5 3: LES DONNEES EXPERIMENTALES ET NUMERIQUES DES MODULES RHEOLOGIQUES (G'') DES COMPOSITES PLASTIQUES-BOIS.....	113
FIGURE 5 4: LES DONNEES EXPERIMENTALES ET NUMERIQUES DES MODULES RHEOLOGIQUES (G') DES COMPOSITES PLASTIQUES-BOIS.	114
FIGURE 5 5: VARIATION DE DEBIT D'AIR EN FONCTION DU TEMPS SECONDES	120
FIGURE 5 6: ÉVOLUTION DE LA PRESSION INTERNE DE LA MEMBRANE EN FONCTION DU TEMPS	121
FIGURE 5 7: ÉVOLUTION DU VOLUME INTERNE DE LA MEMBRANE EN FONCTION DU TEMPS.....	122
FIGURE 5 8: CONTRAINTES VON MISES STRESSES DANS LE DEMI-PLAN DE SYMETRIE XZ	123
FIGURE 5 9: TAUX D'ETIREMENT DANS LE DEMI-PLAN DE SYMETRIE XZ	124
FIGURE 5 10: LA DISTRIBUTION GEOMETRIQUE DES CONTRAINTES VON-MISES ET DES ETIREMENTS PRINCIPAUX (CAS DE HDPEET COMPOSITE HDPE-60 % BOIS)	125

LISTE DES SYMBOLES

G' :	Module dynamique de stockage
G'' :	Module dynamique de perte
G^* :	Module Complexe
η :	Viscosité complexe
η' :	Composante imaginaire de la viscosité complexe
η'' :	Composante réelle de la viscosité complexe
$\tan(\varphi)$:	Composante déphasage entre η' et η''
ω :	Taux de cisaillement
η_0 :	Viscosité plateau newtonien
η_∞ :	Viscosité à taux de cisaillement infini
ω_b :	Constante de Cross
n :	nombre de dépendance de la viscosité pour la vitesse de cisaillement
E_a :	: Barrière potentiel
T_0 :	Température référence
g_k et τ_k :	Module de rigidité et temps de relaxation
$m(t, \tau)$:	Fonction mémoire
a_T :	Facteur d'ajustement
C_p :	Capacité calorifique
ϑ :	Volume spécifique
χ_c (%) :	Taux de cristallinité
T_m :	Température de fusion
ΔH_m :	Enthalpie de fusion
ΔH_∞ :	Enthalpie de polyéthylène 100% cristallin
$Wt(\%)$:	Pourcentage massique

T_g : Température de transition vitreuse
 W : Fonction de l'énergie de déformation élastique
 E : Tenseur de déformation Green-Lagrange
 B : Tenseur de déformation
 C : Tenseur de déformation Green-Cauchy
 C_1 et C_2 : Constantes matérielles
 I_1 et I_2 : les deux premiers invariants du tenseur de déformation Green-Cauchy
 A_{ij} : Constantes matérielles
 λ_i : Élongations principales selon les axes propres
 μ_n et α_n : Constantes matérielles
 $\sigma(t)$: Tenseurs des contraintes
 P : Pression hydrostatique
 S : Deuxième contrainte de Piola-Kirchhoff
 $\bar{\sigma}$: Contrainte effective
 $\bar{\varepsilon}$: Déformations effectives
 $\dot{\varepsilon}$: Vitesse de déformation effective
 $k_p(T)$: Fonction dépendant de la température
 δ_{ij} : Fonction de Kronecker
 G_0 et G_1 : Module hyper-élastique et fonction relation du matériau
 $h(I_1, I_2)$: Fonction Wagner d'amortissement
 E : Module d'élasticité
 R_m : Résistance à la traction
 ε : Élongation à la rupture

INTRODUCTION SOMMAIRE SUR LES BIOCOMPOSITES

Le contexte de la mondialisation des marchés ainsi que des considérations environnementales ont incité plusieurs laboratoires académiques et privés à entreprendre des travaux sur le développement de nouveaux matériaux. Parmi ces matériaux, on trouve les biocomposites à base de plastiques et de renforts végétaux (Erchiqui *et al.*, 2009; Faruk *et al.*, 2012; Godard *et al.*, 2009; Wolcott *et al.*, 1999). L'intérêt porté à ces composites repose sur plusieurs avantages par rapport aux matériaux à renforts minéraux : leur masse volumique est faible; ils ont des propriétés mécaniques intéressantes; ils sont peu coûteux et moins abrasifs. Leurs composants élevés en cellulose, à titre de renforts, les rendent facilement biodégradables et relativement recyclables. Ces considérations, ont incité un grand nombre de chercheurs à développer des techniques pour l'extraction et la modification de fibres cellulosiques à partir des bioressources sous-utilisées ou non : (fibre de palmier, dattier (Kaddami *et al.*, 2006), bois, écorce (Migneault *et al.*, 2009), chanvre (Talla *et al.*, 2013) etc.). L'avantage d'utiliser la cellulose, comme renfort bioorganique, est sa facilité d'interagir avec la matrice polymère en présence d'un agent compatible (Beldzki *et al.*, 2002). Parmi les études qui démontrent que les interactions entre la matrice thermoplastique et les fibres sont des facteurs déterminants pour l'obtention des composites homogènes de type bois-plastique (avec de bonnes propriétés mécaniques) citons le travail (Georgopoulos *et al.*, 2005). Soulignons que le problème d'incompatibilité entre les propriétés chimiques des éléments de surface de la matrice polymérique (qui sont hydrophobes non polaires) et celles des renforts (hydrophiles polaires) peut produire des matériaux ayant des propriétés mécaniques insatisfaisantes. Ceci limite leur application industrielle. Pour améliorer la qualité du composite plastique-bois, on recourt, en général, à des modifications chimiques ou physiques de la surface de la fibre et /ou de la matrice.

Parmi les méthodes les plus utilisées, il y a le recours à un troisième élément (agent de couplage) qui possède des propriétés intermédiaires entre les particules du bois et la matrice polymérique. Ce dernier joue le rôle de « pont » entre la fonction hydroxyle de la fibre et la liaison hydrogène du polymère ceci permet alors d'améliorer l'affinité chimique entre les propriétés de la fibre et celles de la matrice polymère (Bouafif *et al.*, 2008). En 1998, Beldzki et ces coauteurs ont présenté un sommaire détaillé des travaux qui vont dans ce sens (Bledzki *et al.*, 1998). L'utilisation des polyoléfines maléiques telle que Polyéthylène ou Polypropylène greffé à l'anhydride maléique (PE-g-MA, PP-g-MA) comme agent couplant s'est révélé être un moyen approprié pour améliorer les propriétés mécaniques du composite polymère-bois (Bisanda, 2000). La bonne qualité de l'adhérence entre les particules de bois et la matrice thermoplastique conduit à un transfert efficace des contraintes à travers l'interface particules-polymère, ce qui permet d'obtenir un matériau beaucoup plus rigide et résistant.

Bien que, la concentration en particules du bois dans la matrice peut atteindre une concentration massique de 80%, il faut toutefois s'assurer de ne pas excéder une certaine limite pour une élaboration efficace du matériau. En fait, l'addition de particules de bois dans la matrice thermoplastique augmente la viscosité du mélange, rendant ainsi l'opération de mise en forme des biocomposites difficile. De plus, les particules du bois sont sensibles au cisaillement intense et peut-être sujet à la dégradation thermique en particulier pour des températures proches de 200°C (Clemons, 2002). D'ailleurs, plusieurs travaux ont été réalisés dans le but d'optimiser le processus d'élaboration des biocomposites, en fonction de plusieurs paramètres tels que : température, vitesse de mélange, concentration des particules de bois, pression, additifs, etc. (Burgstaller, 2007)

Quant à la mise en forme de ces nouveaux composites en plasturgie, en fonction des paramètres d'opérations pour la fabrication de produits, il n'a pas été suffisamment étudié dans littérature. Généralement, il y a l'approche essais-erreurs qui induise un nombre élevé de tests qui sont coûteux. Pour éviter cette situation, il y a le recours à la simulation numérique. Cette approche numérique permet de modéliser et d'optimiser le processus d'élaboration du produit; sans nécessairement avoir recours à un nombre élevé d'essais-erreurs. Pour cela, il est nécessaire de caractériser le comportement viscoélastique du biocomposite en fonction de la pression, de la température et de la concentration massique des particules du bois. À cet effet, ce travail de recherche se veut une double contribution : la première consiste à élaborer et caractériser une famille de biocomposite à matrice thermoplastique (HDPE) et la seconde comporte une étude numérique de la thermoformabilité de cette famille de biocomposites en soufflage libre. Le choix d'étudier le soufflage libre des membranes biocomposites se justifie par la présence de ce phénomène dans plusieurs applications en plasturgie tels que : le thermoformage, extrusion-soufflage, injection-étirage-soufflage, etc. Pour cela, on a caractérisé le comportement viscoélastique de six composites thermoplastiques renforcés par des particules du bois (0%, 20%, 30%, 40%, 50% et 60%) et on a simulé et analysé, en soufflage libre, les étirements et les contraintes induites dans les membranes biocomposites. À cet effet, au lieu d'utiliser la pression comme charge, on a utilisé le débit d'air; qui est compatible avec les procédés de thermoformage et de soufflage. La pression est déduite d'une loi d'état des gaz.

Dans cette optique, le travail a été organisé comme suit :

Le premier chapitre consiste à une introduction sommaire aux matériaux composites à base de plastiques et de renforts. Également, il comporte une présentation introductive de quelques procédés de mise en forme des composites à renforts naturels et minéraux.

Le second chapitre concerne, d'une part, le volet d'élaboration des biocomposites HDPE-bois et, d'autre part, la caractérisation des propriétés rhéologiques et thermophysiques, des biocomposites élaborés, en fonction de la température et de la concentration de particules de bois.

Le troisième chapitre est consacré à une étude des propriétés mécaniques et structurales des biocomposites en fonction de la concentration massique des particules de bois et de l'agent couplant. Une corrélation entre les propriétés des composites et leurs aspects structurels est établie.

Dans le chapitre quatre, une étude est réalisée sur la biodégradabilité et la durabilité des propriétés physiques des biocomposites. L'effet de la teneur en bois et de l'agent de couplage sur les caractéristiques morphologiques des biocomposites a été également étudié.

Finalement, le dernier chapitre est consacré à une étude du comportement viscoélastique et de la thermoformabilité des biocomposites, en soufflage libre, en fonction de la teneur en particules de bois. À la fin une conclusion générale est présentée.

CHAPITRE1

REVUE DE LA LITTERATURE SUR LES COMPOSITES A BASE DE PLASTIQUE

1.1 INTRODUCTION

Ce chapitre consiste à une étude bibliographique sur les composites à base de plastiques et les procédés utilisés pour leurs mises en forme. En fait, les renforts, quelle que soit leur nature (minéral, naturel, copolymère...), confèrent de nombreux avantages aux polymères lorsqu'ils sont utilisés dans les matières plastiques. Ils permettent ainsi d'augmenter la rigidité et la résistance mécanique du plastique et également d'améliorer la stabilité géométrique et la résistance thermique du composite. On compte deux types de matrices polymères fréquemment utilisées: les thermoplastiques et les thermodurcissables. Le choix d'un matériau par rapport à un autre dépend de la fonctionnalité du matériau ciblé, des techniques utilisées pour la mise en forme, des conditions de mise en forme, etc.

1.1.2 RENFORTS MINÉRAUX THERMOPLASTIQUES

Les thermoplastiques ont l'avantage d'être recyclables. Ils sont susceptibles d'être ramollis par chauffage et durcis par refroidissement de manière répétée. Selon la température de fusion T_m , on distingue deux classes de thermoplastiques : il y a ceux qui résistent moins à la température ($T_m < 200^\circ\text{C}$) par exemple, les polyoléfines, les polyamides, les élastomères, etc. Et ceux qui résistent mieux à la température ($T_m > 200^\circ\text{C}$) telle que les résines thermostables (par exemple : polyesters, polyéthylène téréphtalate (PET), polycarbonate). La mise en forme des thermoplastiques peut-être réalisée par différentes techniques telles que l'injection, l'extrusion ou le thermoformage. Les principaux renforts minéraux fréquemment utilisés avec les matrices

thermoplastiques sont le carbonate de calcium, les argiles, le silicate de calcium, le silicate de magnésium, etc. Le taux volumique des renforts dans la matrice peut atteindre 70%. Les renforts minéraux sont présents dans la matrice sous différentes formes : particules, sphères, paillettes, poudre, etc. L'addition des renforts minéraux confère de nombreux avantages à la matrice thermoplastique. Par exemple, elle permet de réduire le coût de fabrication des produits à base de thermoplastiques et permet aussi d'améliorer la résistance mécanique et la stabilité géométrique de ces matériaux (Liang, 2002). La résistance au feu des composites plastiques renforcés de renforts minéraux représente un autre aspect important. Ces derniers jouent le rôle d'agent de retardement de feu ce qui permet de réduire le taux d'inflammabilité des composites. D'ailleurs, plusieurs travaux de recherche ont été réalisés afin de comprendre les mécanismes chimiques permettant d'améliorer la résistance des composites au feu. Toutefois, ces matériaux ont quelques faiblesses inhérentes : par exemple la viscosité élevée durant le moulage, la densité élevée, le vieillissement des propriétés et la faible ténacité des composites thermoplastiques-renforts minéraux. Généralement, on a recours à des modifications chimiques afin de réduire la viscosité des composites à l'aide d'un agent de couplage tel que l'agent maléique (Rothon, 1999). Toutefois, les propriétés physiques vieillissantes, particulièrement dans les milieux humides, et la densité élevée des composites thermoplastiques-renforts minéraux limitent souvent leur utilisation dans un large domaine d'applications industrielles, comme dans le secteur automobile.

1.1.3 RENFORTS MINÉRAUX-THERMODURCISSABLES

Dans la littérature, on trouve une variété de renforts minéraux tels que les fibres de verre, les fibres de carbone, les particules d'argiles, utilisé avec des matrices thermodurcissables telles que polyester, esters de vinyle, époxy, etc. Ces composites sont largement employés dans divers

secteurs industriels tels que celui de l'automobile, de la construction, de l'aérospatial, etc. Les avantages principaux de l'utilisation de ces matériaux reposent sur deux facteurs : (i) la mise en forme de ces matériaux est bonne, les fibres minérales sont facilement imprégnées par la résine thermodurcissable crue, à l'état liquide et à température ambiante, et (ii) la conception de ces matériaux est très large; elle permet de produire des matériaux ayant des performances mécaniques élevées et largement supérieures à celles des métaux. Ces matériaux sont utilisés principalement dans le domaine de l'aérospatial, et sont formés essentiellement à base de matrice de résines époxy renforcées de fibres continues de carbone. D'ailleurs, des méthodes de calculs de structures et d'homogénéisation utilisées dans le cas des métaux ont été adaptées pour la conception et l'étude des structures à base des composites thermodurcissable-fibres minéraux. Également, il est possible d'élaborer des produits à base de matériaux peu coûteux avec des propriétés mécaniques modérées. Ces matériaux sont produits à base de matrice de résine polyester renforcée de fibres de verre courtes. Bien qu'ils comportent de nombreux avantages, les matériaux composites thermodurcissables, à la fin de leur cycle d'utilisation, sont difficilement recyclables, ce qui représente un obstacle à l'émergence de ces nouveaux matériaux (Pickering, 2006). Pour cela, des procédés de broyage mécanique ont été développés afin de réduire la taille de ces matériaux et les rendre réutilisables. Aussi des procédés thermiques ont été adoptés afin de valoriser les composites à base des thermodurcissables, qui consistent à brûler ces matériaux afin de produire de l'énergie. Chacun de ces concepts sera considéré afin que ces matériaux répondent aux exigences multiples (environnementales et économiques) des applications industrielles.

1.1.4 FIBRES VÉGÉTALES- THERMODURCISSABLES

Le rendement des composites polymères-renforts naturels dépend essentiellement de deux éléments soit les propriétés structurales des deux composants (fibres naturelles et polymère plastique) et les propriétés de l'interface renforts-matrice. Un nombre considérable de travaux de recherche a été consacré à l'étude des performances de ces matériaux. Il y a de nombreux polymères, de nombreux types de renforts naturels et plusieurs façons de les associer, avec ou sans modification de l'interface. Par conséquent, chaque composite présente un objectif de performance propre. Cette diversité se retrouve aussi dans la littérature, au niveau du choix des caractéristiques mesurées et des méthodes employées. Les polymères thermodurcissables et les polymères thermoplastiques représentent tous les deux des matériaux intéressants pour être utilisés comme matrice des composites à renforts naturels. Dans le cas des composites à base de matrices thermodurcissables, le durcissement se fait de manière chimique et implique un nombre élevé de composants (la résine polymère de base, les catalyseurs chimiques, et les différents agents de cuisson, d'écoulement, et de durcissement) ; cela rend souvent l'opération de mise en forme de ces composites compliquée. Une fois durcis, les composites thermodurcissables ont une structure de réseau tridimensionnel hautement réticulé. Cette forme leur confère une résistance mécanique très élevée et une bonne résistance aux solvants chimiques. De plus, en raison de la concentration de fibres naturelles qui peut atteindre 80% et de l'alignement des fibres durant la mise en forme, l'amélioration des propriétés mécaniques de ces matériaux peut-être remarquable.

1.1.5 FIBRES VÉGÉTALES-THERMOPLASTIQUES

La température de fusion (T_m) constitue le critère principal dans le choix d'un matériau thermoplastique lors de la mise en forme des biocomposites plastique-renforts naturel. Celle-ci doit en effet être inférieure à la température de dégradation de la fibre ($\sim 210^\circ\text{C}$) (Klesov, 2007;

SAHEB, 1999). En fait, ce critère limite souvent le choix des polymères à la classe des polymères dite polyoléfines (polyéthylène haute densité (HDPE), polyéthylène faible densité (PELD), polyéthylène linéaire à faible densité (PELLD), polypropylène (PP)...

Le polyéthylène est l'une des polyoléfines le plus souvent utilisées ; ses propriétés chimiques intéressantes le rendent convenable pour diverses applications. Il résiste à la corrosion, sa mise en forme est flexible et en plus, il est facilement recyclable. La structure macromoléculaire de polyéthylène haute densité (HDPE) est linéaire, régulière et semi-cristalline. Elle possède une masse volumique qui varie entre 940 et 980 Kg.m^{-3} et une conductivité thermique entre 0,46 et 0,51 $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Le HDPE a une température de transition vitreuse T_g de l'ordre de -110°C et sa température de fusion est comprise entre 128 et 135°C , ce qui représente une température optimale pour la mise en forme des biocomposites à base de fibres naturelles. La mise en forme des polyéthylènes se fait généralement entre une température de 150°C et 170°C . Les polyesters forment un autre groupe de thermoplastiques qui suscite souvent de l'intérêt dans le domaine de l'industrie des biocomposites. On cite, par exemple, le polyéthylène téréphtalate (PET). C'est un polyester dur et rigide obtenu par polycondensation à partir d'acide téréphtalique et d'alcool éthylène glycol. Sa structure macromoléculaire varie, selon la température, entre une forme amorphe et une forme semi-cristalline. Au-dessous de la température vitreuse T_g qui est de 60°C , le PET est amorphe et rigide. Au-dessus de T_g , il devient cristallin et les chaînes macromoléculaires sont orientées. Une fois que la température de fusion ($\sim 250^\circ\text{C}$) est atteinte, le matériau devient liquide. L'inconvénient majeur avec les polyesters (PET) est leur point de fusion très élevé. Le PET possède une température de fusion entre 250°C et 260°C supérieure à celle de dégradation des fibres naturelles (210°C). Pour remédier à ce problème, on recourt généralement à une réaction de copolymérisation afin de

modifier la structure du polymère (PET). Pour cela, on utilise le polycaprolactone (PLC), un polymère qui a une température de fusion très faible, de l'ordre de 60°C. Le mélange des deux polymères permet de baisser la température de fusion du PET pour la rendre mieux adaptée à la mise en forme des biocomposites. Par ailleurs, on modifie les propriétés chimiques des fibres, de manière à les rendre plus résistantes à la température (Barnett et al., 2003). On utilise pour cela des produits de retardement du feu dont l'effet est de créer une couche protectrice sur les fibres. Les fibres naturelles subissent également un traitement alcalin afin d'améliorer leur stabilité thermique.

Quant aux renforts naturels, une variété de matériaux lignocellulosiques (jute, bambou, coco, riz, lin, sisal, sciures de bois, etc.) est utilisée pour renforcer les thermoplastiques. Ces matières fibreuses se composent principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Le pourcentage de chacun de ces composants varie d'un type de fibre à l'autre. La cellulose est un polysaccharide semi-cristallin, la partie cristalline de la cellulose est la partie la plus rigide. Son module de rigidité est de l'ordre de 136 GPa, ce qui est très élevé par rapport à celui de la fibre de verre, qui est de seulement de 75 GPa. Les liaisons hydrogènes qui s'établissent le long et entre les chaînes cellulosiques sont à la base de la nature hydrophile des fibres naturelles. L'hémicellulose est un polysaccharide totalement amorphe ayant un poids moléculaire faible, comparativement à la cellulose. Sa structure amorphe lui donne un caractère soluble dans l'eau et dans les solutions alcalines (Gáspár et al., 2005). La lignine est un polymère amorphe, mais, contrairement à l'hémicellulose, la lignine est composée principalement de composés aromatiques et a peu d'effet sur l'absorption de l'eau (Wang et al., 2006). Les principales qualités des fibres naturelles utilisées dans la fabrication des composites (plastiques-renforts naturels) sont leur faible coût, leur caractère durable et leur faible densité. Les fibres naturelles sont

beaucoup plus légères que le verre, avec une masse volumique estimée entre 1,15 et 1,50g/cm³, contre 2,4 g/cm³ pour le verre.

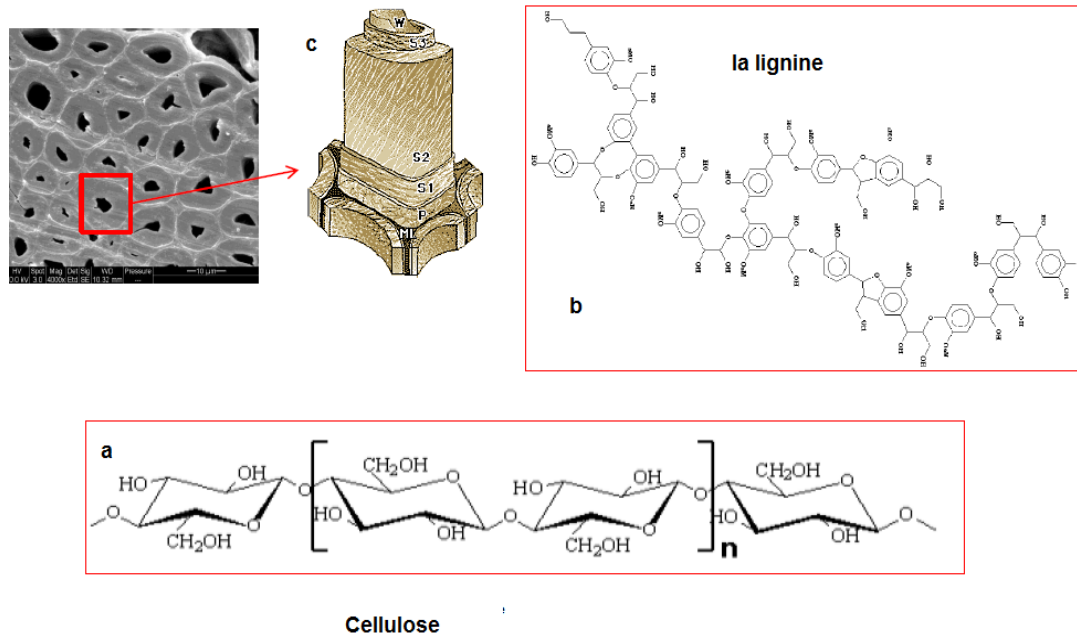


FIGURE 1 1 : (a) CELLULOSE (b) LIGNINE ET (c) PAROIS DES FIBRES BOIS (MICHAUD, 2003)

La paroi cellulaire des fibres de bois est constituée d'une répétition de structures cristallines résultant de l'agrégation des chaînes cellulosiques (microfibrilles). Ces derniers sont entourés par une matrice amorphe composée d'hémicellulose et de lignine. La paroi cellulaire peut-être divisée en plusieurs couches (Figure 1.1), paroi cellulaire primaire (P), paroi secondaire (S), la paroi secondaire à son tour est divisée en trois sous-couches (S1, S2 et S3). Ces couches sont différentes les unes des autres, en termes de structure et de composition chimique

1.2 TECHNIQUES D'ÉLABORATION DES BC PLASTIQUE-BOIS

L'élaboration des matériaux thermoplastiques-bois représente une étape cruciale dans le processus de développement du nouveau matériau. L'inconvénient majeur est en fait l'incompatibilité des deux phases. Les thermoplastiques et les fibres naturelles possèdent des

propriétés chimiques de surface différentes. Les fibres naturelles sont composées de matériaux hydrophiles polaires, qui réagissent fortement avec l'eau, alors que les polymères sont des hydrophobes généralement peu polaire qui ont une faible réactivité à l'eau. Cette différence entre les propriétés de surface des deux phases aboutit à un produit aux propriétés mécaniques non satisfaisantes, ce qui a pour effet de limiter les possibilités d'application industrielle. Pour contourner ce problème et améliorer l'affinité chimique entre les propriétés de la fibre et celles de la matrice polymère, on recourt à des modifications chimiques ou physiques de la surface des fibres ou de la matrice. On peut aussi utiliser un agent couplant qui joue le rôle de pont entre la fonction hydroxyle de la fibre et la liaison hydrogène du polymère (Georgopoulos *et al.*, 2005). D'autres techniques peuvent-être utilisées pour modifier les propriétés des fibres ou de la matrice polymérique afin d'améliorer la réactivité des deux phases. On cite par exemple (i) le traitement physique (ii) le traitement chimique (iii) le traitement alcalin et (iv) le traitement enzymatique

1.2.1 MÉTHODES PHYSIQUES :

Les méthodes de traitement physique consistent à modifier la structure et les propriétés physiques de surface des fibres naturelles et du polymère afin de favoriser une bonne adhésion à l'interface fibres-chaines polymère. En fait, ce changement à la surface des fibres se manifeste souvent par un changement d'énergie de surface des fibres cellulosiques (augmentation de l'énergie de surface) de manière à accroître le degré de lien entre les deux éléments (fibres et polymère). L'adhésion dans ce cas est loin d'être chimique, mais plutôt mécanique. Les chaines macromoléculaires du polymère et les fibres cellulosiques se croisent les unes contre les autres. Parmi les techniques physiques les plus utilisées pour modifier les propriétés des fibres naturelles ou de la matrice polymérique, on cite le traitement Corona et le traitement Plasma. Ces techniques consistent à modifier l'énergie de surface à l'aide d'un rayonnement radiatif dans un

milieu à gaz soit à faible pression ou à haute pression. Plusieurs chercheurs (Martin et al., 2000; Ragoubi et al., 2010; Faruk et al, 2012) ont démontré que le polypropylène renforcé de fibres de chanvre traitées avec la méthode Corona permet d'améliorer considérablement la résistance mécanique du composite. En fait, l'observation microscopique des échantillons soumis à des tests de traction montre des fibres de chanvre fracturées (sans avoir glissé dans la matrice). Cela mène les auteurs à confirmer que les fibres adhèrent fortement aux chaînes moléculaires du polymère.

Le traitement au plasma est un autre procédé qui ressemble beaucoup au traitement Corona. Les paramètres du procédé plasma (puissance du plasma, gaz, température du gaz, etc.) sont ajustés afin d'induire les changements énergétiques désirés sur la surface du matériau. Diverses modifications de surface peuvent être réalisées en fonction du type et de la nature du gaz utilisé. Le procédé permet de produire des radicaux libres réactifs et des groupes fonctionnels à la surface des fibres ou de la matrice, ce qui entraîne un changement d'état d'énergie à la surface, de manière à favoriser l'adhésion entre les deux phases (chevauchement et enchevêtrement entre les fibres et les chaînes macromoléculaires du polymère).

Les travaux de Martin (Martin *et al.*, 2000) sont fondés sur des échantillons à base de PEHD renforcés de fibres de sisal. Les fibres ont été traitées avec la méthode plasma. L'expérience a montré que les propriétés mécaniques des composites obtenus sont considérablement améliorées. Dans le but d'identifier les paramètres optimaux du procédé, les travaux de Seki (Seki et al., 2009) portent sur les propriétés mécaniques de biocomposites à base de PEHD renforcé de fibres de jute traitées, lorsque l'on fait varier la puissance du procédé plasma entre 30 et 60 Watt. Il est apparu que la résistance mécanique au cisaillement

interlaminaire du composite (fibre de jute /PEHD) a augmenté d'environ 32% et de 47% par rapport aux composites non traités. Les auteurs ont conclu que l'exposition des fibres à un plasma d'oxygène de puissance 60 Watts pendant 15 minutes s'est avérée efficace, car elle a permis une meilleure résistance mécanique des composites attribuée principalement à une bonne adhérence à l'interface entre les fibres de jute et le HDPE.

1.2.2 MÉTHODES CHIMIQUES:

Dans ce cas, les liaisons sont de nature chimique, contrairement au traitement physique, où les liaisons sont de nature mécanique (chevauchement et enchevêtrement). En fait, les fibres de cellulose, hydrophiles, possèdent des fonctions hydroxyles polarisées, tandis que les polymères sont hydrophobes, et non polaires. Dans de nombreux cas, il est possible d'introduire un troisième matériau ayant des propriétés intermédiaires, et ce, afin d'améliorer la compatibilité des deux matériaux. Il existe plusieurs mécanismes de couplage des matériaux (copolymérisation par greffage, traitement avec des composés contenant des groupes méthanols, traitement avec des isocyanates, organosilanes, etc.) Des revues exhaustives des agents de couplage utilisés dans la fabrication des composites bois plastiques ont été réalisées (Grüneberg, 2009; Hristov *et al.*, 2007; Kaddami *et al.*, 2006).

1.2.3 TRAITEMENT ALCALIN:

Le traitement alcalin consiste à éliminer la lignine et les substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire des fibres. Cela entraîne une rupture des liaisons hydrogène dans la structure du réseau des fibres, ce qui augmente la tension et la rugosité de leurs surfaces. Bisanda (Bisanda, 2000) a montré l'effet du traitement alcalin sur les fibres de sisal utilisées pour renforcer une matrice d'époxy. Les fibres imprégnées dans une

solution 0,5 N d'hydroxyde de sodium ont permis de produire un composite (sisal-époxy) qui a une densité volumique élevée avec un taux de porosité très faible. Il a été également découvert que les composites obtenus ont une meilleure résistance mécanique en compression et une grande résistance à l'absorption de l'eau.

1.2.4 TRAITEMENT ENZYMATIQUE:

Cette technologie est de plus en plus utilisée pour le traitement des fibres naturelles. Son aspect positif sur l'environnement la rend souvent privilégiée. Les réactions catalytiques de ce procédé sont très spécifiques et comportent des performances bien ciblées. Ces catalyseurs naturels fabriqués par des micro-organismes sont capables d'accélérer les réactions chimiques à de très faibles concentrations et à des températures proches de la température ambiante. Amylase, cellulase, protéase, catalase sont des classes d'enzymes qui sont souvent utilisés dans la biodégradation de la cellulose. Les travaux de Bledzki (Bledzki et al 2010) portent sur des composites à base de polypropylène renforcé de fibres d'abaca traités avec des substances enzymatiques. Les auteurs ont constaté que le traitement enzymatique permet d'éliminer tous les liants qui sont généralement observés à la surface de fibres non traitées comme les cires, la lignine, etc. Il a été également mentionné qu'une fibrillation et un endommagement des fibres traitées ont été observés.

1.2.5 CONCLUSION

Bien que les thermocomposites renforcés de fibres naturelles ont été considérablement développés au cours des dernières années en raison de leur faible coût, de leur faible densité et de leur résistance spécifique élevée, l'adhésion entre les fibres et la matrice est toujours un problème d'actualité. Nombreux sont les travaux de recherche qui ont porté sur l'importance de l'interface

et l'influence des différents types de traitement de surface sur les propriétés physiques et mécaniques des biocomposites. La majorité des travaux de recherche cités dans la littérature favorise un traitement chimique plutôt que physique afin de modifier les propriétés de surfaces des fibres, et ce, en raison de la simplicité et de l'efficacité de ce procédé. Il a également été mentionné que, les traitements chimiques avec l'agent maléique et l'agent de silane sont les plus choisis parmi les méthodes chimiques, ce choix est motivé par la qualité des résultats obtenus avec ces deux agents chimiques. Les additifs avec des groupements anhydrides se sont beaucoup améliorés ces dernières années comparativement à ceux utilisés auparavant (dans les années 1980 et 1990). Ils sont plus réactifs, ce qui conduit souvent les additifs à des performances significatives, même lorsqu'ils sont utilisés à des faibles teneurs. L'utilisation de la technologie enzymatique pour modifier la surface des fibres naturelles croît de plus en plus en raison de son impact positif sur l'environnement et de son rendement élevé.

1.3 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES BC PLASTIQUE-BOIS

Un des aspects importants des fibres naturelles est leur grand degré de variabilité, tant du point de vue des propriétés que du point de vue morphologique. Chaque type de fibre possède une paroi cellulaire différente en termes de structure et de composition chimique, donc il réagit de manière différente à l'interface de la matrice. Cela mène à des biocomposites qui ont des propriétés très variées. Les propriétés des composites plastiques-bois dépendent de celles de l'interface particules de bois-polymère, de la ténacité de la matrice thermoplastique, des caractéristiques des particules de bois (rapport de forme L/D), concentration en renfort, de la concentration de l'agent couplant ainsi que conditions de mise en forme (Wolcott *et al.*, 1999). L'effet de ces divers paramètres seul ou combiné sur les propriétés rhéologiques, les propriétés mécaniques et les propriétés thermophysiques des composites HDPE-bois a été suffisamment

étudié (Bouafif *et al.*, 2008; Migneault *et al.*, 2009) . L'effet de l'agent couplant a été mis en évidence par le changement des ratios de la concentration massique en oxygène et celle en carbone (C/O) à la surface des fibres. Ce changement résulte en fait de l'association de la fonction hydroxyle des fibres avec la fonction maléique anhydride de l'agent couplant pour produire la fonction ester ou diester (Bouafif *et al.*, 2008). À l'aide de la spectroscopie à rayons X, les ratios massiques (O/C) de différents types de particules de bois (écorce, épinette noire, cèdre blanc, etc.) ont été évalués avant et après traitement. Les résultats des tests mécaniques (traction et de flexion) ont montré que les propriétés mécaniques les plus élevées sont obtenues avec les composites qui ont le rapport atomique (O/C) le plus élevé. La bonne interaction interatomique des particules de bois et de la matrice polymère obtenue à l'aide de l'agent couplant permet un meilleur transfert de charge à l'interface, en conséquence les propriétés mécaniques des composites résultants sont beaucoup améliorées. De nombreuses études rapportent également que les particules de bois, ayant un rapport de forme élevé, permettent une meilleure résistance mécanique à la charge. Autour de la fibre, la matrice polymérique est fortement cisailée (Migneault et al., 2011). Cela favorise grandement le transfert de charge de la matrice aux fibres longues, et assure un meilleur transfert des contraintes à travers l'interface

1.4 COMPORTEMENT DES THERMOPLASTIQUES À L'ÉTAT NON FONDU

Dans le cas des polymères, la relation entre contrainte mécanique et déformation prend plusieurs formes, dépendamment de l'état structural dans lequel se trouvent le polymère et des conditions expérimentales. Les configurations structurales des polymères sont nombreuses. Elles s'étendent sur un large domaine, entre une structure solide amorphe et fragile, un thermoplastique semi-cristallin ductile, un élastomère caoutchouc et un polymère liquide. Vu la multiplicité des états structuraux des polymères, il est rare de trouver une relation contrainte-

déformation uniforme, capable de décrire de manière unique les différents types de comportements des polymères. Pour se faire, des types de comportement mécanique ont été définis en utilisant des hypothèses simplifiées afin d'approcher le comportement des polymères dans un domaine plus restreint.

1.4.1 COMPORTEMENT ÉLASTIQUE (*HOOKE*)

Le comportement mécanique d'un matériau est dit élastique lorsqu'il existe une relation bijective entre les états de contraintes et les états de déformations. Il s'agit d'un comportement entièrement réversible dans le sens mécanique et thermodynamique. En fait, le travail mécanique nécessaire pour déformer le matériau est stocké sous forme d'énergie potentielle (augmentation de l'énergie interne), cette énergie est totalement récupérée à la fin de chargement (première loi de la thermodynamique). Le comportement élastique est limité relativement à de petites déformations. Une relation linéaire entre contraintes (σ) et déformations (ε) est décrite en fonction du module d'élasticité (E) par la loi de *Hooke* selon la forme suivante :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1)$$

1.4.2 COMPORTEMENT HYPER-ÉLASTIQUE (*MONEY-RIVLIN, OGDEN*)

Les matériaux hyperélastiques sont caractérisés par l'existence d'une fonction scalaire de l'énergie de déformation notée (W) qui dépend de l'état de déformation. La variation de W par rapport au terme de déformation Green-Lagrange $\mathbf{E}$ est proportionnelle à la contrainte selon la forme suivante :

$$\sigma = \frac{\partial W}{\partial \mathbf{E}}$$

Le terme σ représente la contrainte interne induite dans le matériau, elle est appelée aussi contrainte réelle de Cauchy. La détermination de la forme de la fonction d'énergie de déformation des matériaux hyperélastiques à des températures au-dessus de température vitreuse était toujours complexe à cause des déformations très larges des polymères. Dans la littérature, nous retrouvons différentes formes de la fonction (W). *Treloar* (1944), *Green et Zerna* (1954) et *Green et Adkins* (1974) ont réalisé des études bibliographiques complètes sur les différentes formes de la fonction d'énergie proposées (Green *et al.*, 1970; Green *et al.*, 1954; Treloar, 1944). On rapporte quasi exclusivement deux définitions différentes de la fonction d'énergie (W) qui ont été utilisées dans les simulations de thermoformage: le modèle *Mooney-Rivlin* (1940) et le modèle *Ogden* (1972) (Mooney, 1940; Ogden, 1972)

1.4.2.1 Modèle *Mooney-Rivlin*

Mooney-Rivlin (Mooney, 1940), dans leur modèle, ont eu l'idée d'exprimer la fonction densité d'énergie de déformation W pour un matériau incompressible sous forme de polynôme de variables I_1 et I_2 qui représentent les deux premiers invariants du tenseur de déformation *Green-Cauchy* $\mathbf{C}$.

$$I_1 = \text{tr}(\mathbf{C}) \text{ et } I_2 = \frac{1}{2}(\text{tr}(\mathbf{C})^2) - \text{tr}(\mathbf{C}^2)$$

La forme générale de la fonction d'énergie de déformation est donnée par

$$W = \sum_{i=0}^M \sum_{j=0}^N A_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j$$

A_{ij} sont des constantes déterminées expérimentalement. À l'état initial, l'énergie de déformation W d'un corps non déformé est nulle et la constante $A_{00} = 0$. De plus, si seulement

les deux premiers termes A_{10} et A_{01} sont à considérer, alors on obtient l'expression standard *Mooney-Rivlin* (Mooney, 1940).

$$W = A_{10}(I_1 - 3) + A_{01}(I_2 - 3)$$

Quand $A_{01} = 0$, on retrouve le modèle *néoHooke*.

1.4.2.2 Modèle Ogden

Ogden (Ogden, 1972) a exprimé la fonction densité d'énergie de déformation, W , en fonction des élongations principales $\lambda_i = 1, 2, 3$ au lieu des invariants I_1 et I_2 du tenseur de déformation $\mathbf{C}$. En conséquence, l'interprétation physique de la relation contrainte-déformation résultante dans ce cas est beaucoup plus facile à effectuer. La forme de la fonction d'énergie proposée dans le modèle d'Ogden est donnée par :

$$W = \sum_{n=1}^m \frac{\mu_n}{\alpha_n} (\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3)$$

$\lambda_i = 1, 2, 3$ sont respectivement les élongations principales selon les axes propres. Les constantes matérielles μ_n et α_n sont déterminées par l'ajustement du modèle hyperélastique aux données expérimentales de la courbe contrainte-déformation, ces constantes pouvant être des valeurs négatives ou non entières. Toutefois, la fonction de densité d'énergie de déformation calculée à partir de ces constantes doit être positive.

1.4.3 COMPORTEMENT VISCOÉLASTIQUE (LODGE, CHRISTENSEN, K-BKZ, CBT)

Ce qui caractérise généralement les matériaux viscoélastiques est la dépendance de leurs propriétés du paramètre temps. Cela se manifeste, en fait, par les phénomènes de relaxation et de

retard observés chez ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à la charge mécanique. Une présentation détaillée et des interprétations physiques et structurales qui sont à l'origine des propriétés viscoélastiques des polymères peuvent être trouvées dans les travaux de *Ferry* (Ferry, 1980) et *Aklonis -MacKnight* (Aklonis et MacKnight, 1983)

Dans la littérature, on compte de nombreux modèles qui ont été développés pour approcher le comportement viscoélastique des polymères. Parmi ces modèles on cite essentiellement celui de *Lodge* (Lodge, 1964), *Christensen* (Christensen, 1980), *K-BKZ* (Nishioka et al., 2000), *CBT* (Bloch et al., 1978), etc. Le comportement mécanique des matériaux thermoplastiques, considérés incompressibles et semi-solides à des températures au-dessus de la température de transition vitreuse T_g , a été modélisé à l'aide de ces modèles (Erchiqui, 2005) et (Erchiqui, 2008)

Dans le modèle de *Lodge*, on représente le tenseur des contraintes σ , au temps t , en fonction de l'histoire des déformations C^{-1} par la relation suivante :

$$\sigma_{ij}(t) = -p\delta_{ij} + \int_0^t m(t-\tau) \frac{\partial C_{ij}^{-1}(\tau, t)}{\partial \tau} d\tau$$

Où p est la pression hydrostatique, $m(t, \tau)$ est la fonction mémoire donnée par le spectre de relaxation de *Maxwell* :

$$m(t, \tau) = \sum_k g_k e^{-\frac{(t-\tau)}{\tau_k}}$$

Où g_k et τ_k sont respectivement les modules de rigidité et les temps de relaxation.

Pour approcher le comportement viscoélastique des matériaux thermoplastiques isotropes, *Christensen* (Christensen, 1980) a exprimé le tenseur des contraintes $\mathbf{S}$ (la deuxième contrainte Piola-Kirchhoff) en fonction de l'historique du tenseur gradient des déformations lagrangiennes $\mathbf{E}(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{t})$ par :

$$\mathbf{S}(t) = -P(t)\mathbf{C}^{-1} + G_0\mathbf{I} + \int_{-\infty}^t G_1(t - \tau) \frac{\partial \mathbf{E}(\tau, t)}{\partial \tau} d\tau \quad (2)$$

où G_0 est le module hyperélastique et G_1 est la fonction relaxation du matériau donné par :

$$G_1 = \sum_k g_k e^{-\left(\frac{t-\tau}{\tau_k}\right)} \quad (3)$$

où g_k et τ_k représentent respectivement le module de rigidité et le temps de relaxation associés au comportement viscoélastique du matériau.

Kouba et ses coauteurs (Kouba *et al*, 1992) sont probablement les premiers à tenir compte des effets viscoélastiques des polymères dans leur modèle des éléments finis pour simuler le comportement des polymères thermoplastiques durant le procédé de thermoformage. Dans leur formulation, les données de contrainte-déformation à différentes vitesses de déformation sont ajustées à l'aide du modèle K-BKZ modifié par l'inclusion de la fonction *Wagner* d'amortissement (Tanner, 1985). L'équation constitutive utilisée est du type intégral selon la forme suivante :

$$\mathbf{S} = \int_{-\infty}^t m(t - t') h(I_1, I_2) \mathbf{B}(t, t') dt'$$

Où t' , t et $B(t)$ représentent respectivement le terme temps à l'instant précédent, le temps à l'instant actuel et le tenseur des déformations. Les fonctions mémoire et amortissement sont définies respectivement par $m(t - t')$ et $h(I_1 - I_2)$.

1.4.4 COMPORTEMENT VISCOÉLASTOPLASTIQUE

Certains auteurs, *Vantal* et al (Vantal et al., 1995), ont adopté une approche similaire à celle utilisée dans le formage des métaux. Le comportement des polymères solides au-dessous de la température de transition vitreuse est approché par une relation constitutive de type viscoélasto-plastique. Cette relation tient compte l'effet viscoélastique des polymères durant le thermoformage, et s'écrit sous la forme :

$$\bar{\sigma} = k_p(T)(\bar{\epsilon}, \dot{\bar{\epsilon}})$$

Les quantités $\bar{\sigma}$, $\bar{\epsilon}$ et $\dot{\bar{\epsilon}}$ sont respectivement les contraintes effectives, les déformations effectives et la vitesse de déformation effective. L'effet de la température sur le comportement du matériau est modélisé à l'aide de la fonction $k_p(T)$. Une fois à l'état caoutchouteux, au-delà de la température de transition vitreuse T_g , le comportement du polymère est modélisé à l'aide d'une loi constitutive de type viscoélastique. Les constantes du matériau ont été déterminées par l'ajustement du modèle aux données expérimentales obtenues par des tests de traction uniaxiale à différentes températures et à différentes vitesses de déformation. En utilisant la méthode des éléments finis et à l'aide d'une formulation lagrangienne réactualisée (les déformations sont considérées petites), la simulation numérique de thermoformage permet de prédire efficacement la variation de l'épaisseur le long de la pièce fabriquée (Vantal et al., 1995)

1.5 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE CARACTÉRISATION DES THERMO-PLASTIQUES ET DES COMPOSITES THERMOPLASTIQUES

Les différentes lois de comportement développées dans la partie précédente nécessitent une détermination précise des constantes matérielles afin de modéliser efficacement le comportement des thermoplastiques durant la simulation des procédés de mise en forme. C'est pour cela que des méthodes expérimentales différentes ont été développées pour déterminer les constantes matérielles dans des conditions semblables rencontrées dans la simulation numérique.

Dans la littérature, on compte plusieurs types d'essai utilisés pour identifier les constantes matérielles des polymères à l'état solide et à l'état fondu. On cite essentiellement les tests de fluage, les tests de cisaillement oscillatoire et les tests de recouvrement. Ce type de tests, permet d'identifier les constantes matérielles capables de représenter le comportement des polymères sur un intervalle de temps très large pouvant varier entre 10^{-8} s et 10^8 s. Papanastasiou et ses coauteurs, à l'aide de l'ajustement des résultats expérimentaux obtenus par des analyses dynamiques DMA et un modèle de comportement de type viscoélastique linéaire, ont réussi à identifier les constantes matérielles optimales capables de prédire le comportement des polymères durant la simulation de mise en forme (Papanastasiou et al., 1983).

Ces techniques restent valables seulement dans le domaine linéaire, c'est à dire dans le cas de petites déformations, qui impliquent des transformations structurales réversibles dans la matière. Toutefois, dans le cas de grandes déformations, des processus irréversibles peuvent avoir lieu. Les travaux de *Treloar* (Treloar, 1944) sont considérés comme la référence pour l'étude du comportement mécanique non linéaire des matériaux élastomères. *Treloar* a proposé trois types d'expériences (i) uniaxiales (ii) biaxiales et (iii) cisaillement pur en vue d'identifier les

six constantes matérielles de la fonction d'énergie d'*Ogden* (Ogden, 1972). Ceci lui a valu une bonne modélisation du comportement hyperélastique des élastomères pour différents types de déformation.

Meissner et coauteurs (Meissner et al., 1981) ont développé un rhéomètre qui permet d'obtenir les états des contraintes correspondants aux états de déformations en extension équi-biaxiale d'une feuille thermoplastique rectangulaire. Toutefois, cette technique reste onéreuse et surtout complexe, particulièrement pour des températures similaires à celles rencontrées dans les procédés de mise en forme.

De même, le comportement en soufflage libre d'une membrane thermoplastique a fait l'objet de nombreuses études. On cite les travaux de (*Verron & Marckmann, 2001, Derdouri et al., 2000; Erchiqui et al., 2001*). Dans ces travaux, les constantes viscoélastiques des thermoplastiques, utilisées dans la simulation numérique de thermoformage, ont été identifiées à l'aide du modèle de comportement de type viscoélastique associé aux données expérimentales obtenues par des tests de soufflage libre.

Dans le cas des tests d'extension soufflage combinés, on cite les travaux de *Alexander*, (*Alexander, 1971*) et *Benjeddou* (*Benjeddou et al., 1993*). En fait, un cylindre de matériau d'épaisseur (t) mince, $t \ll$ diamètre, étiré dans la direction de sa hauteur et dans le même temps, de l'air est injecté à l'intérieur. Les paramètres hyperélastiques du modèle d'*Ogden* sur un grand nombre de caoutchoucs ont été déterminés à l'aide de ces types de tests. Ce principe est souvent appliqué dans les procédés industriels d'étirement-soufflage.

1.6 TECHNIQUES D'IDENTIFICATION DES CONSTANTES MATÉRIELLES

On compte essentiellement deux approches pour l'identification des paramètres structuraux mécaniques ou rhéologiques des membranes hyperélastiques et viscoélastiques: (i) moindres carrés et (ii) algorithme de type neuronal.

1.6.1 MOINDRES CARRÉS

Cette technique consiste à minimiser une fonction d'erreur entre les mesures expérimentales et les résultats numériques. Certains auteurs ont adopté cette technique afin d'identifier les paramètres de la loi de comportement en soufflage libre. On cite essentiellement les travaux de Erchiqui (Erchiqui et al., 2005) et (Verron & Marckmann, 2001)

En 2010, Erchiqui et ses coauteurs se sont intéressés à la caractérisation biaxiale en soufflage libre du comportement viscoélastique d'une membrane thermoplastique en matériau ABS, (Acrylonitrile butadiène styrène) par la méthode des moindres carrés. Ils ont utilisé un algorithme modifié de Levenberg-Marquardt pour l'identification des constantes matérielles, ce qui leur a permis de modéliser le comportement des polymères durant la simulation numérique en thermoformage. (Erchiqui et al., 2010)

1.6.2 RÉSEAUX DE NEURONES

Cette technique utilise essentiellement des algorithmes d'entraînement basés sur des règles d'apprentissage adaptées aux types de problèmes à traiter. Ces méthodes permettent l'acquisition de l'information afin de l'analyser pendant une phase dite d'apprentissage Aleksander (Aleksander et al., 1990). Ces algorithmes d'apprentissage s'appuient généralement sur des règles purement mathématiques (règle delta, moindres carrés, etc.), des règles basées sur les principes de la mécanique statistique et sur les principes de transmission des signaux des

neurones biologiques. Dans la littérature, on cite les travaux suivant (Erchiqui et al., 2006) et (Haykin, 1998), dans lesquels la méthode d'identification par réseau des neurones est adoptée pour caractériser le comportement mécanique ou rhéologique des thermoplastiques en soufflage libre

1.7 TECHNIQUES DE MISE EN FORME DES THERMOPLASTIQUES PAR SOUFFLAGE

Les procédés de mise en forme des thermoplastiques sont nombreux. Nous comptons trois grandes familles : (i) extrusion-soufflage (ii) injection-étirement-soufflage et (iii) thermoformage. Le principe général de ces trois procédés est le même : il consiste tout d'abord à fabriquer une structure mince en matériau composite, soit un paraison extrudé, ou une préforme injectée antérieurement, ou une feuille mince. Après avoir chauffé la structure mince à une température de mise en forme, elle devenue molle et facilement déformable. On injecte alors une pression d'air (ou bien on met du vide) afin de plaquer la structure sur le moule. Au moment du contact avec les parois froides du moule, la pièce chaude se refroidit, se rigidifie. Ensuite, le produit peut-être démoulé.

1.7.1 EXTRUSION SOUFFLAGE

Le procédé d'extrusion soufflage, illustré à la Figure 1.2a, est réalisé en trois étapes: (i) d'abord, les granules de plastique ou de matériaux composites sont chauffées à la température de fusion et sont ensuite mélangées dans une extrudeuse à l'aide d'une vis rotative. À la sortie de l'extrudeuse, le produit se présente sous forme de tube formant un paraison. Ce dernier encore chaud, est coupé et enroulé dans un moule froid. Ensuite on injecte de l'air, le tube plaqué contre les parois du moule froides, se refroidit et se rigidifie.

Cette technique est largement utilisée dans diverses industries pour la production de conteneurs de forme et de géométrie irrégulières.

1.7.2 INJECTION –ÉTIREMENT SOUFFLAGE

Les étapes du procédé injection-étirement soufflage sont illustrées à la Figure 1.2b. Cette technique consiste également en trois étapes : (i) d'abord, une préforme fabriquée préalablement par injection est placée dans un moule et ensuite chauffée à la température de fusion. (ii) Ensuite, avec une tige, on étire la préforme jusqu'au fond du moule et on y envoie un jet d'air très puissant qui va plaquer son corps contre les parois d'un moule. La préforme va donc parfaitement prendre la forme de la moule. (iii) Finalement, le produit final est démoulé.

Cette technique est souvent utilisée pour produire des bouteilles à base de thermoplastique polyéthylène Téréphtalate PET.

1.7.3 THERMOFORMAGE

Le thermoformage consiste à chauffer une structure thermoplastique, sous forme de feuille, entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, afin de lui donner une forme tridimensionnelle. Elle est préchauffée par rayonnement infrarouge. Une distribution rapide et homogène de la température sur toute l'épaisseur de la feuille est nécessaire afin d'obtenir une géométrie uniforme le long de la pièce; la température et le temps de chauffage sont des paramètres importants pour la qualité de la pièce à fabriquer. La structure doit être assez molle, facilement déformable. Ensuite, elle est placée au-dessus d'un moule creux et soumise à une pression d'air (généralement on fait le vide dans le moule). Sous l'effet de l'air, la feuille chaude prend la forme du moule. Cette technique a l'avantage d'être simple, peu couteuse et permet un taux de production élevé. Toutefois, la mise en forme par thermoformage est limitée à

des pièces qui comportent des formes géométriques simples, l'épaisseur des pièces fabriquées étant souvent difficile à contrôler. Une meilleure connaissance de l'évolution de la température des matériaux utilisés et de la pression rend le procédé de thermoformage mieux adapté pour fabriquer des pièces qui ont des géométries variées avec des épaisseurs uniformes.

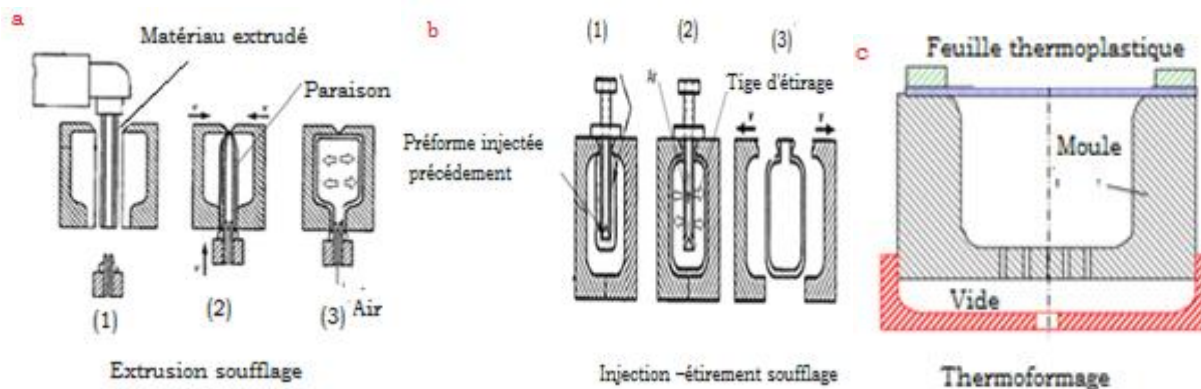


FIGURE 1 2 : LES TECHNIQUES DE MISE EN FORME PAR SOUFFLAGE DES THERMOPLASTIQUES

1.8 MISE EN FORME DES COMPOSITES THERMOPLASTIQUES

En plus des thermoplastiques, on assiste ces dernières années à l'émergence de nouveaux matériaux biocomposites. La mise en forme de ces matériaux utilise en fait, les mêmes techniques utilisées pour la transformation des matériaux plastiques. Des modifications sont apportées à ces techniques afin de les rendre mieux adaptées à la mise en forme des matériaux biocomposites, c'est pour cela que des configurations nouvelles et des accessoires nouveaux ont été conçus. Par exemple, les systèmes de chauffage et de ventilation des machines de mélange (compoundage) ont été combinés pour permettre un séchage en ligne rapide et efficace. Également, une variété de nouvelles configurations ont été mises en place pour améliorer le processus de formage des biocomposites. De nouveaux régulateurs massiques ont été conçus pour contrôler et réguler le taux d'alimentation en matière première, ainsi que de nouvelles formes de moule, de vis de compoundage, et de "die forming". De plus, des systèmes hybrides

ont vu le jour, tels que le moulage par extrusion-injection ou le moulage par extrusion-compression. Bien que la majorité des biocomposites réalisés aujourd'hui est fabriquée par les procédés mentionnés ci-dessus, les industrielles cherchent constamment à améliorer leurs procédés en utilisant de nouvelles techniques, par exemple la technique de moulage par extrusion-étirage.

1.9 MODÉLISATION ET SIMULATION NUMÉRIQUE DES PROCÉDÉS DE MISE EN FORME PAR SOUFFLAGE DES THERMOPLASTIQUES

La simulation numérique des procédés de mise en forme des plastiques représente un outil formidable. Elle permet l'élaboration de nouveaux produits ou encore l'amélioration de procédés déjà existants, sans nécessairement avoir recours à un nombre élevé d'essais et erreurs. Ceci occasionne souvent des coûts élevés et consomme beaucoup de temps. Dans la littérature, diverses approches ont été considérées pour simuler numériquement les problèmes de mise en forme et de soufflage des membranes thermoplastiques. Vu la complexité des phénomènes mise en jeu dans ces problèmes, la majorité des travaux s'accorde sur l'utilisation des hypothèses simplificatrices, considérant ainsi la structure comme étant une membrane mince incompressible soumise à de grandes déformations.

Les premiers travaux qui se sont intéressés aux problèmes de soufflage des membranes à base des polymères caoutchouc, sans faire référence aux processus de mise en forme, sont ceux de *Adkins*, *Rivlin* et *Green* (Adkins et al., 1952) et (Rivlin, 1948). Ces travaux posent en fait les bases théoriques des problèmes de soufflage des membranes hyperélastiques soumises à des chargements en pression.

Par la suite, on assiste à l'émergence de la méthode des éléments finis comme méthode de résolution de problèmes de thermoformage des membranes thermoplastiques. *Oden* et *Sato* sont les premiers à approcher le problème de simulation des membranes élastiques en grandes déformations par la méthode des éléments finis (Oden et al., 1967). En 1989, *Zamani et coauteurs* ont réalisé une revue de littérature complète sur les différentes publications concernant la mise en forme des thermoplastiques par la méthode de thermoformage (Zamani et al., 1989).

Dans la littérature, les travaux qui sont les plus souvent cités sont ceux de *Delorenzi et Nied*. À partir d'observations expérimentales, les auteurs ont simulé les procédés de moulage par soufflage et thermoformage en approchant le comportement des matériaux par des modèles hyperélastiques de type *Mooney-Rivlin* et en tenant compte de l'évolution de la température (DeLorenzi & Nied, 1991). Les résultats des analyses numériques concernant la répartition de l'épaisseur le long des pièces simulées sont comparables à celle des mesures expérimentales. Toutefois, l'effet de la forme de la loi de comportement n'a pas été mis en évidence à cause de l'utilisation de l'hypothèse de l'incompressibilité des matériaux dans les analyses numériques. Selon les auteurs, l'amplitude des déformations que subissent les polymères durant ce type de procédé de mise en forme est assez élevée pour que le volume des polymères ne varie pas. L'hypothèse de l'incompressibilité reste alors une approximation. (Nied et al., 1990).

Récemment, *Kouba et Vlachopoulos* ont développé une méthode d'analyse numérique pour la simulation de thermoformage en utilisant la méthode des éléments finis avec discrétisation triangulaire. La théorie et les hypothèses utilisées par les auteurs sont les mêmes que celles utilisées dans la simulation de *Nied, Taylor et deLorenzi*, à l'exception que *Kouba et*

Vlachopoulos ont pris en compte la dépendance en temps du comportement viscoélastique des polymères simulés (Kouba *et Vlachopoulos.*, 1992)

Les codes de calcul par éléments finis pour ce type de simulation ne concernent que les problèmes quasi statiques; on cite à titre d'exemple les références (Erchiqui *et al.*, 1998) dans le cas des matériaux hyperélastiques et (Laroche *et al.*, 1998) dans le cas des matériaux viscoélastiques. Pour ces problèmes, les fortes non-linéarités mécaniques et géométriques impliquent des instabilités lors du soufflage (rupture de la feuille thermoplastique) et nécessitent un contrôle précis des chargements utilisés pour la simulation (Khayat *et al.*, 1994).

Dans le même temps, les méthodes dynamiques ont été adoptées comme solution aux difficultés de convergence rencontrées lors de la résolution des problèmes quasi statiques. On cite à titre d'exemple (F. Erchiqui *et al.*, 2005; Verron, Marckmann, *et al.*, 2001). Les problèmes dynamiques imposent, quant à eux, le contrôle du pas de temps afin de contourner le problème d'instabilité.

En 2001, Marckmann *et coauteurs* (Verron & Marckmann, 2001) ont développé une méthode dynamique non linéaire des éléments finis afin de simuler le processus industriel de moulage par soufflage et par thermoformage. Le comportement du matériau des membranes est considéré comme étant hyperélastique et incompressible. Afin de valider leur modèle, les auteurs ont utilisé les résultats expérimentaux de deLorenzi *et Niled* (DeLorenzi, Nied, *et al.*, 1991) concernant le thermoformage et ceux de Khayat *et Derdouri* (Khayat *et al.*, 1994) concernant le procédé de moulage par soufflage. Les résultats de la distribution des épaisseurs le long des pièces simulées par thermoformage ou par moulage soufflage sont trouvés en bon accord avec les mesures expérimentales.

Récemment, on a fait recours à de nouvelles méthodes d'analyses numériques similaires à celles utilisées dans les procédés d'emboutissage des métaux. Rachik et coauteurs ont adopté leur connaissance dans ce domaine pour l'appliquer avec des thermoplastiques. Ils ont utilisé un algorithme de résolution utilisé avec les métaux pour la simulation des procédés de mise en forme des plastiques. Dans ce cas, le comportement des polymères solides au-dessous de la température vitreuse est approché par une relation constitutive de type viscoélasto-plastique (Rachik, 1993)

CHAPITRE 2

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION RHÉOLOGIQUE ET THERMOPHYSIQUE DES COMPOSITES HDPE-BOIS

2.1 INTRODUCTION

La rhéologie et l'élaboration à l'état fondu des composites thermoplastiques-sciures de bois sont deux domaines totalement liés. L'opération de mélange et de mise en forme nécessite en fait une bonne connaissance des propriétés viscoélastiques et rhéologiques des composites afin de mieux contrôler ce processus. En effet, les propriétés des composites plastiques bois sont fonction des propriétés de la matrice, des propriétés des particules de bois et des propriétés de l'interface des deux phases (polymère-bois). L'addition des particules de bois entraîne généralement une modification du comportement rhéologique du polymère, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité du composite en fonction de la concentration de bois. Ceci rend souvent l'opération de mise en forme des composites plastiques bois difficile. De plus, la modification des propriétés chimiques à l'interface plastiques-bois à l'aide d'un agent couplant rend ces composites rigides et plus résistants à l'écoulement particulièrement à des teneurs en bois élevées.

Dans la littérature, la rhéologie a fréquemment été utilisée comme moyen de caractérisation des propriétés structurales et morphologiques des mélanges polymères, des alliages et des polymères renforcés. Certains auteurs ont d'ailleurs démontré le rôle des mesures rhéologiques quant à l'étude de l'effet de l'interface et la modification des propriétés chimiques à l'interface à l'aide de l'agent couplant, sur la structure et les propriétés des matériaux composites (Zhang et al., 2012; Lamnawar et al., 2008).

De plus, les propriétés rhéologiques des composites plastiques bois sont fonction de la température. Cet effet n'est pas suffisamment élucidé dans la littérature; rares sont les travaux publiés sur l'étude des propriétés rhéologiques à des températures semblables à celles de mise en forme des biocomposites. En fait, les propriétés rhéologiques et physiques des composites varient considérablement lors des opérations de mélange à cause de l'effet combiné de cisaillements et de la température. Certains auteurs rapportent une dégradation de la structure des matrices polymères, à cause de la température élevée, sous forme de rupture des chaînes macromoléculaires longues pendant l'opération de mélange. Ceci résulte généralement en une diminution des modules rhéologiques (G') des composites plastiques bois (Lamnawar et al., 2008).

Un autre aspect important des composites plastiques bois est la variation de leurs propriétés thermophysiques en fonction de la température et de la concentration des particules de bois durant les différentes étapes d'élaboration. Dans la littérature, la majorité des travaux de recherche considère la température des polymères constante lors des simulations numériques des procédés de mise en forme, parce que la variation des propriétés thermophysiques en fonction de la température de ses matériaux n'est pas suffisamment élucidée (aus der Wiesche, 2004). La grande majorité des travaux de recherche réalisés dans ce domaine s'accordent sur l'importance de modéliser l'effet de la température et de renforts sur les propriétés thermophysiques à des températures semblables à celles de mise en forme afin de pouvoir prédire de manière exacte la dynamique d'écoulement des composites et optimiser le processus d'élaboration (Erchiqui *et al.*, 2009). Cette modification des propriétés thermophysiques des composites est attribuée essentiellement à la modification structurelle du matériau à cause de la température et de la

présence des particules de bois. Ces derniers jouent le rôle de barrière permettant de freiner la mobilité des chaînes moléculaires du polymère à la température de fusion.

Nous nous intéressons dans ce travail à l'élaboration et à la caractérisation des propriétés rhéologiques et thermophysiques des composites HDPE-bois en fonction de la température et de la concentration de particules de bois. À cet effet, nous considérons six concentrations de particules de bois (0%, 20%, 30%, 40%, 50% et 60%), il s'agit d'une composition massique exprimé uniquement en %. Agent couplant utilisé est le Polyéthylène greffé au maléique anhydride (PE-g-MA). L'effet de la concentration en bois et l'effet de la température sur les propriétés rhéologiques et les propriétés thermophysiques des composites ont été étudiés grâce à un rhéomètre à déformation contrôlée et une analyse calorimétrique différentielle (DSC).

2.2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.2.1 MATÉRIELS

Les particules de bois utilisées dans ce travail proviennent de la sciure qui résulte de la première transformation du bois, cette sciure a été fournie par la scierie Tembec située à Béarn (Qc, Canada). Elle est constituée de 65% d'épinette blanche (*Picea glauca*), 20 % d'épinette noire (*Picea marica*) et 15% de sapin baumier (*Abies balsamea*). C'est un type de bois résineux, composé essentiellement de cellulose (42-44%), d'hémicellulose (27-28%), de lignine (24-28%) et autres substances organiques (3-4%). Sa masse volumique est de 1,48 g / cm³. L'analyse granulométrique des particules de bois a été réalisée à l'aide de l'appareil FQA (Fiber Quality Analyser, Optest Equipment, Hawkesbury Ontario) sur plus de 5000 particules. Alors que, les valeurs géométriques moyennes sont celles rapportées dans le travail de Godard et ses coauteurs (Godard et al, 2009). La distribution des longueurs ainsi que les valeurs moyennes de taille des particules de bois sont montrées respectivement dans la Figure 2.1 et le Tableau 1. On remarque

que les particules de bois ont un rapport de forme faible ($L/D < 2$). Le bois tamisé a un diamètre inférieur à $710\text{ }\mu\text{m}$ ($\varnothing < 0,71\text{mm}$). La matrice polymérique est un polyéthylène haute densité (SclairTM A59) dont la température de fusion est égale à 138°C et la masse volumique est de $980\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. L'agent couplant est le fusabondTM 226DE de Dupont. Il s'agit d'un polyéthylène greffé à l'anhydride maléique (PE-g-MA) dont la température de fusion est de 120°C et qui a un indice de fluidité (MFI) égal à $1,5\text{ g}/10\text{min}$ (190°C , $2,16\text{ kg}$). Nous avons utilisé une quantité de 3%, de la masse totale du composite, de l'agent couplant. Cette quantité a été jugée optimale pour améliorer l'homogénéité du mélange en assurant une meilleure distribution des particules dans la matrice polymérique. Dans le composite, le bois est sous forme de sciures tamisées préalablement séchées. Les sciures ont été séchées à une température de 105°C pendant 24 heures, puis conservées dans des sacs en polyéthylène. Le taux d'humidité résiduel est calculé à partir de la masse de sciures avant et après un deuxième séchage à 120°C pendant 24 heures. Il est évalué à un taux inférieur à 3 % massique.

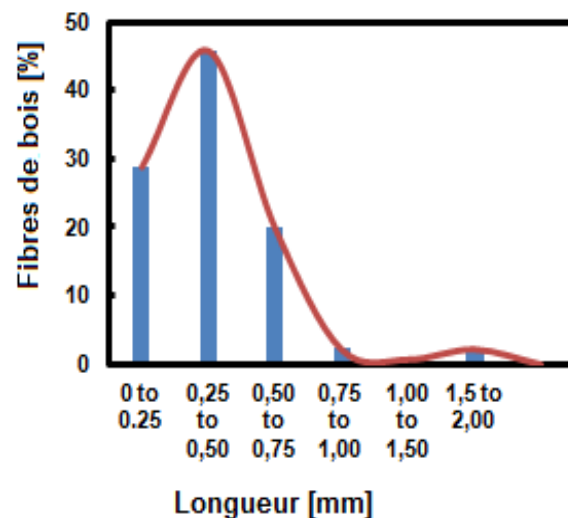


FIGURE 2 1 : DISTRIBUTION DE LA LONGUEUR DES SCIURES DE BOIS

TABLEAU 1 : GÉOMÉTRIE MOYENNE DES PARTICULES DE BOIS

Aire (mm ²)	Axe long (mm)	Largeur (mm)	rapport (L/D)
1,54	0,52	0,3	1,76

2.2.2 MÉTHODES

2.2.2.1 Préparation des biocomposites

Les composites ont été élaborés dans un malaxeur bi-vis contre-rotatif (Haake rheometrix avec roller rotors) à une vitesse angulaire de 90 tour par minute (tpm) et à une température de 170°C. Celle-ci est inférieure à la température de dégradation des particules de bois, qui est de l'ordre de 200°C. Dans un premier temps, le Sclair™ et le fusabond™ étaient introduits initialement et mélangés durant 2 minutes, ce qui assurait une fusion complète du mélange de polymère. Dans un deuxième temps, la sciure de bois est introduite et malaxée durant 5 minutes. Six différentes concentrations massiques en sciure ont été étudiées : 0%, 20%, 30%, 40%, 50% et 60%. La masse totale du composite introduite dans la chambre du mélangeur est de 148 g. Les échantillons ont été fabriqués à l'aide d'une presse chauffante réglée à 150°C (une température supérieure à celle de fusion du polymère qui est d'environ de 138°C) et d'un moule constitué de plaques d'aluminium. Une précharge appliquée à l'échantillon durant 2 minutes assure la fusion de la matrice et le dégazage de l'air, suivie d'une compression à 8 MPa durant 4 minutes pour la fabrication des échantillons. Les tests rhéologiques ont été réalisés avec des échantillons de forme circulaire (diamètre 25mm X épaisseur 4mm) préparés par thermocompression Figure 2. 2b.

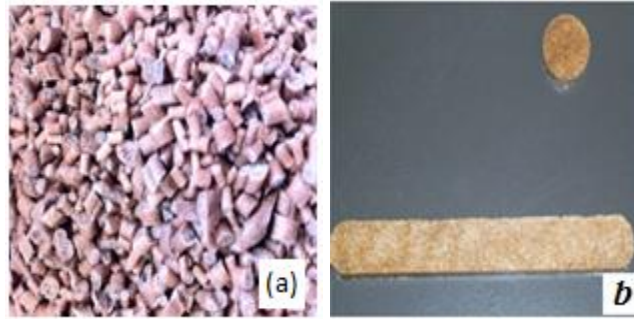


FIGURE 2 2: (a) GRANULES ET (b) ÉCHANTILLONS DE MATÉRIAUX COMPOSITES BOIS-POLYMÈRE MOULÉS PAR THERMOCOMPRESSIION

2.2.2.2 Analyse thermogravimétrique des composites plastiques-bois (TGA Tests)

La mesure de la thermo-dégradation des composites HDPE-bois, à différente concentration de bois, a été réalisée à l'aide de la machine TGA de (Thermal Analysis (TA), USA). Ces tests consistent en fait à mesurer la variation du pourcentage massique des composites en fonction d'un gradient ascendant de la température. Les résultats des tests sont montrés à la Figure 2.3. On observe que la thermo-dégradation des composites se fait en trois étapes : la première étape concerne la perte de masse inférieure à 2% entre les températures de 100°C et 200°C, correspondant principalement à l'évaporation de l'eau et des produits chimiques non combustibles à la surface des particules de bois. La seconde étape concerne décomposition chimique des celluloses, hémicelluloses et la lignine s'amorcent à faible vitesse à environ 175°C et atteint un pic aux alentours de 340°C. La dernière étape concerne la dégradation du polymère qui commence à environ 400°C et atteint un pic entre 450°C et 500°C). L'ensemble de ses résultats sont conformes à la littérature (Ramiah, 2003). Effectivement, la présence des particules de bois, dans le matériau, sont sensibles à la température. Cette température induise généralement une dégradation qui peut se manifester avant que la température du mélange plastique-bois atteigne 200 °C. Ce mécanisme de dégradation des particules du bois non traité est

abondamment traité dans la littérature (Ramiah, 2003, Burgstallerr, 2007) et ne fait pas l'objet de ce travail.

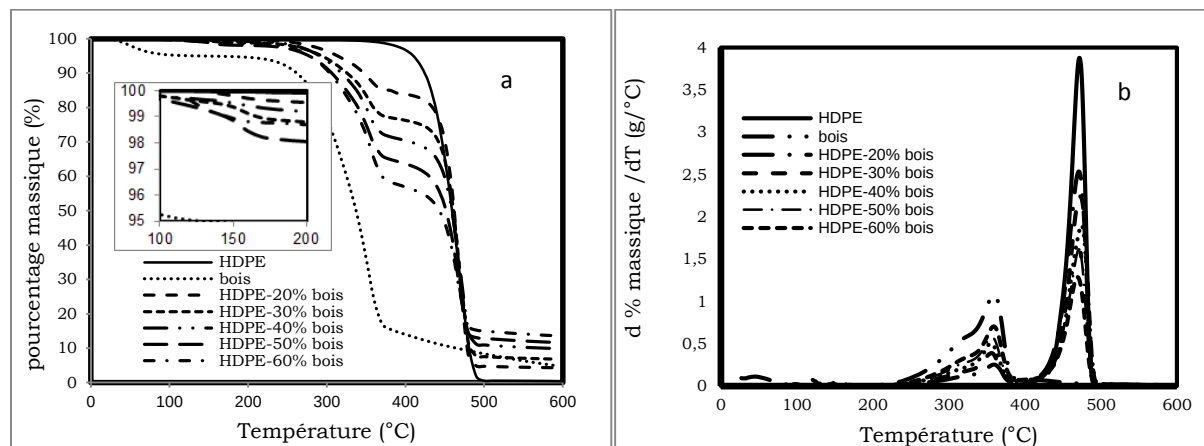


FIGURE 2.3 : VARIATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (a) DE POURCENTAGE MASSIQUE DES COMPOSITES ET (b) DE SA 1^{ÈRE} DÉRIVÉE.

2.2.2.3 Identification de la zone linéaire de déformation

Les mesures des propriétés dynamiques rhéologiques des composites ont été réalisées dans la zone linéaire. L'évolution de celle-ci en fonction de la température et de la concentration en particules de bois est évaluée grâce à un balayage en amplitude de déformation (*strain*) à fréquence constante (égale à 10Hz). Ces tests permettent d'évaluer la variation du module d'élasticité G' des composites en fonction du taux de déformation appliquée. La zone linéaire de déformation correspond en fait au plateau linéaire de la courbe : la valeur de G' (module de stockage) demeure constante dans cette zone. La Figure 2. 4 illustre la variation de la zone linéaire de déformation en fonction de la concentration des particules de bois et de la température. Cette zone croît en fonction de la température et décroît en fonction de la teneur en bois. À noter que l'échelle des courbes est logarithmique et que la courbe (a) concerne l'effet de la température sur le module de rigidité du polymère seule HDPE alors que la courbe (b) concerne l'effet de la concentration de bois sur le module dynamique de rigidité des composites

HDPE-bois. Dans le Tableau suivant on liste les valeurs de la limite de la zone linéaire en fonction de la teneur en sciure de bois à 170°C.

TABEAU 2 : LA LIMITE DE LA ZONE LINÉAIRE À 170°C EN FONCTION DE LA TENEUR EN BOIS

% de bois	0	20	30	40	50	60
Zone linéaire(%)	10-10,7	1,7-2	0,2-0,3	<0,01	<0,01	<0,01

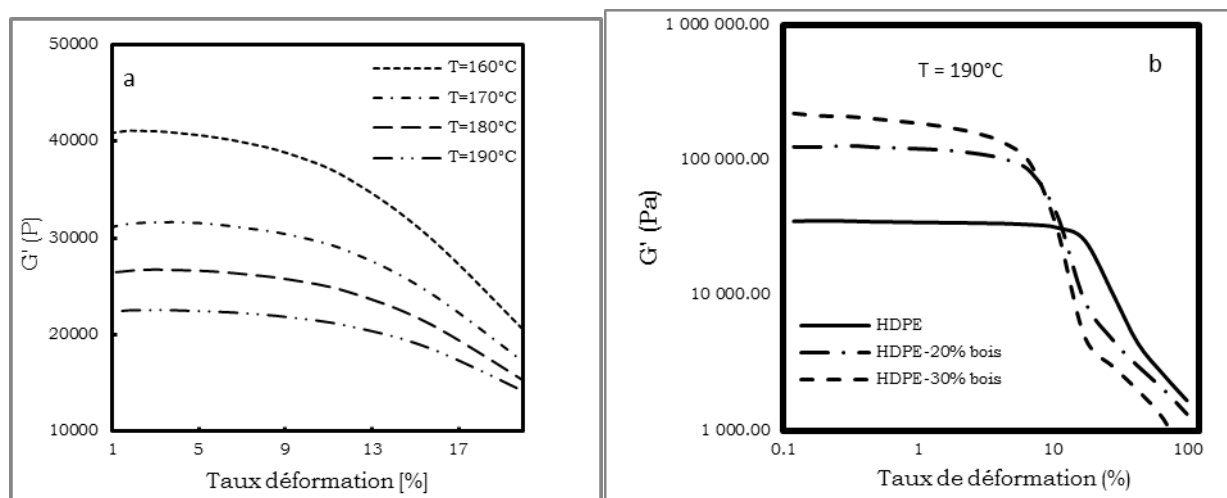


FIGURE 2 4 : EFFET DE LA TEMPÉRATURE (A) ET DE LA CONCENTRATION (B) SUR LA RÉGION LINÉAIRE DE DÉFORMATION DES BIO-COMPOSITES.

2.2.2.4 Caractérisation des propriétés des biocomposites en fonction de la teneur en particules de bois et de la température

✓ Caractérisation rhéologique

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide du rhéomètre RS75 (PP20, Haake) équipé d'un contrôleur de température TC500. Les échantillons à l'état fondu ont été soumis à un balayage en fréquence [0,1-100 Hz] en mode déformation contrôlée dans la zone linéaire. Pour se faire, le taux de déformation est fixé à 0,01% pour tous les composites.

✓ Propriétés thermophysiques

L'appareil DSC série Q400 de *Thermal Analysis instrument* a été utilisé afin d'analyser les propriétés thermiques des composites. Les échantillons avec différentes concentrations en particules de bois ont été soumis à un balayage en température entre -25°C et 300°C, à un taux de 10°C/min sous gaz inerte (azote). On souligne que deux cycles (chauffage-refroidissement) ont été réalisés. Le premier cycle permet en fait d'éliminer les effets de la mise en forme (processing) et les contraintes résiduelles d'origine thermique dans les matériaux. Alors que, l'analyse des résultats de flux thermiques DSC dans le 2ème cycle permet de mesurer la température de fusion T_m , l'enthalpie de fusion ΔH_m , le taux de cristallinité dans le cas des polymères semi-cristallins ainsi que la variation de la capacité calorifique C_p des biocomposites en fonction de la température.

2.3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans le cas de la rhéologie, l'interaction entre la matrice polymère et les renforts naturels représente le facteur le plus déterminant quant au comportement à la fusion des composites. Cela a permis en fait une meilleure compréhension des propriétés interfaciales des composites. L'addition de particules de bois dans la matrice polymère et la modification chimique de l'interface, à l'aide d'un agent de couplage (PE-g-MA), entraînent généralement une modification du comportement rhéologique des composites durant les processus d'élaboration (Burgstaller, 2007). On cite, par exemple, les travaux suivants : Lamnawar (2008) et Zhang (2012) qui se sont intéressés particulièrement aux propriétés à l'interface des composites afin de démontrer l'effet des additifs et de l'agent de couplage sur le comportement rhéologique et sur les propriétés des matériaux élaborés. (Lamnawar *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2012)

2.3.1 CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN PARTICULES DE BOIS

- Les modules rhéologiques dynamiques (G') et (G'')

Pour la caractérisation rhéologique des fonctions matérielles des composites nous avons utilisées des tests dynamiques de cisaillement oscillatoires à faible amplitude. Cette technique permet de mesurer les propriétés dynamiques des composites telles-que les modules dynamiques G' , G'' , G^* , η' , η'' , et η^* . Les modules dynamiques d'élasticité G' et η'' , permettent la mesure de l'énergie élastique emmagasinée dans le matériau déformé. Cette énergie est réversible, elle permet au matériau de reprendre partiellement sa forme avant la déformation. Alors que, les modules dynamiques G'' et η' représentent les modules dynamiques de perte, ils correspondent à la quantité d'énergie dissipée par les matériaux due à l'interaction entre les chaînes moléculaires des polymères en cisaillement. La variation de ces modules en fonction de la fréquence et à une température égale à 170°C pour les composites avec différentes teneur en bois est montré dans la Figure 2 5. À faible fréquence, on remarque que les composites ont un comportement plus visqueux qu'élastique alors qu'à fréquence élevée c'est l'inverse qui se manifeste. À un point de croisement appelé aussi fréquence de croisement, les matériaux composites sont autant élastiques que visqueux.

De plus, les modules dynamiques de stockage (G') et de perte (G'') ont tendance à croître avec la concentration des particules de bois (Figure 2.5), tandis que leurs fréquences de croisements diminuent avec la concentration (Figure 2.6). Cela peut-être traduit par un comportement plus élastique pour des composites à concentration de bois élevée et aussi à la bonne adhésion à l'interface des particules et du polymère réalisé à l'aide de l'agent couplant PE-g-MA. Le Tableau 3 regroupe les valeurs des fréquences de croisement des composites à

différentes concentrations. On observe que ces dernières sont décroissantes en fonction de la teneur en bois. À noter qu'à partir de 50 %, les valeurs de fréquences de croisement ont été obtenues par extrapolation des courbes des modules dynamiques sur l'axe des fréquences (Fig. 2.6).

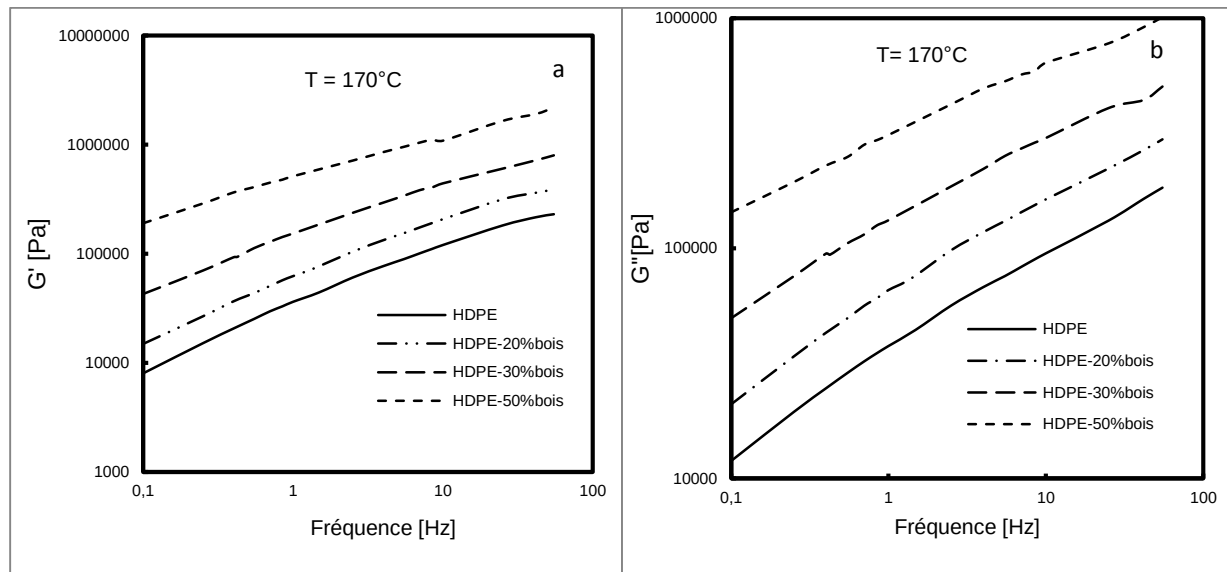


FIGURE 2.5 : EFFET DE LA TENEUR DE BOIS SUR LES MODULES RHÉOLOGIQUES (G') ET (G'') À 170°C

TABLEAU 3 : LES VALEURS DES FRÉQUENCES DE CROISEMENTS DES COMPOSITES À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS EN BOIS ET À T= 170°C

% bois	$G' = G''$ (Pa)	Fréquence (Hz)
0 %	44200	1,485
20 %	73890	1,394
30 %	93840	0,425
40 %	71100	0,1833
50 %	55750	0,004

D'après les résultats obtenus dans tableau en haut on constate que les modules de croisement ($G'=G''$), à une concentration de 30% de bois, passe par un maximum. Ces résultats méritent des

analyses plus poussées autant au niveau expérimental (homogénéité du matériau, tests rhéologiques, imagerie, etc.) qu'au niveau de l'interprétation (physique et structural).

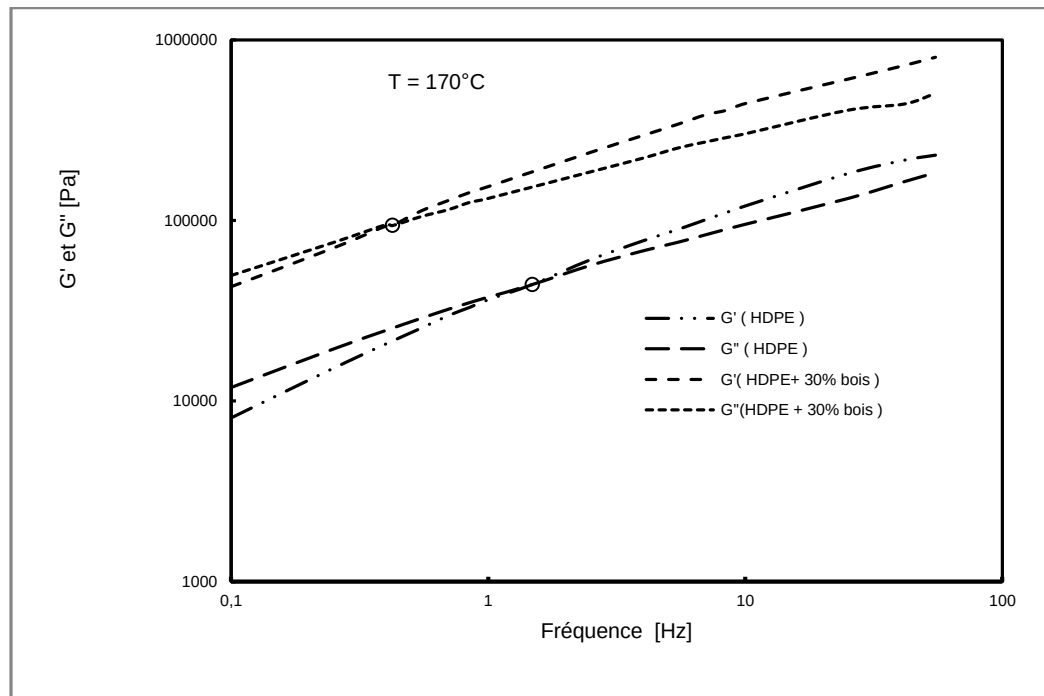


FIGURE 2.6 : POINTS DE CROISEMENT DES MODULES DES COMPOSITES

○ Viscosité complexe

Les courbes de viscosité complexe et la viscosité relative (représentant le rapport entre la viscosité du composite et celle de la matrice) sont présentées à la Figure 2.7. On remarque que la viscosité diminue quasiment linéairement (dans une échelle log-log) avec la fréquence, ce comportement indiquant le caractère fortement non-newtonien des différentes formulations bois polymères. De plus, la présence des sciures de bois augmente la viscosité complexe. Cet effet est d'autant plus marqué que la concentration massique des particules de bois est élevée.

De façon générale, on constate un phénomène de consolidation des composites à faibles fréquences. Il s'agit d'un accroissement instantané de la résistance des composites attribué

principalement à l'alignement des chaînes polymères et à la forte interaction entre les particules de bois voisines. Ce type d'interaction est fréquemment observé dans le cas des composites à base de renforts minéraux (Gloaguen et al., 2001). Toutefois, dans le cas des composites à base des renforts naturels, ce type d'interaction se limite aux particules qui ont une taille de l'ordre de quelques micron-mètres. Ces particules possèdent généralement un fort potentiel d'interactivité à cause de leur forme géométrique permettant un rapport surface/volume élevé. Ce phénomène dépend plus de la taille des particules que de la concentration de bois selon les auteurs. Ce qui peut être observé pour des tailles de particules inférieures à 0,5 micromètre où l'interaction entre les particules voisines est importante (Minagawa et al., 1976).

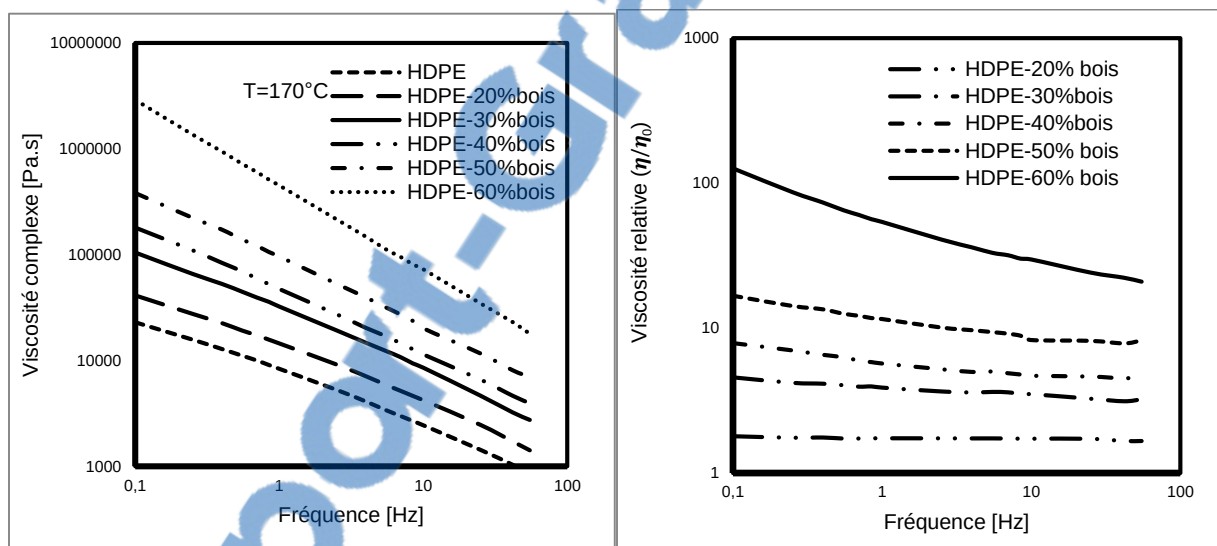


FIGURE 2.7 : VISCOSITÉ COMPLEXE DES COMPOSITES (a) ET LA VISCOSITÉ RELATIVE (b) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN BOIS

2.3.2 EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES

- Les modules dynamiques (G') et (G'')

La température influence considérablement les propriétés dynamiques des composites polymère-bois. La variation des modules (G') et (G'') du polymère HDPE et du composite

HDPE-30 % bois en fonction de la température est montrée dans la Figure 2.8. Dans tous les cas, la température varie entre 150°C et 190°C. De façon similaire, on remarque que, plus on augmente la température, plus les modules dynamiques diminuent.

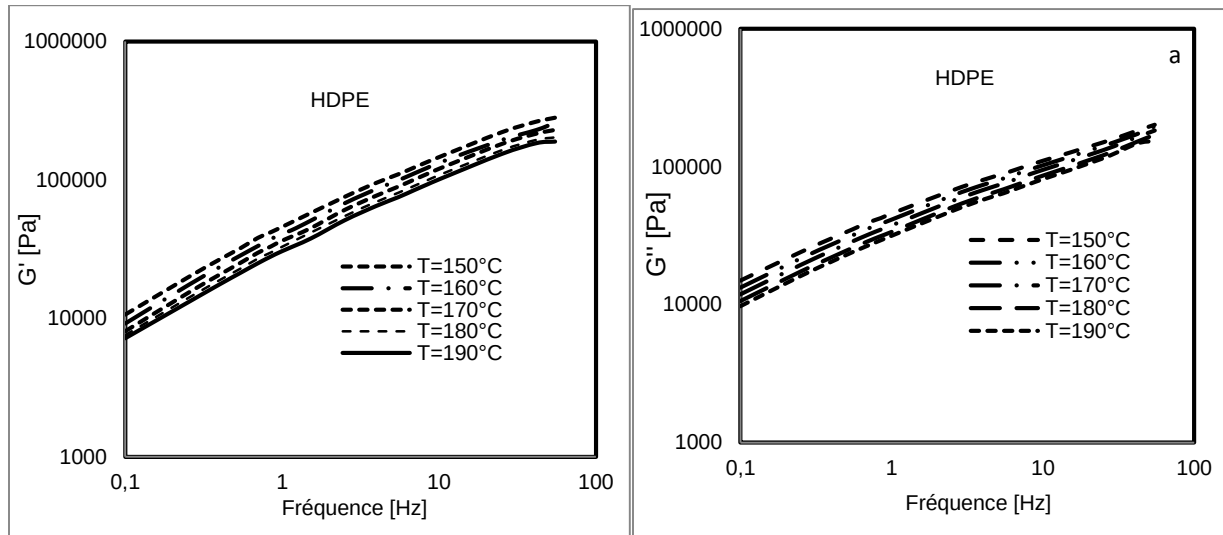


FIGURE 2 8 : MODULES DYNAMIQUES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE HDPE(A)

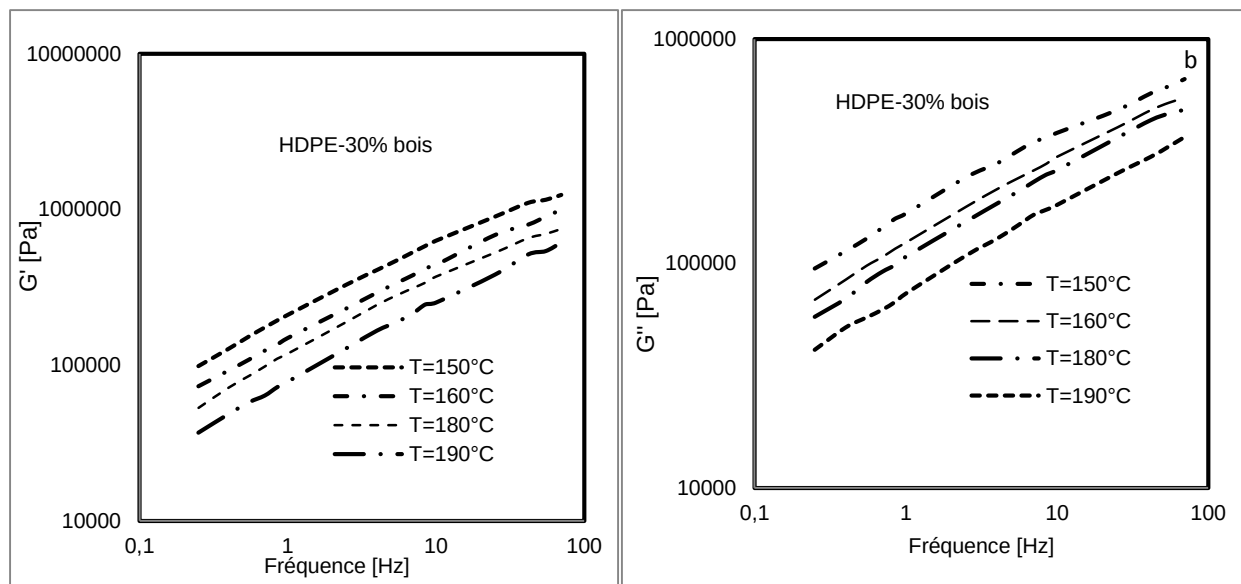


FIGURE 2 9 : LES MODULES DYNAMIQUES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DU COMPOSITE HDPE-30% BOIS

- Viscosité complexe

Contrairement aux liquides newtoniens, qui ont une viscosité constante à une température définie, la viscosité d'un fluide non-newtonien appelé viscosité apparente dépend à la fois du taux de cisaillement et du temps. La variation de la viscosité complexe du polymère HDPE et des composites HDPE-30 % bois est présentée à la Figure 2.9; elle décroît lorsque la fréquence varie de 0,1 à 100 Hz. D'autre part, la viscosité complexe diminue considérablement en fonction de la température. Remarquablement, la présence des particules de bois dans la matrice polymère rend les composites particulièrement sensibles à la température, ce qui peut être attribué à la présence des molécules d'eau libres dans les particules de bois (Bendahou et al., 2008).

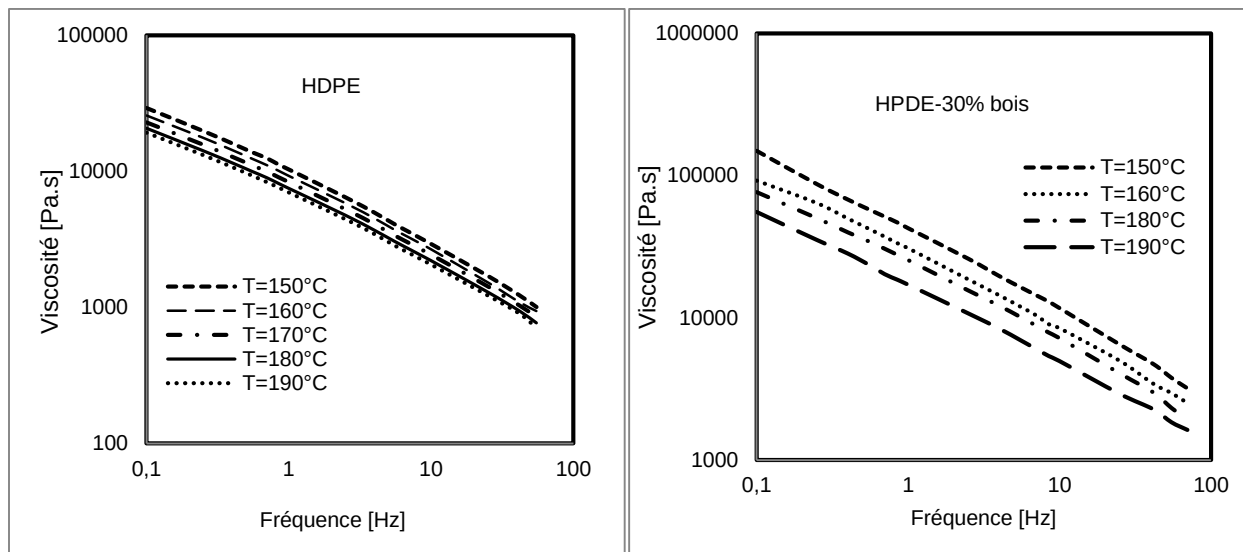


FIGURE 2 10 : VARIATION DE LA VISCOSITÉ COMPLEXE DU POLYMÈRE (HDPE) ET DU COMPOSITE (HDPE-30% BOIS) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE



2.3.3 ANALYSE DYNAMIQUE THERMORHÉOLOGIQUE DES COMPOSITES HDPE-BOIS

Il est essentiel de bien connaître le comportement viscoélastique des matériaux composites utilisés afin de pouvoir simuler correctement les procédés de mise en forme tels le thermoformage, l'injection-étirement-soufflage, l'extrusion soufflage, etc. Par exemple, dans le cas de la mise en forme par la méthode de moulage par injection il est important de connaître au préalable les variations de la viscosité du mélange en fonction de la température, alors que durant le thermoformage le comportement thermomécanique des matériaux et la variation non linéaire de la température contrôlent en grande partie la qualité des pièces produites.

Dans les paragraphes suivants, les résultats de l'analyse dynamique thermorhéologique des biocomposites en fonction de la concentration de bois sont présentés. Généralement ce type d'analyse, superposition temps-température TTS, permet de modéliser l'effet conjoint de la température et du facteur paramètre temps sur le comportement viscoélastique des polymères homogènes et amorphes (Zhang *et al.*, 2012). Toutefois, elle peut être utilisée dans le cas des composites plastiques-bois lorsque la simplicité du comportement thermorhéologique de ces matériaux est vérifiée. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de Van Gorp et Palmen (Lamnawar *et al.*, 2008) qui consiste à représenter la composante de déphasage $\tan(\delta)$ en fonction du module dynamique complexe G^* . Les résultats obtenus montrent un léger écart des courbes à basse fréquence pouvant être expliqué par la faible interaction entre les particules de bois et le polymère à des fréquences basses (Figure 2. 10).

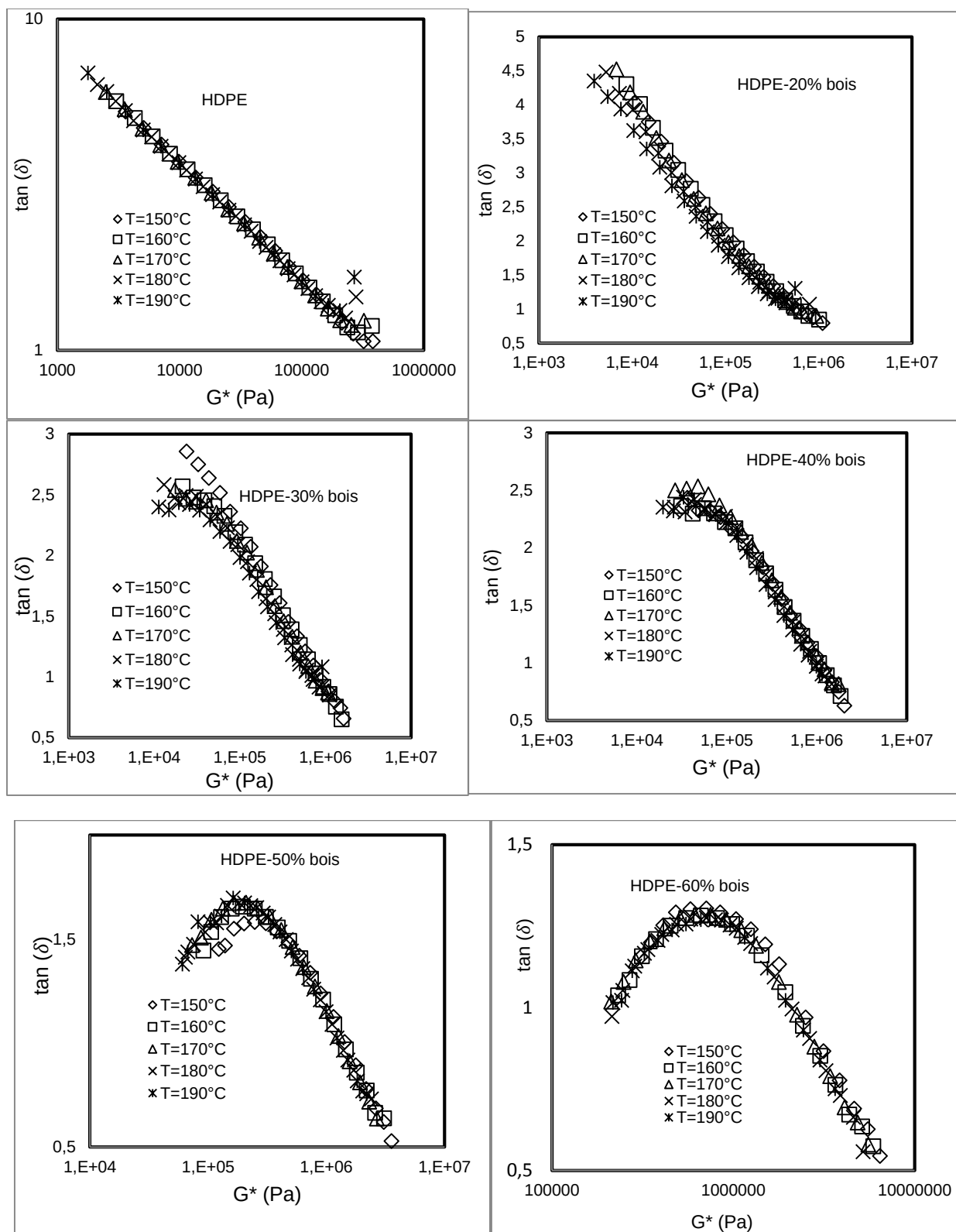


FIGURE 2 11 : COURBES VAN GURP ET PALMEN CURVE (TAN-DELTA VERSUS G^*) DES COMPOSITES PEHD-BOIS

La superposition des courbes de viscosité complexe à l'aide d'un facteur de glissement a_T , dépendant de la température, a permis de construire des courbes universelles capables de représenter la viscosité complexe des composites sur un large spectre de températures. La superposition des courbes est effectuée à une température de référence de 170 °C pour l'ensemble des matériaux composites Figure 2.11. L'ajustement des courbes maîtresses est réalisé en utilisant le modèle rhéologique de Cross. Cela nous a permis de définir un comportement unique pour chaque composite à différentes fréquences et à différentes températures. Ce comportement est décrit par l'équation (2) dans laquelle la viscosité complexe (η) est en fonction de la pulsation (ω) sous la forme suivante.

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{(1 + (\frac{\omega}{\omega_b})^n)^n} \quad (2)$$

η_0 et η_{∞} : représentent respectivement la viscosité du plateau newtonien et la viscosité à fréquence infini. Le nombre (n) représente la pente de la partie linéaire de la courbe viscosité complexe versus fréquence. À noter, que l'aspect physique que représente cette partie linéaire de la courbe correspond au comportement rhéofluidifiant des composites. En fait, la viscosité décroît en fonction de la fréquence ω à cause de l'alignement des chaînes HDPE dans le sens de l'écoulement provoquant ainsi une chute de la résistance à l'écoulement i.e la viscosité. Le terme ω_b représente la constante de Cross, il correspond à la fréquence critique à partir de laquelle la viscosité du matériau chute de façon marquée.

La représentation des données des courbes maîtresses avec le modèle rhéologique (Cross) nous a permis de prédire le comportement rhéologique des biocomposites à des fréquences et des températures où le matériau n'a pas été testé auparavant. Dans le Tableau 4, on

regroupe les paramètres caractéristiques des matériaux composites, la viscosité newtonienne (η_0 et η_∞), la pulsation de relaxation ω_b et le paramètre (n).

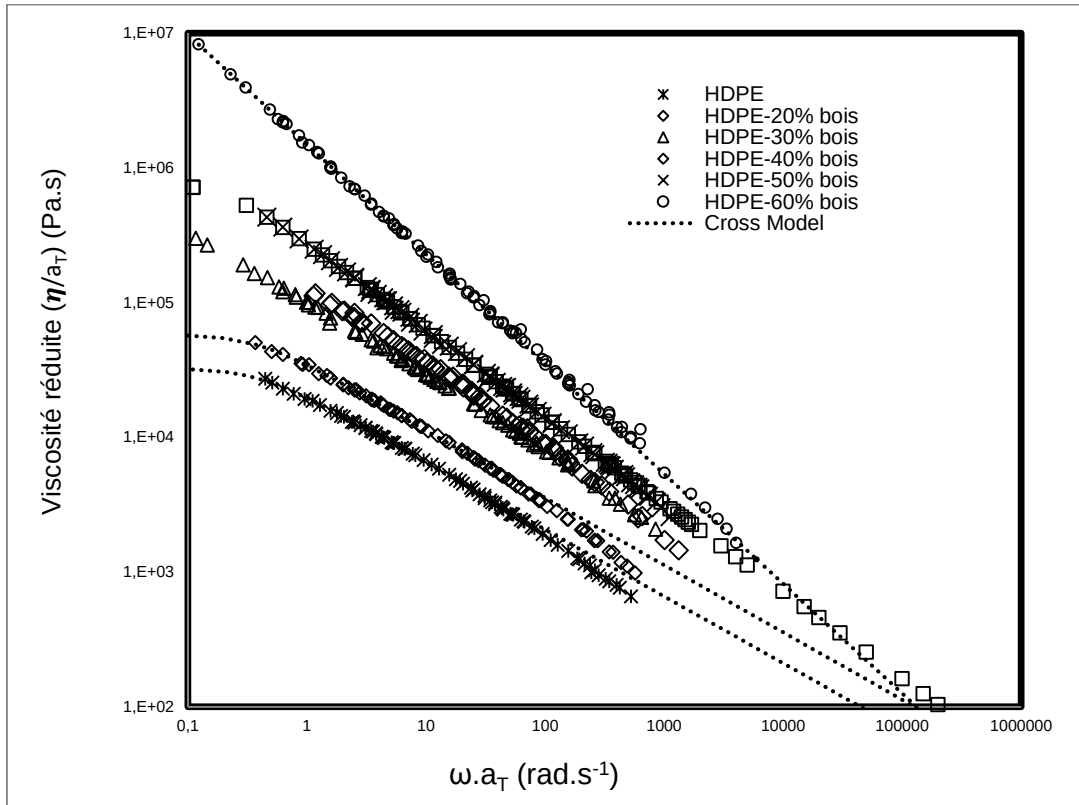


FIGURE 2 12 : COURBES MAITRESSES DES COMPOSITES HDPE-BOIS

TABEAU 4 : LES PARAMÈTRES RHÉOLOGIQUES DES COMPOSITES HDPE-BOIS

Composites	η_∞ [Pa.s]	η_0 [Pa.s]	n	ω_b [rad/s]
HDPE	0	0,491 e+04	0,4629	16,41
HDPE-20 % bois	0	1,471e+04	0,4417	7,163
HDPE-30 % bois	0	3,119e+05	0,2610	0,0001453
HDPE-40 % bois	0	7,641e+05	0,2829	0,0001809
HDPE-50 % bois	918,6	2,093e+07	0,4532	6,833e-06
HDPE-60 % bois	1,237e+04	1,260e+08	0,5980	1,378e-06

2.3.4 MODÉLISATION DE L'EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES DES COMPOSITES

Nous avons besoin de modèles physiques capables de décrire le facteur de glissement en fonction de la température afin de pouvoir modéliser l'effet de la température sur les propriétés viscoélastiques des composites HDPE-bois. Il existe, en fait, deux relations physiques bien connues qui permettent de décrire la dépendance en température des polymères : Arrhenius et WLF (Williams et al., 1955). Le choix entre les deux modèles dépend essentiellement du matériau, de la plage de température dans laquelle le matériau sera caractérisé ainsi que sa température de transition vitreuse. Juste au-dessus de la température de transition vitreuse T_g , par exemple, la mobilité des chaînes de polymère stimulée thermiquement dépend des chaînes moléculaires voisines, alors que bien au-dessus de T_g , la mobilité des chaînes du polymère dépend plus de la dynamique d'écoulement. Le potentiel énergétique nécessaire pour amorcer le mouvement des chaînes moléculaires peut-être facilement calculé à partir de l'équation mathématique Arrhenius qui décrit la variation du facteur (a_T) en fonction de la température par l'expression suivante :

$$a_T = K. \exp - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

E_a est l'énergie d'activation du processus de relaxation des chaînes du polymère. Elle représente la barrière potentielle qui empêche le mouvement des chaînes moléculaires, son unité est kJ/mole. R désigne la constante des gaz parfaits (elle vaut $8,314 \text{ J-mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). L'énergie d'activation du polymère HDPE, calculée à l'aide de courbes $a_T(T)$, est estimée à $29,8 \text{ kJ/mol} \pm 1$, une valeur comparable à celles trouvées dans la littérature (Schott et de Kagan ont évalué l'énergie d'activation de polyéthylène haute densité à $29,26 \text{ kJ-mol}^{-1}$ (Schott et al., 1961).

L'addition de sciures de bois dans la matrice HDPE et l'utilisation d'un agent de couplage PE-g-MA résulte souvent à une augmentation de l'énergie d'activation des polymères composites. Nous avons estimé que les énergies d'activation des composites HDPE-20 % bois et HDPE-50% bois sont respectivement de $32,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de $39,30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 2.12). Dans le Tableau 5 on liste les valeurs de l'énergie d'activation en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'ensemble des composites HDPE-bois. Également les spectres de relaxations des chaînes moléculaires, évalués à l'aide de la technique des courbes Cole-Cole (Garcia-Franco et al., 1999), présentées à la Figure 2.13, indiquent une modification claire du comportement viscoélastique et une augmentation des temps de relaxation des composites attribués à la présence de particules de bois dans la matrice. Le temps de relaxation du polymère HDPE correspond à l'inverse de la fréquence du maximum dans la courbe (η') en fonction de (η'') . Ce dernier est estimé égal à 0,68 seconde dans le cas du polymère seule; un ajout de 20 % de bois entraîne une augmentation du temps de relaxation à 1 seconde. Alors qu'au-delà de 20% bois le temps de relaxation des chaînes polymères est estimé supérieur à 10 secondes. Ces résultats concordent bien avec ceux observés sur la Figure 2.5, concernant la diminution des fréquences de croisements G' et G'' en fonction de la concentration en particules de bois. Sur la base des résultats obtenus, on peut considérer que le comportement des composites est plus élastique que visqueux en raison de la bonne interaction entre les particules de bois et la matrice polymérique.

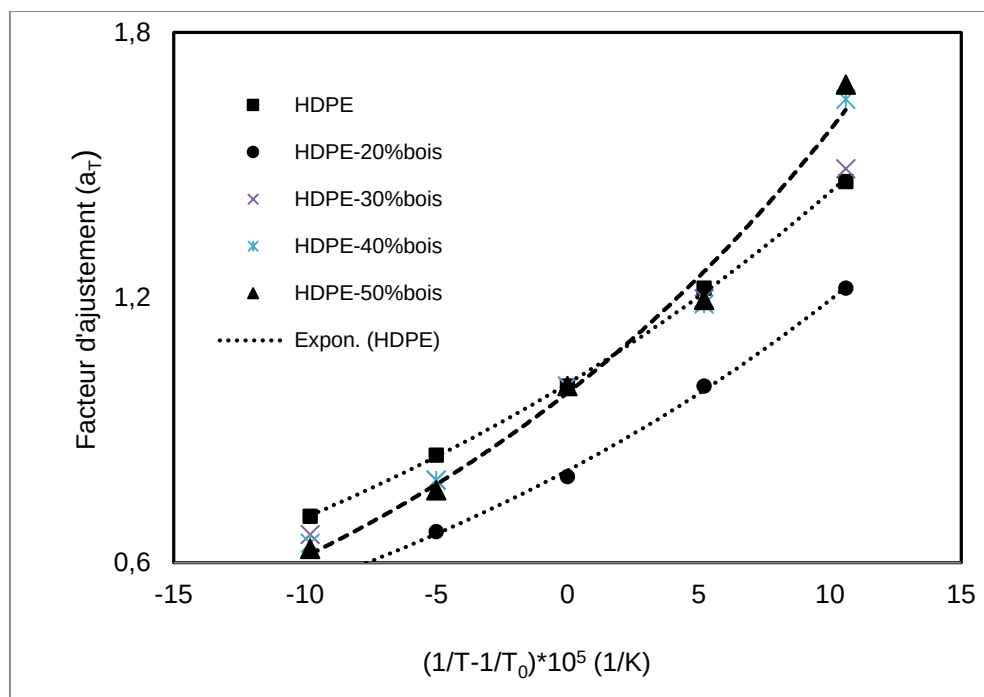


FIGURE 2 13 : FACTEUR D'AJUSTEMENT (a_T) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

TABLEAU 5: VALEURS DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION DES COMPOSITES HDPE-BOIS

% bois	0%	20%	30%	40%	50%
E_a (kJ·mol ⁻¹)	29,8	32,52	33,41	37,41	39,30

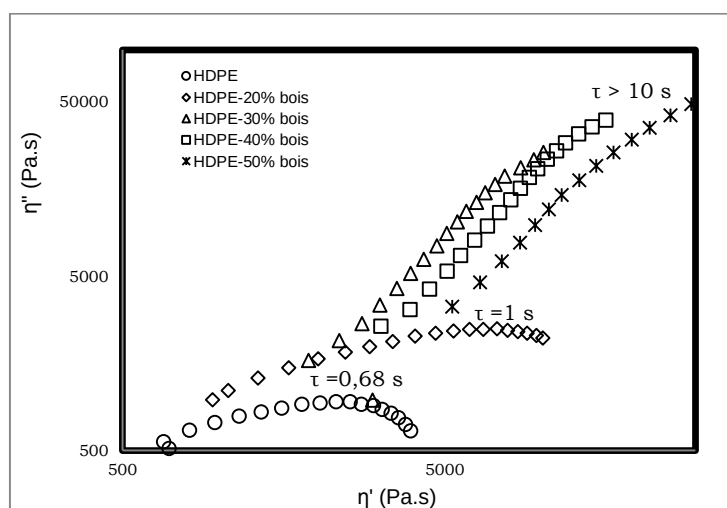


FIGURE 2-14: TECHNIQUE COLE-COLE UTILISÉE POUR DÉTERMINER LES SPECTRES DE RELAXATIONS DES COMPOSITES HDPE-SCIURES DE BOIS

2.3.5 PROPRIÉTÉS THERMOPHYSIQUES DES COMPOSITES HDPE-SCIURES DE BOIS

Les propriétés thermophysiques des biocomposites ont été analysées à l'aide de l'appareil DSC série Q400 de TA instrument. Les étapes de mesures utilisées sont montrées à la Figure 2.16. Le matériau est chauffé jusqu'à une température de 200 °C avec un taux de 20°C/min, il est ensuite laissé à cette température pendant 10 min. Le but de cette étape vise à éliminer les contraintes résiduelles d'origines thermiques accumulées dans le matériau durant les étapes de mise en forme. Ensuite, à partir de l'état liquide, l'échantillon est refroidi à un taux de 20°C/min jusqu'à l'état solide. Après ce premier cycle, un second chauffage est effectué. Les mesures ont été réalisées dans un environnement inerte de gaz d'azote. On remarque que la température de fusion du polymère a glissé vers une valeur inférieure pendant le deuxième cycle de chauffage. La température de fusion du HDPE a été mesurée égale à $137,19^{\circ}\text{C} \pm 0,8^{\circ}\text{C}$, ce qui est comparable à celle reportée dans la littérature (Schott *et al.*, 1961)

L'addition des particules de bois et de l'agent couplant (PE-g-MA) à la matrice polymérique a entraîné une augmentation de la température de fusion du HDPE indépendamment de la teneur de bois à une valeur de 141°C (voir Figure 2.14). Cette augmentation est attribuée essentiellement à la bonne interaction entre les particules de bois et la matrice polymère, favorisée par l'utilisation de l'agent maléique. Ce résultat est en accord avec l'augmentation du taux de cristallinité des composites à cause de la présence de particules de bois et aussi par l'amélioration de degré d'adhésion à l'interface. En ce qui concerne, la relation entre le taux de cristallinité et la température de fusion des composites. Kaddami et ces coauteurs ont reportés que la température de fusion des composites polymères croît en fonction des teneurs en fibres. Selon les auteurs, ceci est attribué à l'augmentation du taux de cristallinité des chaînes macromoléculaire du polymère (Kaddami *et al.*, 2006). Toutefois, soulignons qu'il n'y a pas que

le taux de cristallinité qui peut être un facteur dans la croissance de T_m , en présence de renforts, il y a aussi la taille des cristaux et leur degré de perfection.

2.3.5.1 Capacité calorifique spécifique

La capacité calorifique de matériau biocomposite est une propriété thermique extrêmement importante. Elle nous fournit directement des informations expérimentales sur la flexibilité des chaînes macromolécules et de leurs parties. Les quantités qui en dérivent – par exemple, l'enthalpie (H), l'entropie (S) et l'énergie interne (U) – peuvent, quant à elles, nous informer sur l'état physique et sur le niveau de contraintes qui se développent dans les matériaux durant le processus de mise en forme. Souvent, des instabilités géométriques (gauchissement et amincissement) des composites résultent de ces contraintes résiduelles. Les données des courbes de flux de chaleur ont été utilisées pour évaluer la capacité calorifique des biocomposites durant le chauffage. Nous avons remarqué que, durant la phase de fusion, la variation ΔC_p de la capacité calorifique du composite HDPE-bois a diminué par rapport à la matrice (Figure 2.14). Nous avons mesuré une valeur de $\Delta C_p = 14,64 \text{ J/g.}^\circ\text{C}$ pour le polyéthylène à la température de fusion (138°C), alors que la valeur mesurée dans le cas du composite HDPE-60% bois est seulement de $4 \text{ J/g.}^\circ\text{C}$ pour la température de fusion de 142°C . Cela peut être interprété par le fait que les particules de bois ont joué le rôle d'une barrière ayant freiné la mobilité des chaînes moléculaires à une température proche de celle de fusion d'une part, et d'autre part, l'addition de l'agent couplant a permis de modifier la structure chimique des polymères. Contrairement, à la capacité calorifique, la température de fusion des composites augmente en fonction de la teneur des particules de bois. La présence de ces derniers entraîne généralement un accroissement du taux de cristallinité des chaînes polymères, en conséquence la température de fusion de polymère se trouve également augmenter.

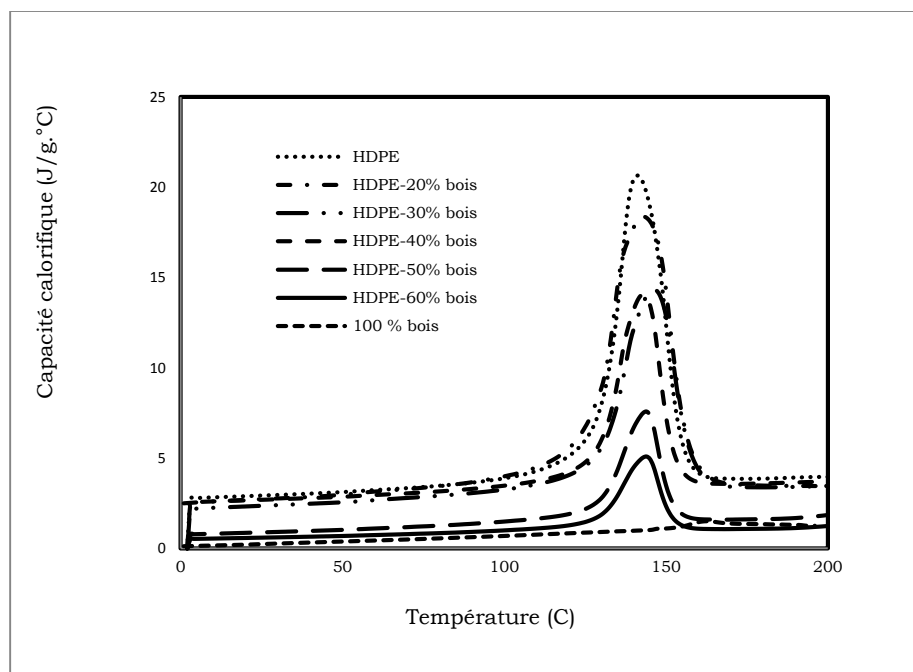


FIGURE 2-15: CAPACITÉ CALORIFIQUE DES COMPOSITES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

2.3.5.2 Taux de cristallinité des composites en fonction de la teneur en bois

Les résultats des tests thermiques des matériaux étudiés sont présentés dans le Tableau 8. La température de fusion (T_m) et la chaleur de fusion (ΔH_m) sont déterminées à partir des courbes DSC obtenues au cours du deuxième cycle de chauffage. Les valeurs de (ΔH_m) corrigées par un facteur, tenant compte de la concentration de particules de bois (% en masse), ont été utilisées pour estimer le degré de cristallinité ($X_c(\%)$) de chaque matériau selon l'équation (11). La valeur de l'enthalpie de fusion du polymère HDPE totalement cristallin (ΔH_∞) a été estimée à 288 J/g (Bouafif *et al.*, 2008; Idicula *et al.*, 2006).

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_\infty} \times \frac{100}{100 - \%wt} \quad (11)$$

L'addition de particules de bois et de l'agent de couplage (PE-g-MA) entraîne une légère augmentation de la température de fusion (T_m) des composites, indépendamment de la teneur en particules de bois. De plus, le taux de cristallinité des composites augmente en fonction de la concentration des particules de bois, Tableau. 7. Tel que rapporté dans la littérature, les particules de bois ont servi comme agent de nucléation, favorisant ainsi un taux de cristallinité élevé des chaînes polymères (Idicula *et al.*, 2006).

En général, l'addition des particules de bois en présence de l'agent maléique résulte en une augmentation du taux de cristallinité des chaînes polymères. Ceci est favorisé essentiellement par la bonne interaction des deux phases à l'aide de l'agent couplant d'une part et, d'autre part, par la présence des particules de bois qui ont servi comme sites de cristallisation. Ceci explique l'amélioration de la résistance thermique des composites et, particulièrement, la température de fusion (Kaddami *et al.*, 2006).

2.3.5.3 Volume spécifique des composites HDPE-sciures de bois

Simuler numériquement la mise en forme des composites bois plastiques par thermoformage nécessite une description précise de la variation du volume spécifique de ces matériaux en fonction de la température. Ce dernier peut être utilisé comme un indice pour prévenir les instabilités géométriques des composites HDPE-bois durant et après la mise en œuvre. En fait, les thermocomposites sont assujettis à des contraintes résiduelles attribuables essentiellement à un gradient élevé de température dans le matériau. Ceci résulte souvent à un rétrécissement et à un gauchissement de ces matériaux. D'après les courbes de la Figure 2.15, on remarque que le volume spécifique des composites varie de manière croissante avec la température et décroissante avec la teneur en sciures. Du point de vue physique, on distingue

clairement différentes zones pour chaque courbe. Entre 100 °C et 130°C, on a la zone de transition de phase, caractérisée par une variation maximale de volume spécifique des composites. Ceci est attribué principalement aux effets de cristallinité à ce stade. En outre, dans le cas de composites à des teneurs en bois élevées, la densité par unité de volume de particules de bois augmente. Également le niveau d'interaction entre ces derniers et le polymère devient important.

Dans cette section, une représentation mathématique de l'évolution des paramètres thermophysique telle la capacité calorifique spécifique et le volume spécifique des composites HDPE-bois en fonction de la température sera établie. Ceci permet de prédire le comportement thermophysiques des composites à des températures où c'est difficile de les mesurer expérimentalement. Pour ce faire, nous avons divisé la région de température en deux régions différentes afin de réaliser une analyse de régression des données expérimentales mesurées. Les équations inscrites dans les tableaux représentent les meilleures approximations des données expérimentales mesurées. Les valeurs des paramètres d'ajustement requises sont listées dans le Tableau 6 et le Tableau 7.

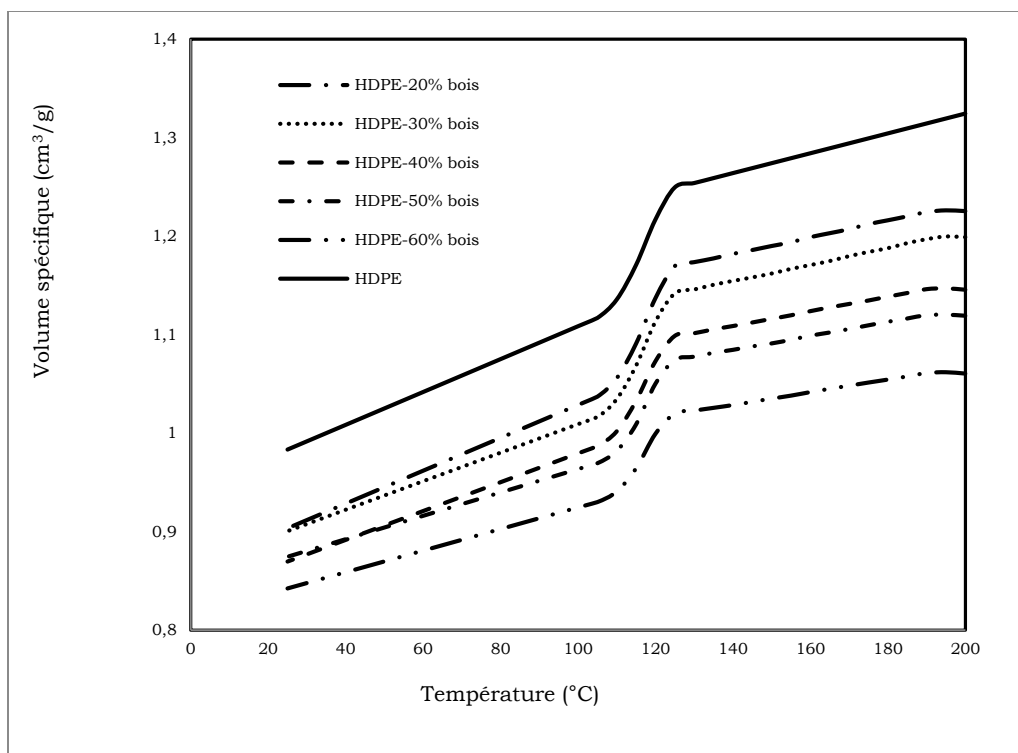


FIGURE 2-16: VOLUME SPÉCIFIQUE DES COMPOSITES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

TABLEAU 6 : AJUSTEMENT PAR RÉGRESSION LINÉAIRE DE LA CAPACITÉ SPÉCIFIQUE DES BC EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA CONCENTRATION EN BOIS

$C_p - C_{p_0} = a. T$				$C_p - C_{p_1} = \frac{A}{\omega \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot \exp^{-2 \frac{(T-Tm)^2}{(\omega)^2}}$				
0<T<80°C				81°C<T< 200				
Composites	C_{p_0}	$a.*10^4$	R^2	C_{p_1}	Tm	A	ω	R^2
HDPE	2,73	89.	0,98	4,02	138,80	283,5	13,53	0,99
HDPE-20% bois	2,45	116	0,98	3,81	140,98	315,5	16,79	0,98
HDPE-30% bois	2,52	77	0,99	3,43	141,72	205,6	14,97	0,98
HDPE-40% bois	2,16	93	0,99	3,64	138,64	161,9	12,40	0,98
HDPE-50% bois	0,75	62	0,99	1,64	139,06	83,76	11,58	0,97
HDPE-60% bois	0,50	42	0,99	1,10	139,06	56,19	11,58	0,97

TABLEAU 7 : AJUSTEMENT PAR RÉGRESSION LINÉAIRE DU VOLUME SPÉCIFIQUE DES BC EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA CONCENTRATION EN BOIS

$\vartheta = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{1 + \exp \frac{(T-T_0)}{dT}}$						$\vartheta - \vartheta_0 = a.T$		
20<T<130°C						131<T<200°C		
Composites	A_1	A_2	T_0	dT	R^2	ϑ_0	$a.10^4$	R^2
HDPE	0,97	80	302	31	0,98	1,12	10,10	0,99
HDPE-20% bois	0,89	79	302	31	0,98	1,06	8,05	0,99
HDPE-30% bois	0,89	61	284	29	0,98	1,04	8,11	0,98
HDPE-40% bois	0,85	62	303	32	0,98	1,01	6,92	0,98
HDPE-50% bois	0,86	79	292	28	0,98	0,99	6,53	0,98
HDPE-60% bois	0,83	65	300	29	0,98	0,94	1,91	0,98

TABLEAU 8 : CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES DES COMPOSITES HDPE-BOIS

% sciures de bois	% HDPE	% MAPE	T_m (°C)	$\frac{\Delta H_m}{100-\%wt}$ (J/g)	X_c (%)
0	100	0	138,19	215,0	74,65
20	77	3	142,00	220,5	76,57
30	67	3	143,32	225,1	78,15
40	57	3	140,03	225,96	78,46

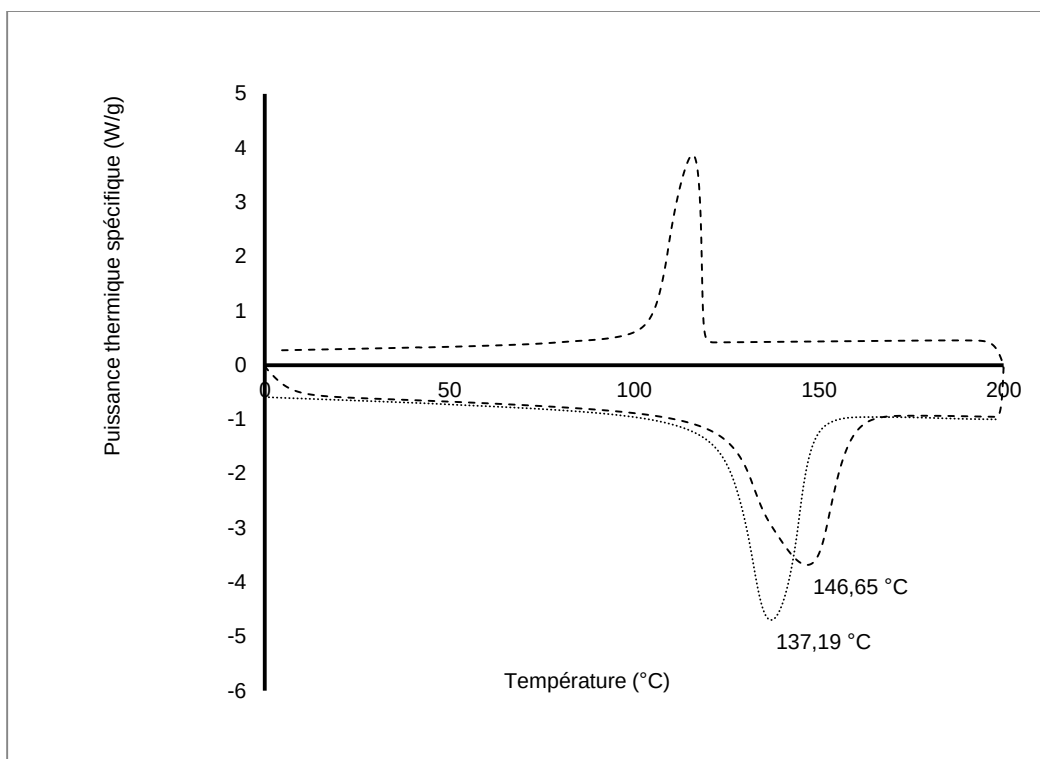


FIGURE 2-17: THERMOGRAMME DE MESURES DES CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES DES COMPOSITES PAR DSC

2.4 CONCLUSION

Nous nous intéressons dans ce travail à une caractérisation des propriétés rhéologiques et thermophysiques des biocomposites à base de polyéthylène renforcé de sciures de bois. Nos résultats indiquent que l'addition de particules de bois dans la matrice polymérique résulte à une augmentation considérable de la viscosité complexe et des modules dynamiques (G') et (G'') des composites.

La superposition des courbes de viscosité complexe à l'aide d'un facteur de glissement a_T , dépendant de la température, a permis de construire des courbes universelles capables de représenter la viscosité complexe des composites sur un large domaine de températures et de fréquences. Le lissage des données des courbes maitresses avec le modèle rhéologique (Cross),

nous a permis de prédire le comportement rhéologique des biocomposites à des températures et des fréquences où le matériau n'a pas été testé auparavant.

De plus, la présence des particules de bois dans la matrice HDPE a entraîné une augmentation de temps de relaxation des composites attribuée à la bonne interaction entre les deux composants (polymère et particules de bois). Toutefois, les propriétés thermophysiques telles la capacité calorifique et le volume spécifique du polymère sont fonction de la teneur de bois et de la température.

CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET STRUCTURELLES DES COMPOSITES HDPE-SCIURES DE BOIS

3.1 INTRODUCTION

Généralement, l'addition des particules de bois, qui sont des composées cellulosiques ayant une structure cristalline rigide, permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques des thermoplastiques. Toutefois, l'incompatibilité des propriétés chimiques de surface des deux éléments conduit à une faible adhérence. Les particules de bois sont des éléments hydrophiles polaires alors que la matrice polymérique est hydrophobe, leur association mène souvent à des matériaux qui ont des performances mécaniques insatisfaisantes (Faruk *et al.*, 2012). Plusieurs études ont été réalisées afin de remédier à ce problème. La majorité de ses travaux propose soit une modification chimique ou physique des propriétés de surface des particules de bois et/ ou de la matrice, ou l'utilisation d'agents de couplage pour améliorer le degré de liaison entre les éléments hydrogènes du polymère et les groupes hydroxyles des particules de bois. L'utilisation de polyoléfine maléique comme agent de couplage s'est révélée être un moyen approprié pour améliorer la résistance mécanique des composites à base de fibres naturelles (Bendahou et al., 2009).

Généralement, une bonne adhésion entre les deux phases permet un meilleur transfert de charge à travers l'interface polymère particules de bois. Il existe plusieurs mécanismes de couplage des matériaux (copolymérisation par greffage, traitement avec des composés contenant des groupes méthanols, traitement avec des isocyanates, organosilanes, etc.). Des revues exhaustives des agents de couplages utilisés dans la fabrication des composites bois plastiques ont été réalisées (Grüneberg, 2009; Beldzki et al 2002). L'utilisation d'une quantité optimale

d'agents couplant permet d'améliorer la résistance mécanique des composites plastiques-bois. Certains auteurs rapportent qu'une quantité de PP-g-MA variant entre 1% et 3% s'est avérée efficace, elle permet d'améliorer la résistance mécanique à la traction, la résistance mécanique à la flexion, le module d'élasticité et les modules dynamiques mécaniques des composites à base de polypropylène renforcé de particules de bois (Lu et al., 2000).

De plus, les propriétés mécaniques des composites plastiques-bois sont fortement influencées par les facteurs suivant : la concentration des particules de bois, leur morphologie (rapport de forme), leur type (essence), les conditions de mise en forme (température du mélange, pression, la vitesse de mélange, temps de mélange...), la ténacité de la matrice et par les contraintes résiduelles dans le matériau.

Balasuriya et ses coauteurs, en 2001, se sont intéressés à l'effet de la distribution moléculaire moyenne de la matrice polymère sur la résistance mécanique à l'impact des composites HDPE renforcés de bois. Pour ce faire, des composites à base de résines polymères ayant des indices de fluidité différents (indice moyen et faible) ont été préparés à l'aide d'une extrudeuse à double vis rotative. Les résultats des tests montrent que les composites à base de résine ayant un indice de fluidité moyen ont une meilleure résistance à l'impact. Ceci est attribué essentiellement à la bonne imprégnation des fibres de bois par la matrice polymère. Ce qui résulte en une distribution large des fibres dans la matrice (Balasuriya et al., 2002)

Il s'est avéré également que l'addition des renforts naturels dans la matrice polymère favorise un certain arrangement et une organisation des chaînes polymères autour des renforts en augmentant leur taux de cristallinité. En conséquence, les propriétés mécaniques des composites résultants sont beaucoup améliorées. Certains auteurs montrent que, à l'aide des tests

calorimétriques DSC et des essais mécaniques, l'addition de microfibrilles de palmier comme renforts à la matrice polyéthylène conduit à une augmentation à la fois de taux de cristallinité et des propriétés mécaniques de ces composites (Kaddami *et al.*, 2006).

Godard et ses coauteurs, en 2009 ont étudié l'effet conjoint de la taille et de la concentration des particules de bois sur les propriétés mécaniques et rhéologiques des composites HDPE-bois. Les propriétés mécaniques les plus élevées correspondent aux composites préparés à base des particules bois qui ont la plus faible granulométrie. Les modules mécaniques et dynamiques de ces derniers sont fonction croissante de la teneur en particules de bois alors que la résistance mécanique à la traction conduit à des résultats divergents. Dans le cas des sciures fines, elle augmente et atteint un maximum lorsqu'on ajoute une teneur de 30% de bois ensuite elle décroît à des teneurs plus élevées (40%, 50% et 60%). Alors que dans le cas des sciures épaisses la résistance est fonction décroissante de la teneur de bois. Ceci est expliqué par la concentration élevée des contraintes à l'extrémité des particules rendant le matériau fragile, selon les auteurs. De plus, l'élongation à la rupture de ces composites (HDPE-bois) diminue considérablement en comparaison à la matrice polymère (Godard *et al.*, 2009). L'addition des particules de bois dans la matrice diminue la ténacité de la matrice rendant le matériau beaucoup moins ductile. De nombreuses études rapportent également que les particules de bois, ayant un rapport de forme élevé, permettent une meilleure résistance mécanique à la charge. Migneault et al 2009 rapportent qu'autour de la fibre, la matrice polymérique est fortement cisailée (Migneault *et al.*, 2011), cela favorise fortement le transfert de charge de la matrice aux fibres longues, et assure une meilleure propagation des contraintes à travers l'interface.

Ce travail de recherche se veut une contribution à l'étude des propriétés mécaniques et des caractéristiques structurelles des composites HDPE-sciures de bois en fonction de la concentration des particules de bois et de l'agent couplant. Une corrélation entre les propriétés mécaniques des composites et leurs caractéristiques structurelles sera établie. L'addition des particules de bois et de l'agent de couplage PE-g-MA permet d'augmenter le taux de cristallinité du polymère conduisant à une amélioration des performances mécaniques des composites. Les modifications de la microstructure de la matrice résultant de la présence des particules de bois seront analysées à l'aide de la microscopie électronique à balayage MEB.

3.2 CARACTÉRISTIQUE MÉCANIQUE ET STRUCTURELLE DES COMPOSITES HDPE-SCIURES DE BOIS

3.2.1 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Le comportement mécanique des composites en mode traction a été analysé à l'aide de la machine Zwick (TA Instrument, USA) de charge maximale 100 kN selon les normes ASTM D638-03. Les mesures ont été réalisées à température ambiante (23°C), et à une vitesse de déformation de 5 mm.min⁻¹ pour les composites et de 50 mm.min⁻¹ pour la matrice vierge. Les échantillons des tests mécaniques (Figure 3-1) ont été préparés par injection moulage à l'aide de la machine (injection-HAAKE Minijet) de Thermo Scientific. Les résultats des essais mécaniques représentent la moyenne de 6 mesures.

3.2.2 DÉTERMINATION DU TAUX DE CRISTALLINITÉ DES COMPOSITES

Les propriétés thermiques des composites ont été déterminées à l'aide de l'appareil DSC série Q400 de *Thermal Analysis instrument*. Les étapes de mesure sont détaillées dans le chapitre précédent. L'analyse des courbes des flux thermiques des tests DSC a permis de calculer la température de fusion T_m , l'enthalpie de fusion ΔH_m ainsi que la variation du taux de cristallinité

des biocomposites en fonction de la concentration des particules de bois. Les valeurs de (ΔH_m) corrigées par un facteur, tenant compte de la concentration de particules de bois (% en poids), ont été utilisés pour estimer le degré de cristallinité ($X_c(\%)$) de chaque matériau selon l'équation (1) la valeur de l'enthalpie de fusion du polymère HDPE totalement cristallin (ΔH_∞) a été estimée égale à 288 J/g.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_\infty} \times \frac{100}{100 - \%wt} \quad (1)$$

3.2.3 CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES

La microscopie électronique à balayage série (SN-3500 de HITACHI) a été utilisée afin d'étudier à la fois la distribution des particules de bois dans le polymère et l'effet de l'agent couplant PE-g-MA. Pour ce faire, des échantillons composites préparés à base de polyéthylène renforcé de 40% de bois avec et sans agent couplant ont été considérés. Ces derniers ont été fracturés dans l'azote liquide, revêtus d'or à leurs extrémités, ensuite observés à deux résolutions différentes en utilisant une tension de 20kV.

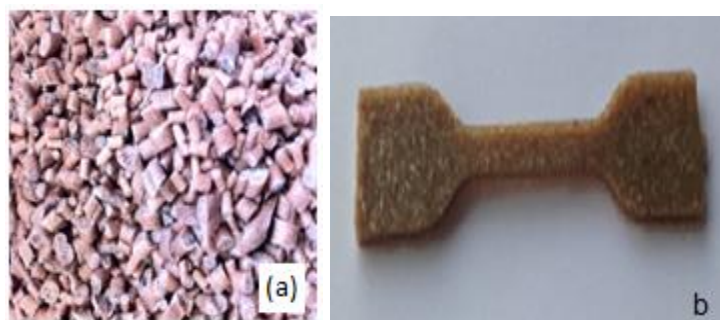


**FIGURE 3 1: GRANULES DE COMPOSITES HDPE-BOIS(A)
ÉCHANTILLONS COMPOSITES MOULÉS PAR INJECTION (B)**

3.3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.3.1 CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES EN FONCTION DE LA TENEUR EN BOIS ET DE L'AGENT COUPLANT.

La courbe dans la Figure 3.2 représente une courbe typique de la relation contrainte déformation. Les paramètres mécaniques tels que le module d'élasticité (E), la résistance mécanique maximale (R_m) et l'élongation à la rupture (ϵ) sont montrés dans cette courbe. L'effet de la teneur en sciure de bois et l'effet de l'agent de couplage sur les propriétés mécaniques telles la résistance mécanique, le module d'élasticité et l'élongation à la rupture des composites plastiques-bois sont illustrés dans le Tableau 9.

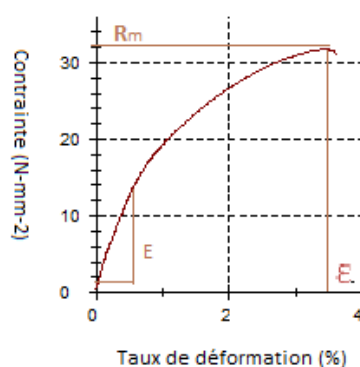


FIGURE 3 2: COURBE TYPIQUE DE LA RELATION CONTRAINTE-DÉFORMATION DES COMPOSITES HDPE-SCIURES DE BOIS

TABLEAU 9: RÉSULTATS DES TESTS MÉCANIQUES (LES VALEURS ENTRE PARENTHÈSES CORRESPONDENT À L'ÉCART TYPE

(%) bois	% HDPE	% PE-g-MA	E (MPa)	Rm (MPa)	ϵ (%)
0	100	0	420 (26)	23,0 (0,77)	108,3 (11,2)
20	80	0	916 (20)	16,8 (0,20)	4,15 (0,99)
30	70	0	1137 (50)	16,9 (0,15)	4,21 (0,22)
40	60	0	3160 (303)	14,4 (0,13)	2,99 (1,35)
20	77	3	1210 (33)	26,0 (0,26)	6,86 (0,26)
30	67	3	2200 (260)	30,9 (0,25)	5,06 (1,44)
40	57	3	4331 (300)	35,4 (0,24)	3,36 (0,19)

On note que les modules d'élasticité des composites augmentent en fonction de la teneur en bois. Ces résultats ont été prévus en raison des modules des particules de bois élevés en comparaison à celui de la matrice. Dans la littérature on rapporte que les modules d'élasticité du bois varient selon sa forme; entre 10GPa et 80 GPa dans le cas de bois sous forme de fibres (Woodhams et al., 1984), et entre 4,9 à 14 GPa pour le bois sous forme de particules (Marcovich et al., 2003). De plus, l'addition de l'agent anhydride maléique a conduit à une nette amélioration de la compatibilité des propriétés chimiques des renforts bois et de la matrice HDPE à l'aide de réaction d'estérification. Ceci a favorisé une bonne imprégnation de particules de bois par le polymère résultant à des matériaux composites beaucoup plus rigides. En effet, le module élastique du composite HDPE- 40% bois préparé avec 3% de l'agent couplant est 37% élevé comparé au composite HDPE-40% bois sans agent PE-g-MA.

Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature (Beldzki et al 2002). Toutefois, l'addition des particules de bois a entraîné une diminution de la résistance mécanique des biocomposites en fonction de la teneur des particules de bois. L'incompatibilité des propriétés chimiques de surface des particules de bois et de la matrice polymère résulte à une faible interaction des deux éléments, ceci favorise ainsi une concentration élevée de niveau de contraintes aux extrémités des particules de bois, rendant ainsi le matériau fragile et la rupture apparaît pour des faibles contraintes (Bendahou *et al.*, 2009). L'utilisation d'un agent de couplage permet d'améliorer considérablement la résistance mécanique des composites et permet d'augmenter le niveau d'adhésion des deux phases. Ceci conduit à un transfert efficace des contraintes du polymère aux particules de bois à travers l'interface. En conséquence, la résistance mécanique des matériaux composites est considérablement améliorée (Faruk *et al.*, 2012)

En comparaison avec la matrice HDPE seule, la résistance mécanique à la traction des composites préparés en présence de 3% de PE-g-MA a été améliorée respectivement de 13%, 34% et 54%, lorsque 20%, 30% et 40% de renforts de bois ont été ajoutés à la matrice de polymère (Figure 3-3). Ces résultats sont comparables à ceux mentionnés dans la littérature. Dans cette étude (Migneault *et al.*, 2009) les auteurs rapportent que la résistance mécanique des composites à base d'une matrice HDPE renforcée de 40% de particules de bois traité à l'aide de l'agent PE-g-MA augmente de 35% comparé à la matrice vierge. Cette amélioration de la résistance mécanique de la matrice est attribuée essentiellement à la modification chimique des particules de bois à l'aide de l'agent PE-g-MA selon les auteurs. Ceci favorise une bonne imprégnation des particules par la matrice polymère et entraîne une nette amélioration de la résistance mécanique à la traction des composites. Lorsque la teneur en bois augmente, la surface de contact par unité de volume des particules également augmente; ce qui favorise un meilleur transfert de charge, résultant à des contraintes à la rupture élevée (Wei *et al.*, 2013).

Toutefois, l'élongation à la rupture des échantillons composites a été réduite de façon spectaculaire lorsqu'on ajoute les particules de bois à la matrice polymère (Tableau 9). L'élongation à la rupture est évaluée égale à 108% dans le cas du HDPE, alors qu'elle est seulement de 5% dans le cas du composite à 40% bois. Ces résultats concordent avec ceux de nombreuses études dans la littérature (Bledzki *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2000). En fait, l'addition des particules de bois rend le composite moins ductile et rigide. En présence d'agent de couplage, la résistance à la traction augmente. Si on considère l'aspect à la rupture des échantillons préparés sans agent PE-g-MA, nous observons un nombre élevé de trous correspondant à une délamination des particules de bois de la matrice montrant ainsi une faible interaction entre les deux éléments. À l'opposé, les composites préparés en présence d'un agent

couplant présentent un aspect compact et homogène attribué à une bonne interaction entre les deux phases (polymère et les particules de bois).

3.3.2 RELATION ENTRE L'ARRANGEMENT STRUCTUREL ET L'AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES

L'amélioration des propriétés mécaniques particulièrement la résistance mécanique des composites est attribuée d'une part à l'augmentation du taux de cristallinité des chaînes moléculaires des polymères, et d'autre part à la présence de bois. D'après le Tableau 10, on constate que le taux de cristallinité des composites croît légèrement lorsque la teneur en particules de bois augmente. Aussi, la température de fusion T_m augmente et varie indifféremment de la portion du bois dans les composites. En fait, les renforts naturels (particules de bois) jouent le rôle d'agent de cristallisation favorisant ainsi un taux de cristallinité élevé des chaînes polymères. Ceci permet d'améliorer les propriétés mécaniques des composites élaborés (Idicula *et al.*, 2006)

Kaddami et ses coauteurs, à l'aide des tests calorimétriques DSC et des essais mécaniques, montrent que l'addition de microfibrilles de palmier comme renforts à la matrice polyéthylène conduit à une augmentation simultanée de taux de cristallinité et des propriétés mécaniques de ces composites. Selon les auteurs, l'amélioration des propriétés mécaniques est expliquée essentiellement par l'augmentation du taux de cristallinité de la matrice favorisé par l'addition des microfibrilles et de l'agent couplant (Kaddami *et al.*, 2006). En fait, les renforts naturels serviront de sites de nucléation des chaînes polymériques en baissant le potentiel de cristallisation des chaînes macromoléculaires. (Mathot *et al.*, 2003).

Dans la Figure 3-5 on montre que la variation de résistance mécanique des composites est une fonction polynomiale des taux de cristallinité du polymère. En fait, L'amélioration de la résistance mécanique des composites dans notre cas est attribuée essentiellement aux renforts de bois et à la bonne interaction entre les deux matériaux (bois et polymère).

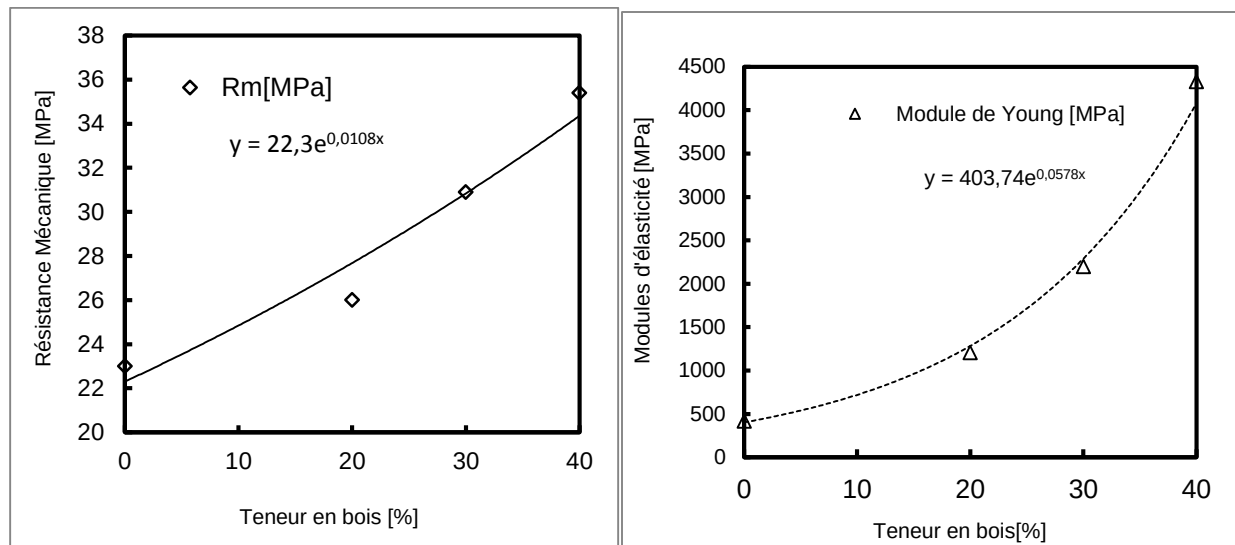


FIGURE 3 3: (A) RÉSISTANCE MÉCANIQUE ET (B) MODULE D'ÉLASTICITÉ DES COMPOSITES EN FONCTION DE LA TENEUR EN BOIS

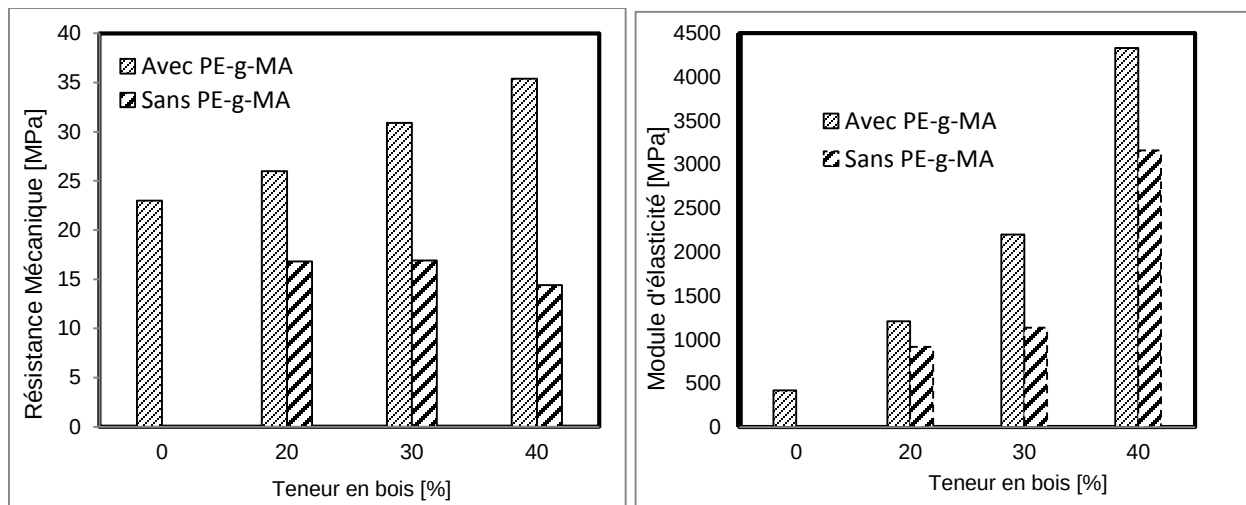


FIGURE 3 4: L'EFFET DE L'AGENT COUPLANT PE-G-MA SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES AVEC DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS DE BOIS.

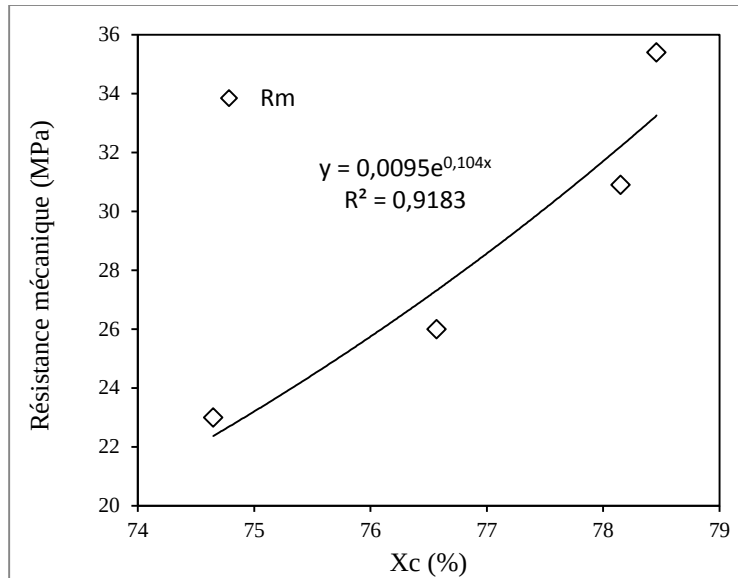


FIGURE 3 5: RÉSISTANCE MÉCANIQUE À LA RUPTURE EN FONCTION DU TAUX DE CRISTALLINITÉ.

TABLEAU 10: LES PARAMÈTRES THERMOPHYSIQUES DES COMPOSITES HDPE-BOIS

Teneur en bois (%)	% HDPE	% PE-g-MA	T _m (°C)	$\frac{\Delta H_m}{100-\%wt}$ (J·g ⁻¹)	X _c (%)
0	100	0	138,19	215,0	74,65
20	77	3	142,00	220,5	76,57
30	67	3	143,32	225,1	78,15
40	57	3	140,03	225,96	78,46

3.3.2 CARACTÉRISATION STRUCTURELLE DES COMPOSITES HDPE-BOIS

L'analyse des caractéristiques structurelles des composites HDPE-bois a été réalisée à l'aide de la microscopie à balayage électronique. Les propriétés à l'interface des particules de bois et du polymère ainsi que la dispersion des renforts dans la matrice dans le cas des composites avec différentes formulations et à deux résolutions différentes ont été caractérisées. Comme on peut le constater d'après les Figures 3-6 et 3-7, l'addition d'agent de couplage résulte à une meilleure interaction entre les deux phases (polymère et particules de bois) et une meilleure dispersion de bois dans le polymère. En effet, l'agent maléique joue le rôle de pont permettant la liaison entre les éléments hydrogènes du polymère et les fonctions hydroxyles de

bois. Dans le cas correspond au composites préparés avec agent maléique, on observe une bonne dispersion des particules de bois dans la matrice (voir Figure 3-6a) et une bonne imprégnation des renforts par le polymère (voir Figure 3-7a). En fait, Ceci confirme la déformation ductile de la matrice, dans ce cas, les particules de bois sont enrobées et remplies à l'intérieure par la matrice polymère, indiquant une bonne adhésion. À l'opposé, on remarque d'après la Figure 3-6b et 3-7b que les échantillons préparés sans agent de couplage renferment un grand nombre d'espaces libres créer à la suite d'un retrait massif des particules de bois qui adhèrent faiblement aux chaines polymères. Également, des intervalles d'interfaces larges ont été observés indiquant ainsi une adhérence inappropriée et une faible interaction entre les particules de bois et la matrice

Certes, la résistance mécanique élevée des composites à des teneurs élevées en bois est attribuée pratiquement aux caractéristiques structurelles améliorées des composites à l'aide de l'agent couplant. Les images microscopiques montrent de façon claire une bonne interaction entre la matrice polymère et les particules de bois et aussi une grande dispersion de ces derniers dans la matrice. Ce qui explique l'effet de renforcement des polymères réalisé à l'aide des particules de bois et de l'utilisation de l'agent maléique.

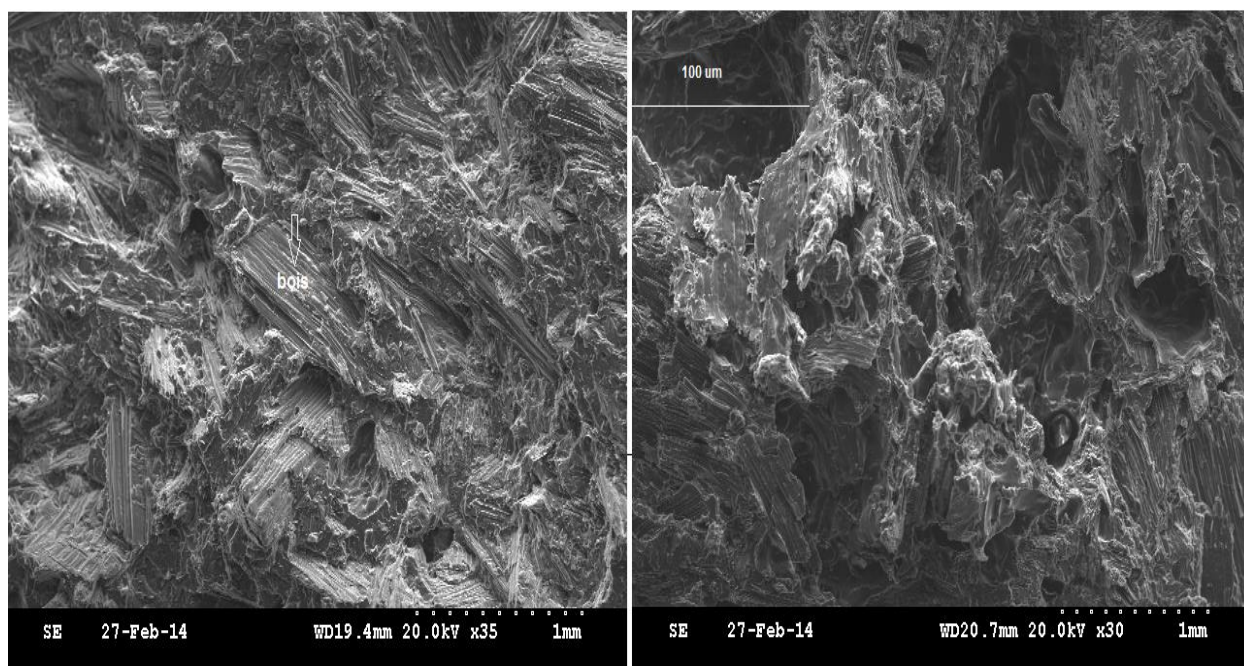


FIGURE 3 6: IMAGE MEB DE SURFACE FRACTURÉE DE COMPOSITE HDPE-40% BOIS AVEC AGENT PE-g-MA (A) ET SANS AGENT (B)

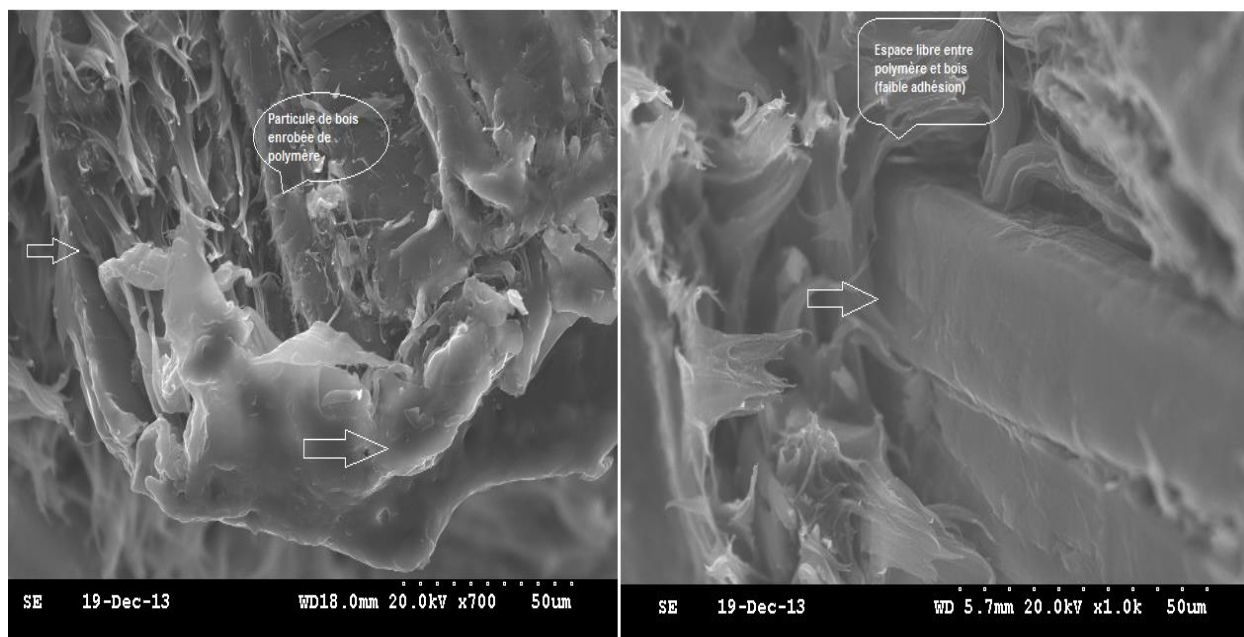


FIGURE 3 7: IMAGE MEB DE SURFACE FRACTURÉE DE COMPOSITE HDPE-40% BOIS PRÉPARÉE EN PRÉSENCE DE PE-G-MA (A) SANS AGENT (B)

3.4 CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude des propriétés mécaniques, des propriétés thermiques et des caractéristiques microstructurales des composites HDPE-bois en fonction de la concentration de particules de bois et de l'agent couplant. Nos résultats indiquent que : l'addition des particules de bois dans la matrice polymère rend le composite résistant et peu ductile. De plus, l'utilisation d'agent de couplage permet d'améliorer la rigidité et la résistance mécanique des composites. L'agent couplant joue le rôle de pont entre les éléments hydrogènes de la matrice et les fonctions hydroxyles des particules de bois permettant ainsi d'améliorer l'affinité chimique des deux éléments. Cela résulte à un transfert efficace des contraintes à travers l'interface du polymère aux particules de bois. Encore, le taux de cristallinité est fonction croissante de la concentration des particules de bois, la présence des particules a servi comme sites de nucléation des chaînes polymères.

Toutefois, l'élongation élastique à la rupture de la matrice polymère a été réduite de façon spectaculaire lorsqu'on ajoute les particules de bois à la matrice polymère et également la rupture du composite apparaît à des faibles déformations.

L'analyse des caractéristiques structurales, à l'aide de la microscopie électronique à balayage, a permis de mettre en évidence l'effet de l'agent couplant. Les images MEB indiquent une bonne interaction entre la matrice polymère et les particules de bois et aussi une grande dispersion de ces derniers dans la matrice à l'aide de l'agent maléique, ce qui explique les résultats obtenus de la résistance mécanique élevés de ces composites.

CHAPITRE 4

BIODEGRADABILITÉ ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COMPOSITES HDPE-BOIS

4.1 INTRODUCTION

La sensibilité à l'eau, et aux espèces fongiques des propriétés des biocomposites plastiques bois représente un aspect important. Leur utilisation dans des applications extérieures nécessite de porter une attention particulière à la variation des propriétés mécaniques, physiques et structurelles de ces matériaux en fonction des paramètres tels, l'absorption de l'eau et la résistance aux champignons. Bien que l'addition de particules de bois à la matrice polymère permet d'augmenter la rigidité mécanique et la stabilité thermique des composites, il rend toutefois le matériau vulnérable à l'absorption de l'eau et aux attaques des microorganismes. Les parois des particules de bois sont des structures poreuses permettant une diffusion importante de l'eau et favorisant une biodégradation rapide de ces composites dans des milieux humides, en contact avec les champignons. Le taux de dégradation du bois diffère d'une essence à l'autre. Cette différence est souvent difficile à expliquer seulement à partir de la composition chimique de l'essence, du fait que certains champignons décomposent plus rapidement la cellulose ou l'hémicellulose que la lignine, alors que d'autres décomposent la lignine plus rapidement que les polysaccharides (Idicula *et al.*, 2006; Manfredi *et al.*, 2006). D'autres facteurs peuvent aussi influencer la durabilité des composites plastiques bois et favoriser une dégradation rapide de bois, par exemple la densité massique des espèces de bois, la taille de particules de bois, la teneur de bois et aussi le degré d'adhérence entre les particules de bois et le polymère (Wong *et al.*, 2010).

On rapporte dans la littérature que le taux de biodégradation des matériaux composites plastiques bois est fonction de la concentration en bois. Certains auteurs ont étudié l'importance de l'effet de chacun des paramètres suivant : la matrice, les renforts, l'agent couplant et les additifs, concernant la biodégradabilité des composites à base de matrice polyéthylène renforcé de particules de bois. Ils révèlent que la concentration de bois dans le polymère couplé à l'effet d'agent comptabilisant représente le facteur qui a le plus d'influence sur la durabilité des composites HDPE-bois (Pendleton et al., 2002).

La résistance à l'eau et aux attaques des espèces fongiques des composites plastiques bois élaborés en présence d'agent maléique est attribuée essentiellement à la bonne liaison entre le polymère et le bois. Ce qui permet souvent d'avoir des composites avec des performances mécaniques élevés. L'étude menée par Espert et ses coauteurs en 2004 montre l'effet de l'absorption de l'eau sur les propriétés mécaniques des composites à base de matrice polyéthylène renforcée de fibres naturelles. Pour ce faire, des échantillons composites ont été immergés dans de l'eau pendant une durée déterminée et à trois températures différentes, 23°C, 50°C et 70°C. Il s'est avéré que le taux d'absorption de l'eau croît en fonction de la température du milieu. Et que, la résistance mécanique à la traction des composites HDPE-fibres diminue de manière remarquable. L'analyse de la microstructure des composites réalisée à l'aide de microscope électronique à balayage permet souvent de mieux comprendre l'effet de l'absorption de l'eau sur l'altération des propriétés mécaniques des composites (Espert et al., 2004)

Par ailleurs, l'essence de bois, utilisés comme renforts des matrices polymères, a un rôle important quant à la résistance des composites à l'attaque des microorganismes. Fabiyi et ses coauteurs en 2008 ont étudié l'effet de l'humidité et la résistance à la pourriture des composites

HDPE-bois en utilisant différents types de bois : peuplier, pin d'Oregon, robinier ou faux acacia, et pin ponderosa. Les auteurs ont révélé que la stabilité géométrique et la résistance à la pourriture des composites dépendent essentiellement de la nature du bois utilisé. Les composites à base de bois robinier, possédant une structure dense et rigide, ont la meilleure résistance à la pourriture et une grande stabilité géométrique comparée aux autres composites (Fabiya et al., 2008)

D'après ce qui précède, nous avons jugé important de faire une étude complète concernant l'effet de la teneur en sciure de bois et celui de l'agent de couplage sur la biodégradabilité, l'absorption de l'eau et les caractéristiques morphologiques de différents composites HDPE-bois préparés avec et sans agent couplant. L'altération de la structure à la surface des composites et à l'interface particules bois- HDPE sont analysées à l'aide d'un microscope à balayage électronique (MEB).

4.2 MÉTHODES

4.2.1 BIODÉGRADABILITÉ DES COMPOSITES PLASTIQUES-BOIS

La biodégradabilité des biocomposites a été évaluée selon la norme européenne EN113. *Gloeophyllum trabeum* l'espèce fongique responsable de la dégradation du bois dans la nature, a été utilisé dans les essais de biodégradabilité. Nous avons utilisé quatre concentrations de particules de bois (0%, 20%, 30%, 40%) en présence d'un agent de couplage polyéthylène greffé à l'anhydride maléique (PE-g-MA). Les composites ont une forme cylindrique (25 mm diamètre x 4 mm épaisseur) préparées par thermocompression. Nous avons testé trois échantillons de chaque composite. Les boîtes de pétri contenant de l'extrait de sucre de gélose et des espèces fongiques ont été incubées à température ambiante pendant une semaine (jusqu'à ce que le substrat de gélose ait été totalement couvert par le mycélium). Les échantillons ont été stérilisés à

l'aide d'un rayonnement UV, avant d'être mis en contact avec les micro-organismes. Les boîtes sont ensuite incubées dans un environnement contrôlé (humidité 70%, et une température 30°C) pendant 16 semaines. À la fin des tests, les échantillons sont nettoyés, séchés à une température de 105°C pendant 48 heures et ensuite pesés. La variation de la masse des échantillons permet de mesurer le taux de dégradation des composites causé par l'attaque microbienne. Afin de s'assurer que les tests ont été faits dans un environnement non contaminé, trois boîtes contenant seulement de l'extrait de sucre de gélose ont été utilisées comme témoin (Figure 4.1b).

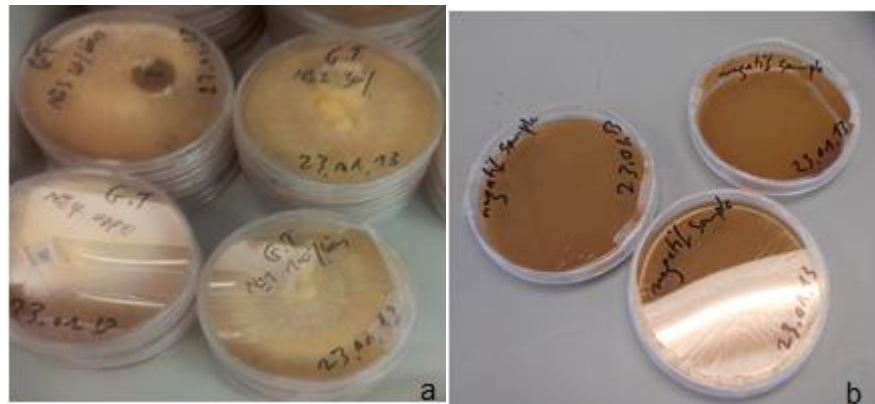


FIGURE 4 1: (a) BOITES DE PÉTRIES CONTENANT DES ÉCHANTILLONS EXPOSÉS AUX ATTAQUES FONGIQUES ET (b) BOITES DE CONTRÔLE

4.2.2 ADSORPTION DE L'EAU

La résistance des biocomposites à l'eau a été mesurée à l'aide des tests d'absorption de l'eau. Les échantillons avec différents teneurs avec et sans agent couplant ont été mis à l'eau pendant 10 semaines à température ambiante. Le gain en masse des échantillons composites a été utilisé pour mesurer le taux d'absorption de l'eau.

4.2.3 CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES

La microscopie électronique à balayage (SN-3500 de HITACHI) a été utilisée afin d'étudier les caractéristiques morphologiques des composites HDPE-bois. Les propriétés à la

surface et à l'interface particules de bois-HDPE des échantillons exposés à l'attaque des micro-organismes ont été analysées. D'un autre côté, des échantillons témoins libres de contamination ont été utilisés à des fins de comparaison. Les analyses microscopiques ont permis de démontrer l'effet de l'agent couplant concernant la résistance des composites à l'eau et aux champignons. Pour ce faire, les échantillons composites ont été fracturés dans un liquide d'azote, revêtus d'or à leurs extrémités, ensuite observés à deux résolutions différentes en utilisant une tension de 20kV.

4.3 ÉVALUATION DE LA DURABILITÉ DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET ANALYSES STRUCTURELLES DES COMPOSITES HDPE-BOIS.

4.3.1 TESTS D'ABSORPTION DE L'EAU

Les particules de bois ont toujours tendance à absorber de l'eau, lorsqu'elles sont incorporées dans une matrice polymère en raison de leurs caractères hydrophiles polaires. Ce phénomène peut se dérouler de deux façons: soit par diffusion à travers les imperfections de surfaces telles, les micro-espaces, les pores ou les fissures ou à travers les capillarités le long de l'interface particules-matrice. La structure poreuse des particules de bois facilite fortement la diffusion des molécules d'eau dans les matériaux. En conséquence, les composites renfermant des concentrations élevées en bois peuvent accumuler des quantités d'eau élevées. On rapporte dans la littérature que le taux d'absorption d'eau des composites à base de fibres de bambou croît rapidement lorsqu'on augmente la concentration des fibres dans le composite ceci est attribué essentiellement au caractère hydrophile des fibres de bambou (Lee et al., 2006). Joseph et ses coauteurs rapportent également que les valeurs de coefficients de diffusion des composites à base de polyéthylène renforcé de fibres de sisal croient de façon régulière en fonction du pourcentage volumétrique des fibres en raison des teneurs élevées en celluloses des fibres de sisal (Joseph et al., 2002). Dans la Figure 4.2, on remarque que le taux d'absorption croît en fonction de la teneur en particules de bois. Les quantités d'eau maximales mesurées correspondent aux composites à

50% bois et 60% bois. Dans ce cas, le taux d'absorption d'eau est rapide dans les premières semaines ensuite elle atteint un niveau de saturation, les quantités d'eau absorbées sont estimées égales respectivement à 14% et 16,58 %.

Ce qui favorise davantage l'absorption de l'eau dans les composites plastiques bois, est la faible interaction des deux éléments (polymère et particules de bois). Ceci conduit en fait à un nombre élevé d'espaces vides et de pores autour des particules de bois permettant ainsi une diffusion massive d'eau via ces discontinuités. L'ajout d'agent de couplage permet souvent d'améliorer la résistance des composites à l'eau. Dans la Figure 4. 2 le taux d'absorption de l'eau est réduit de 7 fois lorsque 3% agent maléique PE-g-MA a été utilisé dans le composite à 40 % de sciure de bois. La modification chimique des particules de bois à l'aide de l'additif a permis de réduire le caractère hydrophile de ces derniers et a conduit à une meilleure adhésion à l'interface.

Certains auteurs rapportent, qu'un traitement chimique à l'aide de l'agent silane permet d'améliorer l'affinité chimique des deux composants (polymère et renforts naturels) et augmenter la stabilité géométrique des composites empêchant ainsi la libération des molécules d'eau des fibres (Xie et al., 2010). En effet, le traitement chimique à l'interface à l'aide de silane résulte en une accumulation de silane polymère dans la cellule des parois et dans le lumen des fibres servant ainsi de bouchon contre la pénétration d'eau. Selon les auteurs, ceci a permis de réduire à la fois le taux d'absorption et la quantité d'eau absorbée par les fibres.

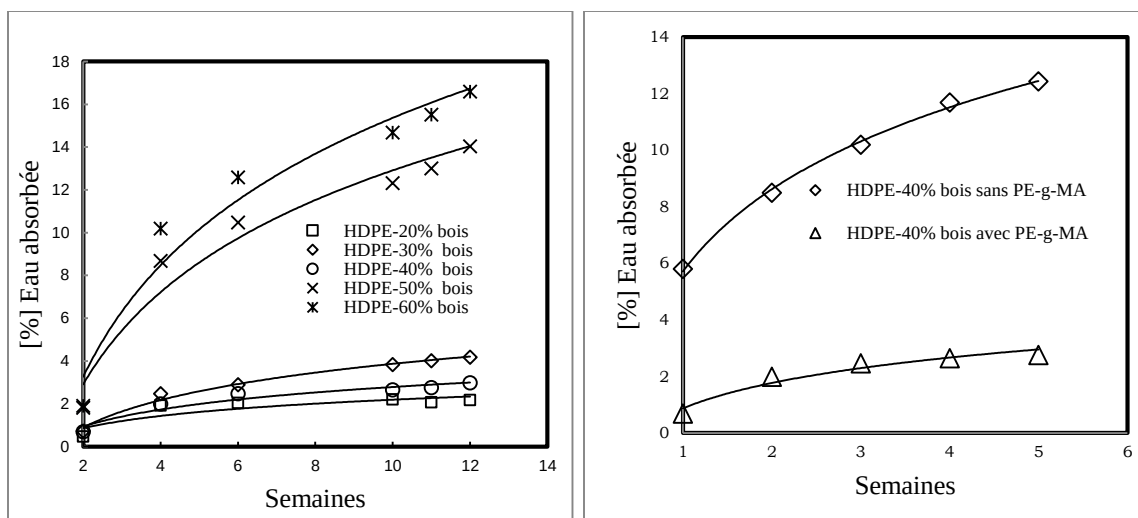


FIGURE 4 2: (a) L'EFFET DE LA TENEUR EN BOIS AINSI QUE CELUI (b) DE L'AGENT PE-G-MA SUR LA RÉSISTANCE DES COMPOSITES À L'ABSORPTION DE L'EAU

4.3.2 TESTS DE BIODÉGRADATION

Nous avons étudié l'effet de l'espèce fongique (champignons *G.trabeum*) concernant la dégradation des composites HDPE-sciures de bois en fonction de la teneur en bois et de l'agent de couplage PE-g-MA. Nos résultats indiquent que l'effet des champignons *G.trabeum* sur l'ensemble des échantillons composites est très faible. La perte de masse la plus élevée est mesurée dans le cas des composites contenant des teneurs élevées en bois, 40%, et préparée sans agent de couplage MAPE (Figure 4.3).

L'utilisation de l'agent PE-g-MA comme agent comptabilisant s'est avérée efficace. Ce dernier a permis d'améliorer significativement la résistance à la pourriture des composites. En effet, une quantité de 3% de l'agent de couplage PE-g-MA ajoutée au mélange a permis de diminuer de 45% la perte de masse du composite à base de 40% de bois lorsqu'il a été en contact avec les champignons *G.trabeum*. Dans la Figure 4. 3, on montre la perte de masse des matériaux composites composés de différentes concentrations de bois (20%, 30% et 40%) pendant une

période de 97 jours. Cette perte de masse des échantillons est estimée légère pour tous les composites, elle est égale respectivement à (0.82 %, 0.93%, et 0.97%). Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature. Pendleton et ses coauteurs ont étudié la résistance à la biodégradation des composites HDPE-bois, exposés directement au contact des espèces fongiques telles que (*Gloeophyllum trabeum*, *Poria placenta* et *Trametes versicolor*). Ils affirment n'avoir pas observé de perte de poids dans la plupart des compositions préparées en présence d'agent de borate de zinc, utilisé comme agent compatibilisant. Toutefois des pertes de poids moyen ont été mesurées dans le cas des composites qui ont des teneurs de bois relativement élevées et préparées sans agent de couplage (Pendleton *et al.*, 2002).

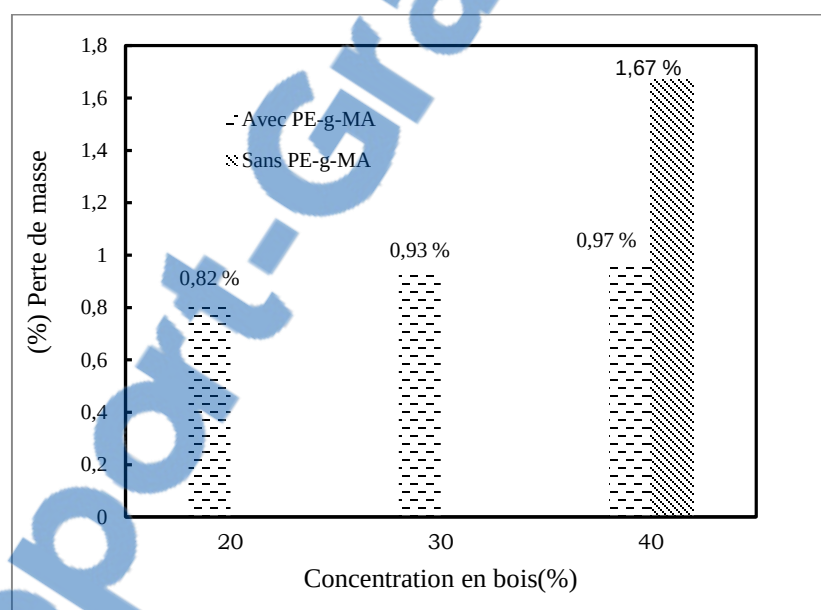


FIGURE 4 3: LES RÉSULTATS DE LA DÉGRADATION BIOLOGIQUE DES COMPOSITES HDPE-SCIURES DE BOIS

Certes, le bois est l'élément concerné de la perte de masse du fait que l'attaque aux micro-organismes n'a pas eu d'effet sur la matrice polymère seule. Ceci pourrait être attribué à l'effet de l'humidité, qui favorise le mécanisme de biodégradation du bois. Les particules de bois

sont des éléments hydrophiles polaires, en présence des molécules d'eau, réagissent par une liaison de type hydroxyle –hydrogène. Ces dernières entraînent souvent un gonflement des particules de bois induisant ainsi des contraintes fortes autour des particules. En conséquence, des fissures apparaissent et se propagent dans la matrice et à la surface du polymère. Ainsi, les espèces fongiques à la surface peuvent atteindre facilement les particules de bois à travers ces discontinuités. Certains auteurs rapportent qu'à l'aide de la microscopie électronique à balayage, la croissance du mycélium à l'interface de polymère particules de bois, a été observée (Pendleton *et al.*, 2002). Les composites à base des renforts naturels font face à diverses difficultés inhérentes telles l'humidité, qui induit des instabilités dimensionnelles des composites, et aussi la biodégradation par les micro-organismes. Ces paramètres ont des incidences directes sur la durabilité et les performances des composites plastiques-bois. (Chen *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2006)

4.3.3 ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET STRUCTURALE DES BIO-COMPOSITES

Nous avons analysé, à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), l'altération de la structure morphologique des composites plastiques bois exposés à l'attaque des champignons fongiques pendant une période de 3 mois. Nous avons utilisé deux types de composites, composés de 40% de bois (i) avec agent couplant PE-g-MA et (ii) sans agent. Des échantillons témoins de composites HDPE-40% bois préparés avec PE-g-MA et non attaqués ont été utilisés aux fins de comparaison. Nous avons effectué des examens microscopiques à la surface et à l'interface polymère-bois des composites à deux résolutions différentes (35X et 300X). Les observations au MEB ont permis de démontrer l'effet de l'attaque des espèces microbiennes sur la structure morphologique des composites et l'importance de l'utilisation de l'agent couplant afin de prévenir une dégradation importante et prématurée des composites plastiques-bois. Tout

d'abord, une érosion de la surface des échantillons, suivie d'un détachement des fibres et du polymère, a été observée (Figure 4.5 et Figure 4.6). Les particules de bois à la surface du composite sont plus susceptibles de se dégrader en premier lorsqu'ils sont exposés aux micro-organismes. Ensuite, les microorganismes peuvent atteindre facilement les particules de bois dans le matériau.

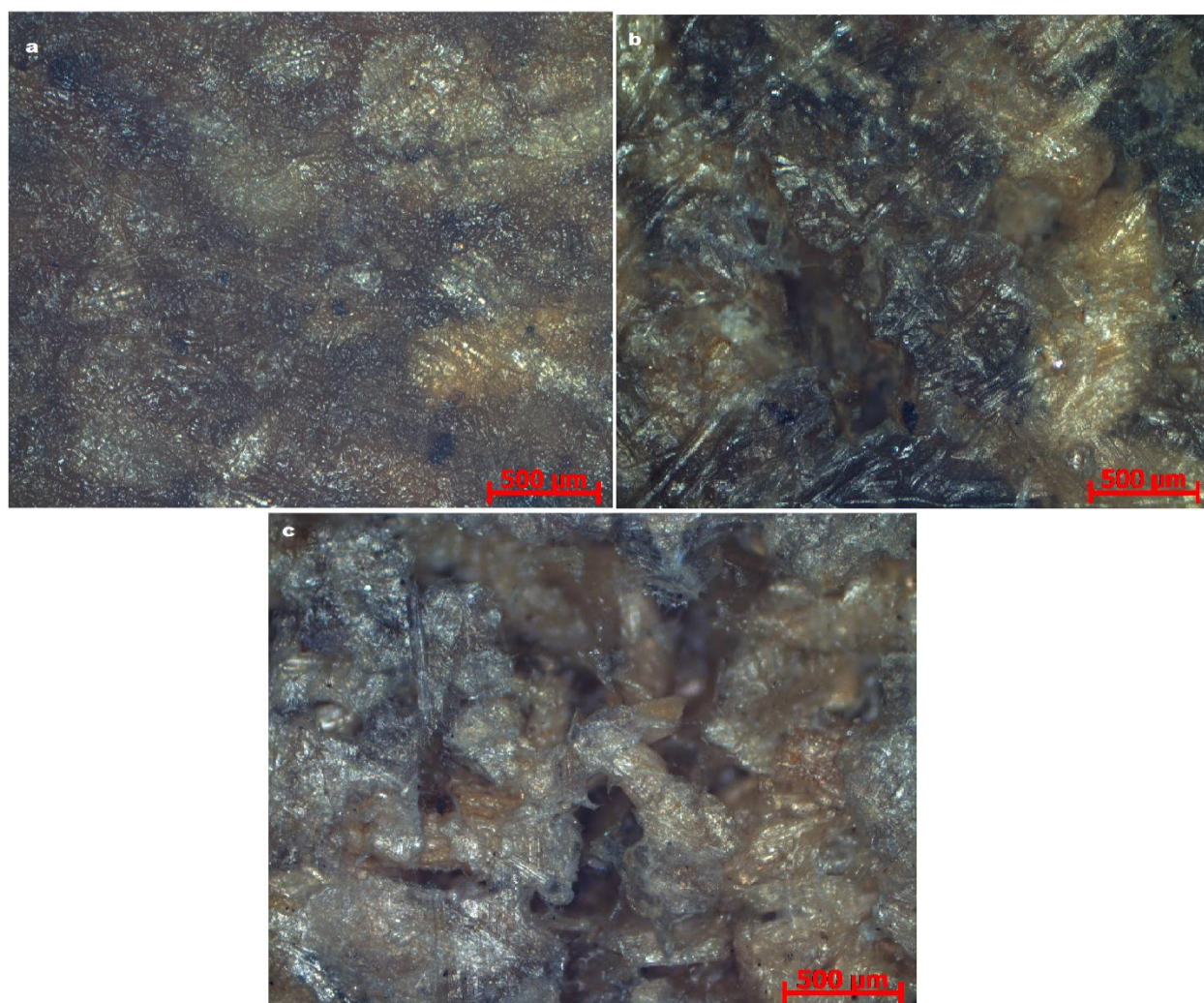


FIGURE 4 4: ANALYSE AU MICROSCOPE OPTIQUE A HAUTE RÉOLUTION DE SURFACES DES COMPOSITES EXPOSEES AUX ATTAQUES DE MICRO-ORGANISMES, (a) DES ÉCHANTILLONS TÉMOIN (b) COMPOSITE HDPE-40% DE BOIS PRÉPARÉ EN PRÉSENCE D'AGENT PE-G-MA, ET (c) COMPOSITE HDPE-40% BOIS SANS AGENT



En 2002, Pendleton et ces coauteurs rapportent que des traces du mycélium ont été observées à l'aide des images MEB à l'interface des renforts naturels et la matrice polymère. Le transport du mycélium à travers les discontinuités dans les composites telles que les espaces poreux des particules de bois, les fissures à la surface de la matrice, etc. permet aux microorganismes d'atteindre les particules de bois dans le volume du matériau. Ce mécanisme est similaire à celui rapporté dans les travaux suivants (Pendleton *et al.*, 2002). D'après les Figures IV. 5, IV. 6 et IV 7 on remarque qu'une dégradation des composites sous l'effet des microorganismes. En fait, la comparaison des échantillons composites dans différentes conditions exposés à l'attaque fongique avec un échantillon témoin (non exposé aux champignons) permet de mettre en évidence l'altération à la surface et à l'interface des composites. On note d'après les Figures IV 5b, IV 6b et IV7b que l'addition d'agent de couplage résulte en une bonne dispersion des particules de bois dans la matrice polymère et permet une bonne adhésion entre les deux éléments. Dans ces cas les particules de bois sont totalement imprégnées par la matrice polymère, qui joue le rôle d'une barrière à l'eau et à l'attaque des substances organiques.

À l'opposé, dans le cas des composites préparés sans agent de couplage Figures IV.5c IV.6c, et IV.7c les particules de bois ont tendance à s'agglomérer, comme le montrent ces figures. De plus, on observe un nombre élevé de pores et d'espaces vides correspondant à une délamination (détachement) des fibres de bois de la matrice polymère attribué essentiellement à une faible adhésion entre les deux éléments. Cela facilite souvent la diffusion de l'eau à travers les cavités des particules de bois et favorise la dégradation du bois lorsqu'il est en contact avec des espèces organiques.

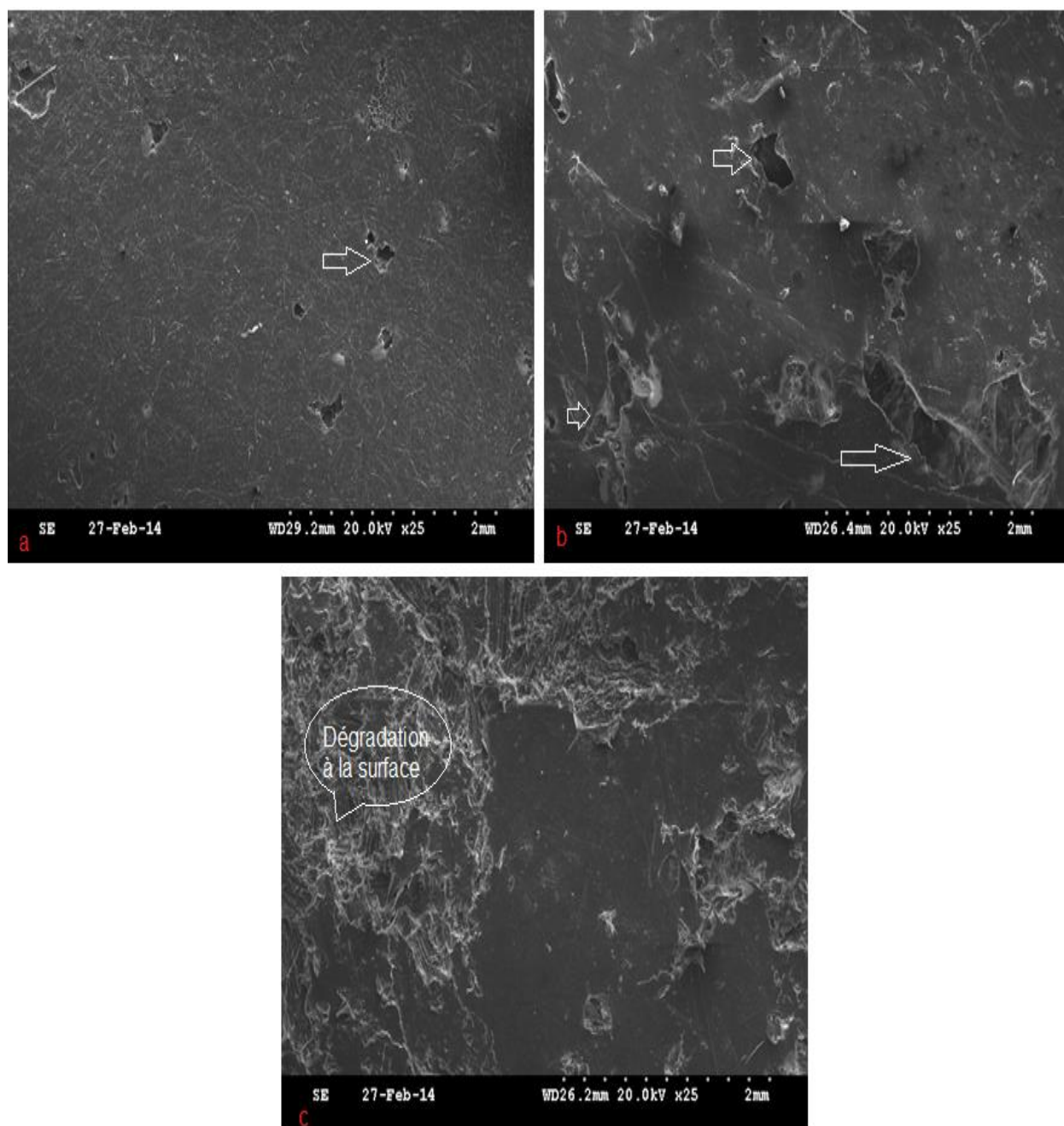


FIGURE 4 5: ANALYSE DE SURFACES DES COMPOSITES À BASE DE HDPE-40% DE BOIS DANS DIFFÉRENTES CONDITIONS (a) ÉCHANTILLON TÉMOIN (b) ÉCHANTILLON EXPOSÉ A L'ATTAQUE DES MICRO-ORGANISMES PENDANT 97 JOURS PRÉPARÉS AVEC PE-G-MA (c) ET SANS AGENT.

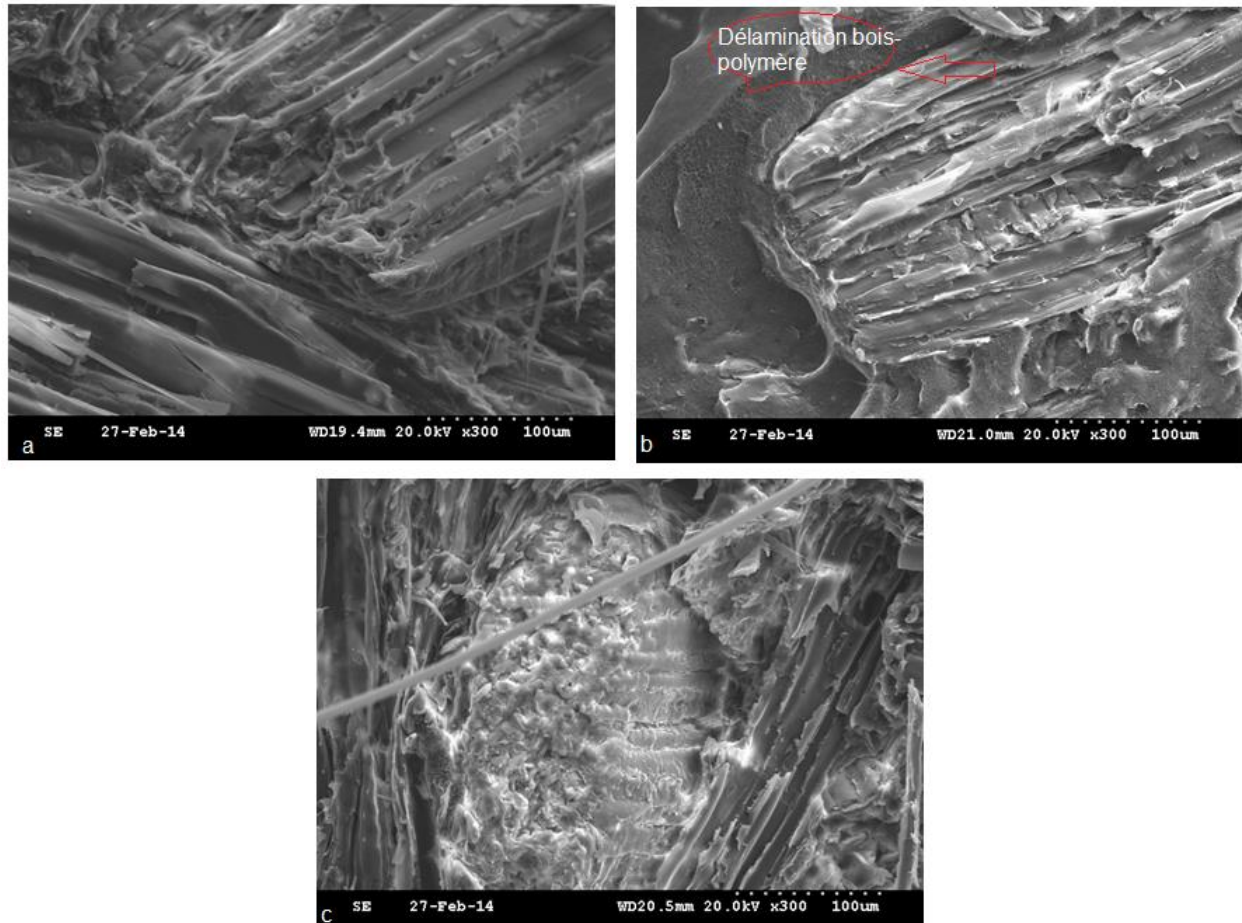


FIGURE 4 6: ÉTUDE DE L'ADHÉSION A L'INTERFACE ENTRE LES PARTICULES DE BOIS ET LE POLYMÈRE DU COMPOSITE HDPE-40% BOIS DANS DIFFÉRENTES CONDITIONS : (a) ÉCHANTILLON DE CONTRÔLE (b) ÉCHANTILLON EXPOSE AUX MICRO-ORGANISMES PENDANT 97 JOURS PRÉPARE AVEC AGENT PE-G-MA ET (c) SANS AGENT (RÉSOLUTION DES IMAGES 300X)

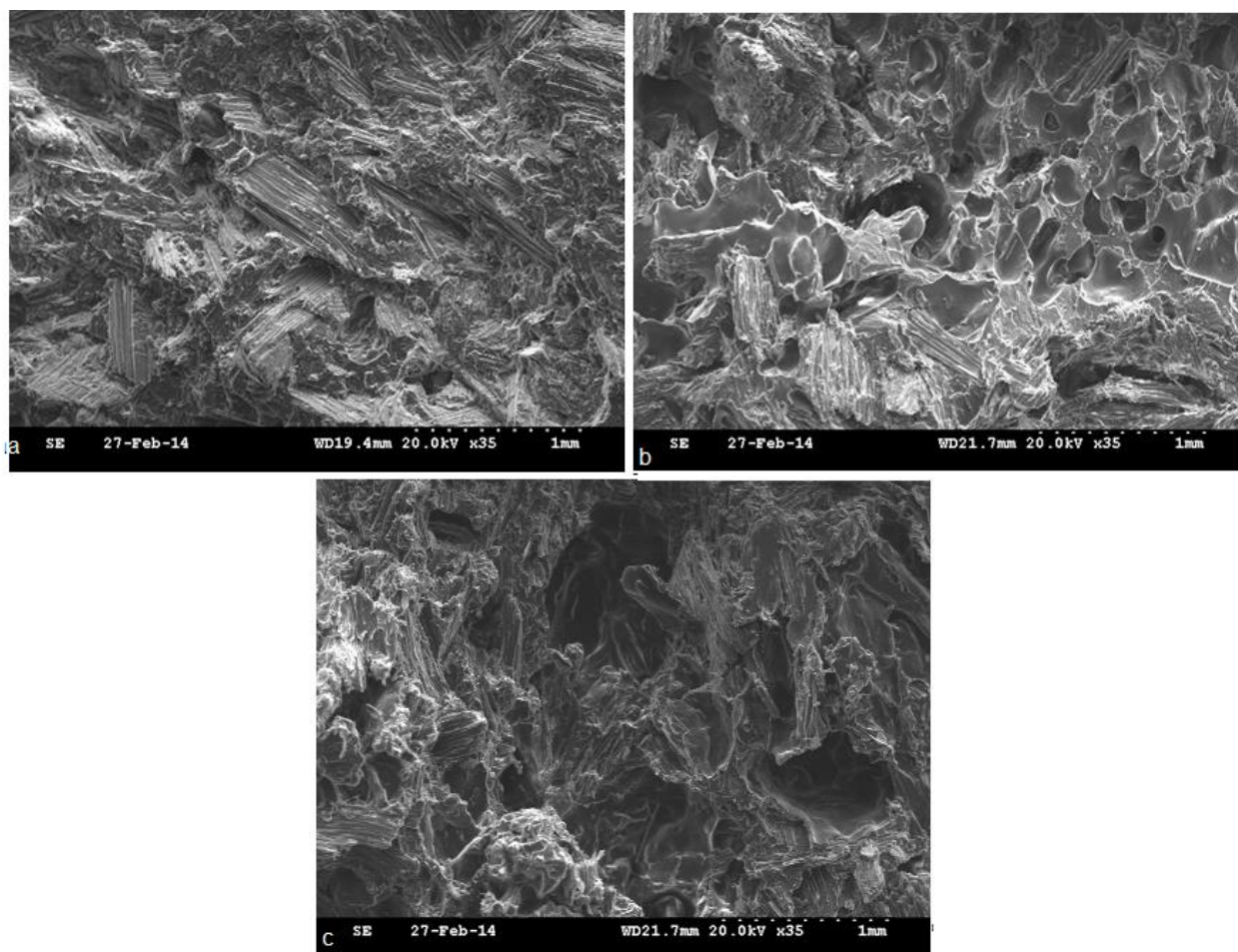


FIGURE 4 7: ÉTUDE DE L'ADHÉSION ENTRE LES PARTICULES DE SCIURE DE BOIS ET DE POLYMÈRE D'UN COMPOSITE HDPE-40% BOIS DANS DIFFÉRENTES CONDITIONS : (A) ÉCHANTILLON DE CONTRÔLE (b) ÉCHANTILLON EXPOSE AUX MICRO-ORGANISMES PENDANT 97 JOURS PRÉPARE AVEC AGENT PE-G-MA ET (c) SANS AGENT (RÉSOLUTION DES IMAGES 35X)

4.4 CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude sur la biodégradabilité, les propriétés physiques, et les caractéristiques structurelles des composites HDPE-bois en fonction de la concentration de particules de bois et de l'agent couplant. Nos résultats indiquent que :

Bien que les renforts naturels confèrent à la matrice polymère une bonne résistance mécanique et une meilleure stabilité thermique, toutefois, la résistance à l'absorption de l'eau et aux attaques

fongiques sont fonction décroissante de la concentration des renforts naturels. La perte de masse maximale des composites mesuré correspond à ceux composés de 40% bois et préparés sans agent couplant. L'altération de la structure morphologique des composites en contact avec des micro-organismes dans un milieu humide est évaluée à l'aide des analyses microscopiques électroniques à balayage (MEB). Les images microscopiques démontrent une dégradation de la surface des composites sous forme d'érosion en premier lieu. Ensuite, les microorganismes se propagent à l'intérieur du matériau et transportés par le mycélium entraînent ainsi une dégradation de la qualité d'adhésion entre les particules de bois et le polymère. La dégradation des composites maximale est observée dans le cas des composites à des teneurs élevées et préparées sans agent de couplage. Même dans ce dernier cas le pourcentage de dégradation du composite reste très faible ($< 1,67\%$). Il en ressort donc de cette étude qu'une quantité de bois élevée et une quantité de 3% agent de couplage permet d'améliorer la résistance mécanique des composites polymères bois sans compromettre la durabilité de ces matériaux.

CHAPITRE 5

MODÉLISATION DU COMPORTEMENT VISCOÉLASTIQUE ET ÉTUDE DE LA THERMOFORMABILITÉ DES BIOCOMPOSITES HDPE-SCIURES DE BOIS EN SOUFFLAGE LIBRE

5.1 INTRODUCTION

La modélisation numérique de la mise en forme des matériaux en plasturgie (thermoformage, injection, roto-moulage, injection-étirement-soufflage, extrusion soufflage, etc.), nécessite une bonne connaissance du comportement thermomécanique de ces matériaux. À cet effet, plusieurs modèles, de type viscoélastique, hyper-viscoélastique, et hyper-élastique, ont été utilisés pour représenter la réponse de ces matériaux aux différentes sollicitations rencontrées lors de la mise en forme (pression, débit d'air, etc.). À titre d'exemple, dans le cas de thermoformage, la modélisation numérique permet d'éviter la rupture prématurée de la feuille, lors de l'opération soufflage, et également, d'étudier l'effet des conditions d'opérations (température, pression, débit d'air, temps de refroidissement, etc.) sur la qualité du produit fabriquée. Toutes ces questions ont une incidence directe sur la performance et le coût final du produit. Effectivement, dans le cas de la stabilité géométrique, la rupture prématurée de la structure de la feuille et la déformation du produit sont directement liées à la géométrie du moule utilisé et aux conditions de mise en forme. Tandis que, la distribution non uniforme de l'épaisseur le long de la paroi est attribuée à d'autres facteurs, comme la distribution non uniforme de la température à la surface de la feuille (exposée, généralement à une source de chaleur radiative), le comportement non linéaire du matériau, la dynamique de soufflage et la vitesse de refroidissement lors de la solidification de la pièce. Dans ces conditions, la simulation numérique, en combinaison avec des outils d'optimisations appropriés, devient un choix

intéressant et efficace pour déceler les meilleures conditions de mise en forme des thermocomposites en plasturgie. Parmi les méthodes les plus utilisées, en plasturgie, on rencontre la méthode des éléments finis. Cette méthode, par l'incorporation d'un modèle constitutif approprié (viscoélastique, hyper-viscoélastique, hyperélastique, etc.), permet de simuler l'ensemble des étapes de mise en forme d'un produit fini (chauffage, soufflage, contact moule/matériau, refroidissement, etc.); et cela en utilisant une variété de configurations de moules et de conditions d'opérations. Parmi les travaux initiateurs sur l'utilisation de la méthode des éléments finis en thermoformage, on trouve celui de Delorenzi et Nied (DeLorenzi , *et al.*, 1991) . Pour ce faire, la feuille thermoplastique, concernée par le thermoformage, est discrétisée en un nombre fini d'éléments finis (des triangles à interpolation linéaire). Pour l'analyse numérique de la mise en forme, ils ont utilisé une approche quasi statique pour la modélisation par éléments finis avec deux modèles de comportement hyperélastique : Mooney-Rivlin et Ogden. Ensuite, plusieurs travaux ont été développés pour l'analyse, par différentes approches numériques (quasi-statique et dynamique non linéaire), du procédé de thermoformage. À ce titre, soulignons les travaux de Verron et ses coauteurs (Verron et al, 2001) qui ont utilisé une approche non linéaire par éléments finis pour le soufflage. Ils ont adopté la théorie des éléments de membranes et en supposant un matériau hyperélastique incompressible. Concernant les matériaux viscoélastiques en grandes transformations, en thermoformage et en soufflage des thermoplastiques, on peut citer les travaux de Verron et al (Verron, Marckmann, *et al.*, 2001) avec l'utilisation du modèle de CBT et une approche dynamique explicite par éléments finis; Chevaugéon et ses coauteurs avec une approche quasi statique (Chevaugéon et al., 2000); celui de Erchiqui et ses coauteurs sur l'utilisation de plusieurs modèles de comportements. À ce titre, pour le thermoformage d'une pièce en HDPE, soulignons les modèles constitutifs suivants : K-

BKZ (Erchiqui, 2005), Lodge (Erchiqui *et al.*, 2009), Christensen (Erchiqui *et al.*, 2011) ainsi qu'un modèle hyperviscoélastique (modèle de Christensen–Yang) dans le cas du matériau polyéthylène téréphtalate PET (Erchiqui *et al.*, 2007)

Pour l'identification des paramètres régissant les lois de comportement, une approche hybride est généralement utilisée et comporte, en général, trois volets: i) expérimentation, ii) modélisation et iii) optimisation.

Pour le volet expérimental, différentes techniques ont été développées, autant pour l'état liquide que semi-solide des thermoplastiques, pour caractériser les taux des déformations de ces matériaux en fonction de plusieurs paramètres tels : contraintes, pressions, forces, température, temps, etc. Selon la littérature, dans le cas des matériaux viscoélastiques, on rencontre une panoplie de travaux expérimentaux qu'on peut catégoriser en deux classes : les tests qui impliquent de petites déformations (faibles amplitudes) et ceux qui impliquent de grandes déformations. Concernant la première catégorie de tests, soulignons la popularité des essais de cisaillement oscillatoires linéaire. Cette technique a été utilisée autant pour les polymères thermoplastiques (Lamnawar *et al.*, 2008) que pour les composites plastique-bois. À titre d'exemple, soulignons les travaux (Erchiqui *et al.*, 2009; Laroche *et al.*, 1998) et (Godard *et al.*, 2009), sur la mesure expérimentale des propriétés rhéologiques (G' et G'') en fonction de la fréquence et de la concentration massique en sciures de bois dans la matrice HDPE. Dans le cas de polymères viscoélastiques, la liste des travaux est très large; toutefois, nous soulignons les travaux expérimentaux suivants : (Papanastasiou *et al.*, 1983) concernant les tests de recouvrements, les travaux (Treloar, 1944) concernant les tests de traction ou de compression uniaxiale. Parmi les essais qui impliquent de grandes déformations, soulignons les tests

d'extension equibi axiale de (Meissner *et al.*, 1981), les tests de soufflage libre des membranes polymériques (Erchiqui *et al.*, 2010), (Verron, *et al.*, 2001) et les tests d'extension et soufflage combinés (Alexander, 1971; Benjeddou *et al.*, 1993). À titre d'exemple, dans le cas de soufflage libre des membranes thermoplastiques circulaires, le principe de la technique expérimentale consiste à chauffer à une température fixe une feuille de plastique à l'intérieure d'un four. Une fois, la structure chaude devenue molle et facilement déformable, on injecte une pression d'air à un débit contrôlé à l'aide d'une valve et d'un robinet. Un système d'acquisition de données enregistre l'évolution de la pression à l'intérieur de la bulle au cours du temps tandis qu'un capteur infrarouge enregistre la hauteur de celle-ci (Erchiqui *et al.*, 2010). Les données expérimentales (hauteur, pression, température) sont ensuite utilisées pour le volet de la modélisation et l'identification.

En ce qui concerne le volet de modélisation du comportement mécanique des polymères, associé au problème d'identification des paramètres des matériaux, on rencontre souvent trois modèles de comportements : les modèles viscoélastiques (de type intégral), les modèles hyperviscoélastiques et les modèles hyperélastiques. Dans le cas viscoélastique, soulignons les travaux sur la caractérisation des modèles : K-BKZ (Benrabah *et al.*, 2013), Lodge ((Erchiqui *et al.*, 2008), Christensen (Erchiqui, 2008), modèle hyperviscoélastique (Ghobadnam *et al.*, 2015), ce dernier est une combinaison de deux modèles : le premier est viscoélastique représentée par la série Prony et le deuxième est hyperélastique type Ogden. Dans le cas des modèles hyperélastiques, soulignons les travaux sur le comportement de Mooney Rivlin (F. Erchiqui *et al.*, 2005; Verron, *et al.*, 2001). Le principe général des approches utilisées consiste à modéliser numériquement les tests expérimentaux à l'aide d'une loi constitutive appropriée; dont les paramètres seront estimés par un algorithme d'optimisation qui permet de réduire l'écart des

mesures expérimentales et des calculs numériques. À cet effet, les conditions de la modélisation utilisées pour la simulation numérique sont, en général, similaires à celles utilisées dans les tests expérimentaux. Parmi les approches utilisées pour la modélisation des essais expérimentaux on rencontre, en général, trois approches: analytiques (Erchiqui *et al.*, 2009), différences finies (Erchiqui *et al.*, 2010), et éléments finis (Bergström *et al.*, 1998). Dans le cas analytique sur les matériaux viscoélastiques (thermoplastiques et des biocomposites), on rencontre plusieurs travaux qui ont utilisé des modèles analytiques. À titre d'exemple, soulignons les modèles analytiques sur les paramètres G' et G'' pour la modélisation des propriétés rhéologiques des thermoplastiques (F. Erchiqui *et al.*, 2005; Laroche *et al.*, 2000) et des biocomposites bois-plastique: (Erchiqui *et al.*, 2009). Dans le cas de la méthode des différences finies, mentionnons l'approche à pas variable, utilisée dans les travaux de (Verron *et al.*, 2001) et (Erchiqui *et al.*, 2010) sur la modélisation du problème de soufflage libre d'une membrane en Acrylonitrile butadiène styrène (ABS). Finalement, dans le cas de la méthode des éléments finis, on rencontre plusieurs travaux (Onate *et al.*, 1996; Zienkiewicz *et al.*, 2005)

Quant au volet optimisation, en combinaison avec la modélisation et des données issues de l'expérimental, deux approches sont fréquemment utilisées pour l'identification des paramètres structuraux des membranes hyperélastiques et viscoélastiques (i) celles qui utilise des algorithmes des moindres carrés (Erchiqui *et al.*, 2005; Verron *et al.*, 1999) et (ii) celles qui utilise des algorithmes de type neuronal (F. Erchiqui *et al.*, 2005). À titre d'exemple, dans le cas de soufflage libre de membrane initialement plane et circulaire (Erchiqui *et al.*, 2005), les auteurs ont utilisé un algorithme de moindre carré pour l'identification des paramètres mécaniques. Le principe de l'approche qu'ils ont utilisée est le suivant : pour chaque valeur expérimentale de la hauteur h_e , de la pression mesurée P_e et de temps t , ils résolvent un système d'équations

différentielles qui décrivent l'équilibre d'une membrane soufflée. La résolution du système fournit la valeur de la pression calculée P_c compatible avec les déformations mesurées (h_e). Ensuite, il s'agit de construire point par point la courbe $P_c(h_e)$ et ainsi estimer l'écart entre celle-ci et la courbe expérimentale $P_e(h_e)$ par l'intermédiaire d'une fonction erreur au sens des moindres carrées en utilisant un algorithme de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963). Dans le cas, de l'approche qui utilise un algorithme des réseaux de neurones, le principe technique consiste à l'acquisition de l'information par le biais d'un algorithme afin de l'analyser pendant une phase dite d'apprentissage Aleksander (1990) (Aleksander *et al.*, 1990). Ces algorithmes dits algorithmes d'entraînement sont basés sur des règles d'apprentissage adaptées aux types de problèmes à traiter. Parmi les règles utilisées pour l'apprentissage, on trouve : des règles purement mathématiques (règle delta, moindre carrée, etc.) (Marquardt, 1963), des règles basées sur les principes de la mécanique statistique et sur des règles associées aux principes de transmission des signaux des neurones biologiques (Peretto, 1984)

Dans le cas de la modélisation de la mise en forme en plasturgie et particulièrement le thermoformage, on rencontre principalement la méthode des éléments finis; soit en quasi statique soit en dynamique explicite non linéaire et, généralement, avec des chargements en pression. Toutefois, nous remarquons que les problèmes quasi statiques sont largement utilisés; à titre d'exemple, dans le cas des matériaux hyperélastiques et viscoélastiques, on peut citer les références suivantes: (DeLorenzi, Nied, *et al.*, 1991; Laroche *et al.*, 1998, 2000; Souli *et al.*, 2011). Dans le cas des problèmes dynamiques, on peut citer les travaux suivants: (Erchiqui, 2005; F. Erchiqui *et al.*, 2005; Verron *et al.*, 1999). Toutefois, pour ces problèmes, les fortes non-linéarités mécaniques et géométriques impliquent des instabilités lors du soufflage et imposent un contrôle précis des chargements utilisés pour la simulation (Khayat *et al.*, 1994).

Dans le cas des problèmes dynamiques, ces problèmes imposent le contrôle du pas de temps. Ces instabilités, qu'on associe à la branche descendante de la courbe charge/déformation, traduisent physiquement les régions pour lesquelles la charge (pression) diminue, tandis que le gonflement augmente (Khayat et al., 1992). Pour contourner ce problème d'instabilité, certains auteurs considèrent un chargement en débit d'air à la place d'un chargement en pression; la pression est alors déduite d'une loi thermodynamique des gaz (Erchiqui, 2005).

Finalement, dans ce chapitre, on traite, d'une part, le problème d'identification du comportement viscoélastique des biocomposites élaborés et, d'autre part, une étude préliminaire sur la thermoformabilité de ces biocomposites en soufflage libre. Pour cela, dans le premier paragraphe, quelques notions essentielles de la mécanique des milieux continus et différents formalismes algébriques nécessaires à la modélisation numérique en grandes déformations seront considérées. Ensuite, nous analyserons l'effet d'un débit d'air, en soufflage libre, sur les déformations et les contraintes induites dans les membranes biocomposites. Pour la modélisation du comportement des biocomposites, nous considérons le modèle viscoélastique intégral de Lodge.

5.2 RAPPEL DES NOTIONS ESSENTIELLES DE LA MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS

5.2.1 CINÉMATIQUE DES MILIEUX CONTINUS

Dans cette partie, nous introduisons une étude sommaire et descriptive de la cinématique des milieux continus nécessaires à la description des matériaux en grandes transformations. Ceci nous permettra d'établir les équations caractéristiques des propriétés du milieu et leur évolution dans le temps telles que le déplacement, la vitesse, et l'accélération. Toutefois, il est important de

distinguer la configuration initiale ou de référence non déformée et la configuration actuelle déformée. Contrairement aux matériaux élastiques, les polymères viscoélastiques et les élastomères hyperélastiques, subissent de grandes transformations, ceci nous mène à considérer différentes mesures de déformation dans chacune de deux configurations (initiale et actuelle).

Considérons un corps déformable occupant un domaine Ω et évoluant dans un repère $(\mathbf{o}, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$. L'ensemble des particules P constituant le milieu déformable occupe, à chaque instant t , un ensemble de positions dans l'espace représentant la configuration du système. La configuration initiale, à l'instant t_0 , est définie par la configuration dite 'initiale' B_0 et, à l'instant t , par la configuration déformée définie par B_t (voir figure ci-dessous).

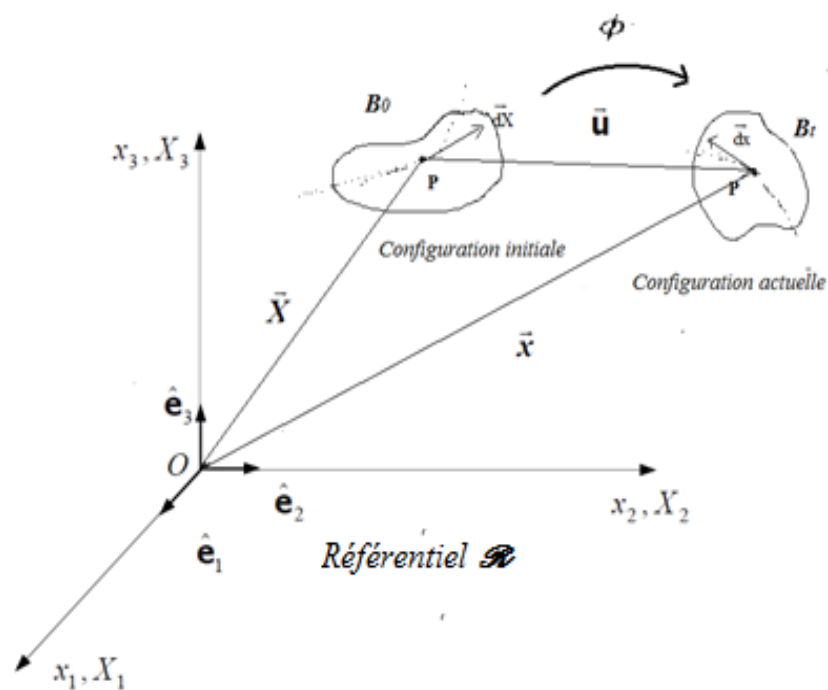


FIGURE 5 1: CONFIGURATION INITIALE ET DÉFORMÉE

Dans une description lagrangienne, le mouvement de la particule P dans le milieu, supposé continu, peut être décrit par rapport à une configuration de référence $\mathbf{B}_0$, par la fonction vectorielle ϕ (voir Figure 5.1).

$$\mathbf{x} = \phi(\mathbf{X}, t) \quad (\text{V.1})$$

La fonction ϕ donne la position $\mathbf{x}$ à l'instant t de la particule P qui occupait la position $\mathbf{X}$ à l'instant t_0 . Il est utile des fois d'introduire le vecteur déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{X}, t)$, l'équation V.1 peut être écrite alors de la forme suivante :

$$\mathbf{x} = \phi(\mathbf{X}, t) = \mathbf{X} + \mathbf{u}(\mathbf{X}, t) \quad (\text{V.2})$$

La fonction ϕ définit le mouvement global du corps solide. Pour l'écriture des transformations géométriques au voisinage d'une particule P entre une configuration de référence $\mathbf{B}_0$ et la configuration actuelle $\mathbf{B}_t$; on introduit le tenseur gradient de déformation $\mathbf{F}$ défini par :

$$F_{ij} = \frac{\partial \phi_i(\mathbf{X}, t)}{\partial X_j} = \frac{\partial x_i}{\partial X_j} = \delta_{ij} + \frac{\partial u_i}{\partial X_j} \quad (\text{V.3})$$

Le transformé dans la configuration actuelle d'un vecteur $\overrightarrow{d\mathbf{X}}$ de la configuration initiale (Figure 5.1), s'obtient par la relation suivante, en notation vectorielle et indicielle :

$$\overrightarrow{d\mathbf{x}} = \mathbf{F} \overrightarrow{d\mathbf{X}} \quad \longleftrightarrow \quad dx_i = F_{ij} dX_j \quad (\text{V.4})$$

Les variations de volume dv (respectivement de surface ds) entre les différentes configurations sont caractérisées par $dv = \mathbf{J}(\mathbf{F}) dV$ (respectivement $ds = \mathbf{J}(\mathbf{F}) \mathbf{F}^{-1} dS$) (le terme $\mathbf{J}$ représente le Jacobien de la transformation et égale à $\det(\mathbf{F})$).

MESURE DES DÉFORMATIONS

Afin de mesurer la déformation au point P, on estime la variation du produit scalaire de deux vecteurs issus de P. Pour cela, considérons les deux vecteurs élémentaires $d\mathbf{X}$ et $\delta\mathbf{X}$ définis dans l'espace de la configuration initiale. Après déformation, ces deux vecteurs deviennent $d\mathbf{x}$ et $\delta\mathbf{x}$ dans l'espace de la configuration actuelle. En introduisant les définitions (V.2) et (V.4), nous déduisons pour le produit scalaire de $d\mathbf{x}$ et $\delta\mathbf{x}$, au voisinage du point P, la relation suivante :

$$d\mathbf{x} \cdot \delta\mathbf{x} = d\mathbf{X} \mathbf{F}^T \mathbf{F} \delta\mathbf{X} = d\mathbf{X} \mathbf{C} \delta\mathbf{X} \quad (\text{V.5})$$

Le tenseur $\mathbf{C}$ est symétrique $\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \mathbf{F} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T = \mathbf{C}$ et défini positif. Il caractérise les dilatations des vecteurs positions autour du point P. Il est toujours utile d'introduire les trois invariants du tenseur des déformations de Green-Lagrange $\mathbf{C}$ pour l'étude du comportement isotrope des matériaux.

$$I1 = \text{tr}(\mathbf{C})$$

$$I2 = [(\text{tr}(\mathbf{C}))^2 - \text{tr}(\mathbf{C}^2)]$$

$$I3 = \det(\mathbf{C})$$

Pour caractériser les allongements, on mesure la différence entre les scalaires $d\mathbf{x} \cdot \delta\mathbf{x}$ et $d\mathbf{X} \cdot \delta\mathbf{X}$:

$$d\mathbf{x} \cdot \delta\mathbf{x} - d\mathbf{X} \cdot \delta\mathbf{X} = 2d\mathbf{X} \mathbf{E} \cdot \delta\mathbf{X} \quad (\text{V.6})$$

Le tenseur $\mathbf{E} = 1/2(\mathbf{C} - \mathbf{I})$, symétrique, représente le tenseur des déformations de Green Lagrange. Il a les mêmes directions principales que le tenseur $\mathbf{C}$ (Dubigeon, 1986). Ces deux

tenseurs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{C}$ sont de type lagrangiens, ils opèrent sur des quantités définies sur la configuration initiale. D'une manière analogue à celle utilisée dans la configuration actuelle (V.5), nous pouvons écrire pour la configuration de référence :

$$d\mathbf{X} \cdot \delta\mathbf{X} = d\mathbf{x} \cdot \mathbf{F}^{-1T} \mathbf{F}^{-1} \delta\mathbf{x} = d\mathbf{x} \cdot \mathbf{B}^{-1} \delta\mathbf{x} \quad (\text{V.7})$$

Le tenseur $\mathbf{B} = \mathbf{F}\mathbf{F}^T$, est symétrique et représente le tenseur de Cauchy-Green gauche. Le tenseur eulérien équivalent à $\mathbf{E}$ est défini par la relation suivante

$$d\mathbf{x} \cdot \delta\mathbf{x} - d\mathbf{X} \cdot \delta\mathbf{X} = 2d\mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \delta\mathbf{x} \quad (\text{V.8})$$

Le tenseur $\mathbf{A}$ est le tenseur d'Almansi. Il exprime les mêmes variations géométriques que le tenseur $\mathbf{E}$:

HYPOTHÈSE DES PETITES PERTURBATIONS

Dans le cas des petites déformations, nous supposons que le déplacement ($\mathbf{u}$) subit pour chaque particule du milieu continu est petit. Ce qui entraîne que $\mathbf{Grad} \mathbf{u}$ est également petit, et les termes du second ordre dans le gradient des déplacements seront négligeables. Dans cette condition, on peut donc confondre la configuration initiale B_0 et B_t .

Le tenseur de déformation Green-Lagrange $\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{I})$, après remplacement de $\mathbf{C}$ par $\mathbf{F}^T\mathbf{F}$ et utilisation de l'équation V.3, se réduit alors à la partie linéaire selon l'équation suivante :

$$\epsilon = \frac{1}{2}(\mathbf{Grad} \vec{u}^T + \mathbf{Grad} \vec{u}) \quad (\text{V.9})$$

Soit en écriture indicielle

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial X_j} + \frac{\partial u_j}{\partial X_i} \right)$$

ϵ_{ij} représente le tenseur des déformations associé aux petites déformations.

VITESSE DE DÉFORMATION

Pour caractériser les vitesses, on introduit le vecteur $\vec{v} = \frac{d\vec{x}}{dt}$, la dérivée par rapport au temps du vecteur position $\vec{x} = \boldsymbol{\phi}(\mathbf{X}, t)$. La vitesse de la particule P qui occupe la position $\mathbf{X}$ dans la configuration de référence $\mathbf{B}_0$ s'écrit de la façon suivante :

$$\mathbf{v}(\mathbf{X}, t) = \dot{\mathbf{x}} = \frac{\partial \boldsymbol{\phi}(\mathbf{X}, t)}{\partial t} \quad (\text{V.10})$$

En utilisant l'équation (V.4), la vitesse peut être écrite de la façon suivante :

$$\mathbf{v}(\mathbf{X}, t) = \dot{\mathbf{F}} d\mathbf{X} \quad (\text{V.11})$$

Le tenseur eulérien correspondant à $(\dot{\mathbf{F}})$ défini sur la configuration $\mathbf{B}_t$ est obtenu en remplaçant $d\mathbf{X}$ par son expression (V.4) et (V.11) :

$$d\dot{\mathbf{x}} = \dot{\mathbf{F}} \mathbf{F}^{-1} d\mathbf{x} = \mathbf{L} \cdot d\mathbf{x} \quad (\text{V.12})$$

Le tenseur non symétrique $\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}} \mathbf{F}^{-1} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial X} \cdot \frac{\partial X}{\partial x} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x}$ est appelé le tenseur gradient des vitesses de déformations. Il se décompose en deux parties $\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{W}$ (Sidoroff, 1982)) : i) une partie symétrique $\mathbf{D} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} + \mathbf{L}^T)$ liée à la vitesse de déformation de la matière et ii) une partie non symétrique $\mathbf{W} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} - \mathbf{L}^T)$ liée à la vitesse de rotation de la matière. En remplaçant $\mathbf{L}$ par son expression $\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}} \mathbf{F}^{-1}$ et $\mathbf{F}$ par $\mathbf{R}\mathbf{U}$ et en utilisant l'orthogonalité de $\mathbf{R}$ on obtient :

$$\mathbf{D} = \mathbf{R}[\dot{\mathbf{U}}\mathbf{U}^{-1}]^{sym} \mathbf{R}^T \quad (\text{V.13})$$

$$\mathbf{W} = \dot{\mathbf{R}}\mathbf{R}^T + \mathbf{R}[\dot{\mathbf{U}}\mathbf{U}^{-1}]^{nonsym} \mathbf{R}^T \quad (\text{V.14})$$

DESCRIPTIONS DES EFFORTS INTÉRIEURS-CONTRAINTES

Généralement, les atomes ou les molécules d'un corps solide soumis à des forces extérieures, changent de position afin d'atteindre l'équilibre. La résistance à ce mouvement est décrite par les efforts internes développés dans le milieu. Ces derniers dépendent des lois décrivant le comportement physique du solide qui s'écrivent généralement en fonction d'une réponse matérielle $\mathcal{F}$:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \mathcal{F}_{\tau < t}\{\mathbf{F}(\tau)\} \quad (\text{V.15})$$

Il faut noter que la loi de comportement doit permettre de relier le tenseur des contraintes à l'instant t au tenseur des déformations en tout point du solide, quel que soit l'instant τ considéré.

Il est possible alors de décrire ces contraintes dans une configuration de référence ou sur une configuration actuelle. Ainsi, dépendamment du choix de la configuration de la mesure de l'effort, on pourra avoir une description eulérienne, mixte, ou lagrangienne des contraintes. Si on choisit le tenseur des contraintes réelles $\boldsymbol{\sigma}(t)$ (ou tenseur de Cauchy) dans la configuration actuelle, on aura pour l'effort surfacique $\vec{t}$ la relation suivante :

$$\vec{t} = \boldsymbol{\sigma}\vec{n} \quad (\text{V.16})$$

le vecteur $\vec{t}$ est relié à la force élémentaire $\overrightarrow{d\mathbf{f}}$, qui agisse sur un élément de surface ds de normale extérieure $\vec{n}$ dans la configuration actuelle, par la relation suivante :

$$\overrightarrow{df} = \vec{t} ds = \boldsymbol{\sigma} \vec{n} ds \quad (\text{V.17})$$

Soulignons que le tenseur $\boldsymbol{\sigma}$ est symétrique $\boldsymbol{\sigma} \equiv \boldsymbol{\sigma}^{sym}$ et $\boldsymbol{\sigma} \equiv \boldsymbol{\sigma}^T$. De même, il est utile de lier la force élémentaire $\overrightarrow{df}$ de la configuration actuelle à l'élément de surface dS de la configuration initiale, par la relation

$$\overrightarrow{df} = \vec{T} dS \quad (\text{V.18})$$

Il s'agit alors d'une description mixte. Le vecteur $\vec{T}$ représente le vecteur de contrainte de Piola Kirchhoff **1**. Ce dernier permet de mesurer la force $\overrightarrow{df}$ dans la configuration actuelle par unité de surface définie dans la configuration référence. Le tenseur de contrainte qui lui est associé est le tenseur de Piola Kirchhoff **P** défini comme suit :

$$\overrightarrow{df} = \vec{T} dS = P \vec{N} dS \quad (\text{V.19})$$

$\vec{N}$ est le vecteur unitaire extérieur associé à la surface dS dans la configuration de référence. Soulignons que le tenseur **P**, n'est pas symétrique ce qui complique l'approche des équations de mouvement. Ce dernier agit comme un tenseur mixte défini en fonction de la configuration initiale et de la configuration actuelle. Le tenseur **P** est relié au tenseur des contraintes de Cauchy par la relation suivante :

$$J \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{P} \mathbf{F}^T \quad (\text{V.20})$$

J représente le Jacobien de la fonction **F**. toutefois, il est possible de transposer les forces $\overrightarrow{df}$ qui agissent dans la configuration actuelle déformée vers la configuration de référence non déformée suivant la relation suivante :

$$\overrightarrow{df_0} = \mathbf{F}^{-1} \overrightarrow{df} \quad (\text{V.21})$$

Il s'agit d'une force fictive $\overrightarrow{df_0}$ agissant sur un élément de surface élémentaire de la configuration initiale. En remplaçant $\overrightarrow{df}$ par son expression selon équation (V.19), $\overrightarrow{df_0}$ peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\overrightarrow{df_0} = \mathbf{F}^{-1} P \vec{N} dS \quad (\text{V.22})$$

Le tenseur associé est le second tenseur de Piola Kirchhoff $\mathbf{S}$, défini de la façon suivante

$$\mathbf{S} = \mathbf{F}^{-1} \mathbf{P} \quad (\text{V.23})$$

Le tenseur $\mathbf{S}$ est symétrique et purement lagrangien, il n'a aucune signification physique (Segev, 1986). Il est relié au tenseur contrainte Cauchy de la manière suivante :

$$J\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{F} \mathbf{S} \mathbf{F}^T \quad (\text{V.24})$$

ÉQUATIONS DE MOUVEMENT

Pour établir l'équation de mouvement, considérons un milieu déformable Ω qui possède un volume V_0 et une surface S_0 dans la configuration initiale non déformée $\mathbf{B}_0$. Ce dernier subit la transformation $\mathbf{F}(\tau)$ et génère un volume V délimité par une surface S dans la configuration actuelle $\mathbf{B}_t$. Notons S_{0u} et S_u les parties de la frontière où les déplacements u sont imposés, respectivement dans la configuration initiale et actuelle. De même S_{0T} et S_T sont les parties de la frontière où les tensions T sont appliquées respectivement dans la configuration initiale et actuelle. Aussi, notons par $\mathbf{f}_0$ et $\mathbf{f}$ les forces de volume dans deux configurations; ces notations sont montrées sur la figure suivante :

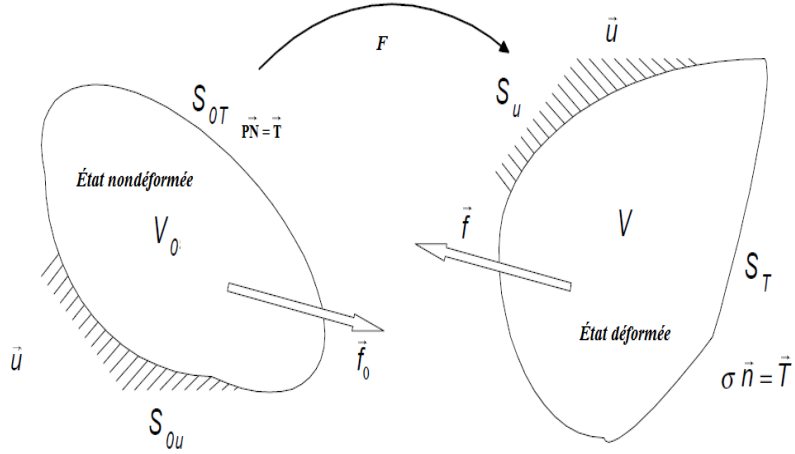


FIGURE 5 2: NOTATIONS DES EFFORTS DANS DIFFÉRENTES CONFIGURATIONS

Les équations locales du mouvement s'écrivent dans ces deux configurations sous les formes suivantes :

Configuration eulérienne

Dans la configuration actuelle déformée, le bilan de la quantité de mouvement s'écrit :

$$\begin{cases} \overrightarrow{\text{div}}_{\vec{x}} \boldsymbol{\sigma} + \rho \vec{f} = \rho \ddot{\vec{u}}(\vec{x}, \tau) \text{ dans } V \\ \vec{u} = \vec{\bar{u}} \text{ sur } s_u \\ \boldsymbol{\sigma} \vec{n} = \vec{\bar{t}} \text{ sur } s_t \\ \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^T \end{cases}$$

Configuration lagrangienne

Les équations de quantités de mouvement s'écrivent dans la configuration lagrangienne de la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \overrightarrow{\text{div}}_{\vec{X}} \mathbf{P} + \rho_0 \vec{f}_0 = \rho_0 \ddot{\vec{u}}(\vec{X}, \tau) \text{ dans } V_0 \\ \vec{u} = \vec{\bar{u}} \text{ sur } S_u \\ \mathbf{P}\vec{N} = \vec{\bar{T}} \text{ sur } S_T \\ \mathbf{P}\mathbf{F}^T = \mathbf{F}\mathbf{P}^T \end{array} \right.$$

Les lois de comportement écrites en fonction de $\mathbf{F}$ doivent être invariantes dans tout changement de référentiel et pour toute rotation par rapport à la configuration de référence. Cela traduit le fait que les propriétés du matériau sont identiques dans toutes les directions.

Les paragraphes qui suivent concernent, d'une part le volet sur la caractérisation du comportement viscoélastique des composites HDPE-sciures de bois et, d'autre part, la modélisation, de type lagrangienne, du comportement des bio-composites en grandes déformations. Pour ce faire, nous considérons le modèle viscoélastique intégral de Lodge, pour représenter le comportement incompressible à l'état semi-solide des matériaux thermoplastiques (Lodge, 1964)

5.3 CARACTÉRISATION DU COMPORTEMENT DES COMPOSITES HDPE-BOIS.

Dans ce travail nous supposons que le composite HDPE-bois est isotrope et homogène. Généralement, pour traiter les matériaux thermoplastiques isotropes, plusieurs modèles de comportement sont disponibles dans la littérature. Toutefois, pour ce travail nous ne considérons que le modèle viscoélastique intégral de Lodge (Erchiqui et al, 2005). Pour ce type de modèle, on considère toute l'histoire de la déformation qu'a subi le matériau thermoplastique dans le passé afin de déterminer le champ des contraintes au temps présent. Le modèle de Lodge est souvent utilisé pour décrire le comportement incompressible à l'état fluide des polymères thermoplastiques (Erchiqui *et al.*, 2010; Verron, Marckmann, *et al.*, 2001). Toutefois, Erchiqui l'a utilisé pour décrire les thermoplastiques à l'état semi-solide (Erchiqui *et al.*, 2009). Dans ce

modèle, le tenseur des contraintes σ à l'instant $\mathbf{t}$, est relié à l'historique du tenseur gradient des déformations $\mathbf{B}(\tau, \mathbf{t})$ par :

$$\sigma(t) = -P(t)\mathbf{I} + \int_0^t \sum_k \frac{g_k}{\tau_k} e^{-\left(\frac{t-\tau}{\tau_k}\right)} \frac{\partial \mathbf{B}(\tau, t)}{\partial \tau} d\tau \quad (\text{V.28})$$

Le tenseur *Finger* $\mathbf{B}$ est lié au tenseur des déformations droites de *Cauchy* $\mathbf{C}$ par la relation suivante:

$$\mathbf{B} = \mathbf{C}^{-1} = (\mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1} \quad (\text{V.29})$$

$\mathbf{F}$ représente la fonction de transformation, P est la pression hydrostatique et g_k et τ_k représentent respectivement module de rigidité et temps de relaxation.

5.4 IDENTIFICATION DES CONSTANTES VISCOÉLASTIQUES LINÉAIRES

Dans la littérature, on rencontre plusieurs travaux qui traitent le problème d'identification viscoélastique des thermoplastiques (Erchiqui *et al.*, 2009; Laroche *et al.*, 1998; Papanastasiou *et al.*, 1983; Verron, Marckmann, *et al.*, 2001). Dans le cas du modèle de Lodge, il existe plusieurs approches, qui combinent des données expérimentales et numériques, pour déterminer les constantes rhéologiques. Dans ce travail, nous considérons des tests de cisaillement oscillatoires à faible amplitude pour déterminer les paramètres de Lodge en fonction de la température et de la concentration massique en sciures du bois. Pour cela, les modules dynamiques de conservation et les modules dynamiques de perte de six composites de polyéthylène renforcés de six teneurs en particules de bois (0...60%) ont été mesurés (voir Figure 5. 3 et V. 4). Pour l'identification du spectre de relaxation (g_k et λ_k pour les six composites) associé au modèle de Lodge, nous

utiliserons la méthode de moindre carrée qui minimise la fonction objectif, F définie de la façon suivante :

$$F = \sum_{i=1}^N \left[\frac{G'_{i,\text{exp.}} - G'_{i,\text{fit}}}{G'_{i,\text{exp.}}} \right]^2 + \left[\frac{G''_{i,\text{exp.}} - G''_{i,\text{fit}}}{G''_{i,\text{exp.}}} \right]^2 \quad (\text{V.30})$$

où N est le nombre de points de données expérimentales, les paramètres $G'_{i,\text{exp}}$ et $G''_{i,\text{exp}}$ représentent les modules dynamiques mesurés dans les tests expérimentaux, $G'_{i,\text{fit}}$ et $G''_{i,\text{fit}}$ représentent les valeurs théoriques données par l'équation suivante :

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{g_i \tau_i^2 \omega^2}{1 + \tau_i^2 \omega^2} \quad \text{et} \quad G''(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{g_i \tau_i}{1 + \tau_i^2 \omega^2} \quad (\text{V.31})$$

ω représente la fréquence des oscillations, g_k la constante de rigidité et λ_k le temps de relaxation.

Ainsi, après ajustement et minimisation de l'erreur associée à la fonction objectif F, entre les valeurs expérimentales et numériques, il est donc possible de décrire le comportement viscoélastique de Lodge des composites à l'aide des valeurs numériques obtenues pour les constantes de rigidité g_k et de temps de relaxation. τ_k . Ces paramètres sont donnés dans le tableau ci-dessous.

On note que, à faible fréquence les modules de rigidité g_k sont élevés et à haute fréquence ses modules sont plus bas.

**TABLEAU 11: SPECTRE MÉCANIQUE (MODULES DE RIGIDITÉ g_k ET TEMPS DE RELAXATION τ_k)
DES COMPOSITES À T=170°C**

% renforts bois	0	20	30	40	50	60
τ_k (sec)	g_k (MPa)					
0,001	0,181	0,3314	0,4649	0,6811	1,1246	1,1286
0,01	0,0635	0,1219	0,1769	0,2605	0,4343	0,4987
0,1	0,0298	0,0655	0,1083	0,1696	0,2596	0,4685
1	0,011	0,0302	0,0566	0,1029	0,1249	0,3276
10	0,0033	0,015	0,0344	0,061	0,1166	0,3178
100	0,0031	0,0109	0,0278	0,0486	0,1011	0,3022

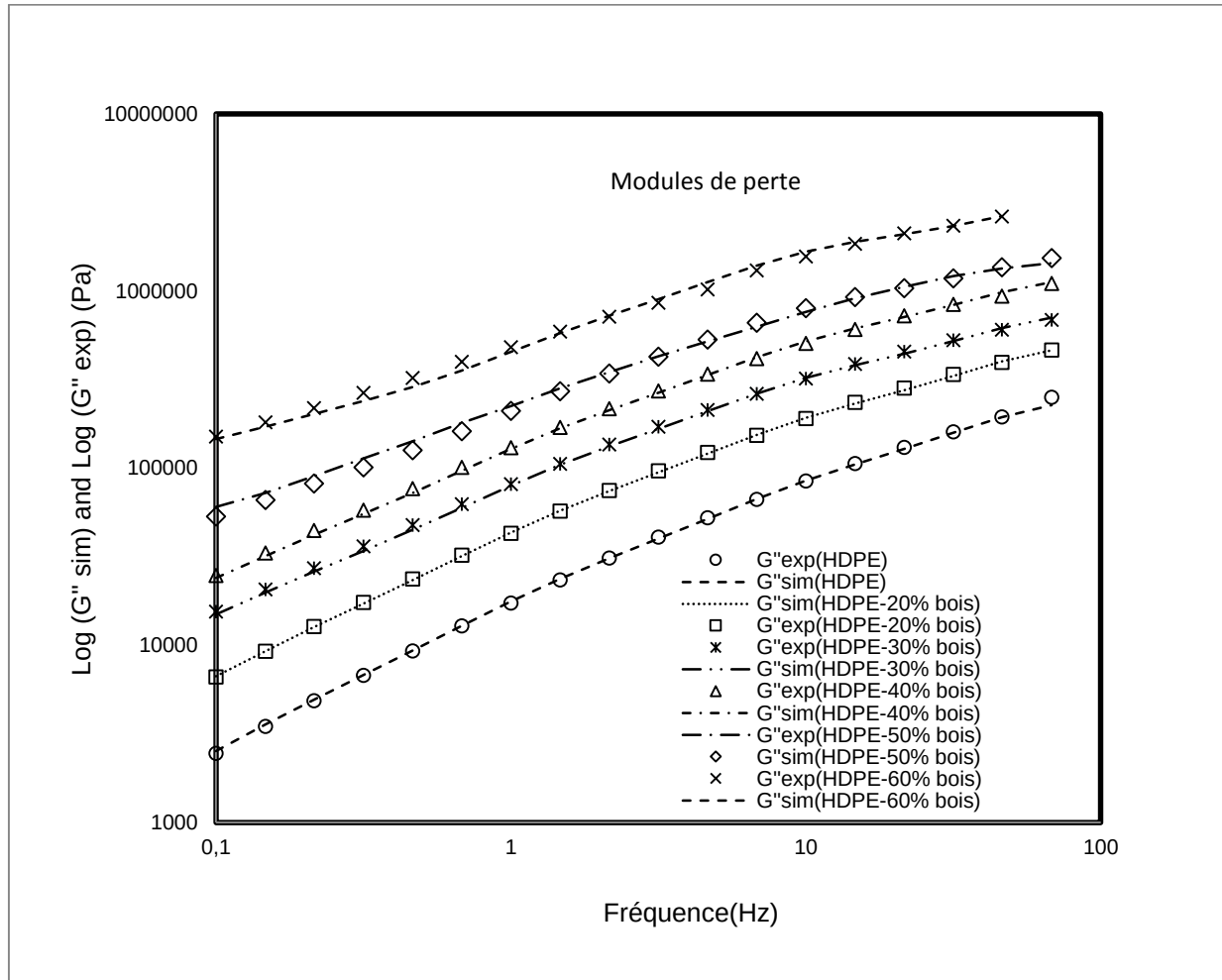


**FIGURE 5 3: LES DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET NUMÉRIQUES DES MODULES
RHÉOLOGIQUES (G'') DES COMPOSITES PLASTIQUES-BOIS.**

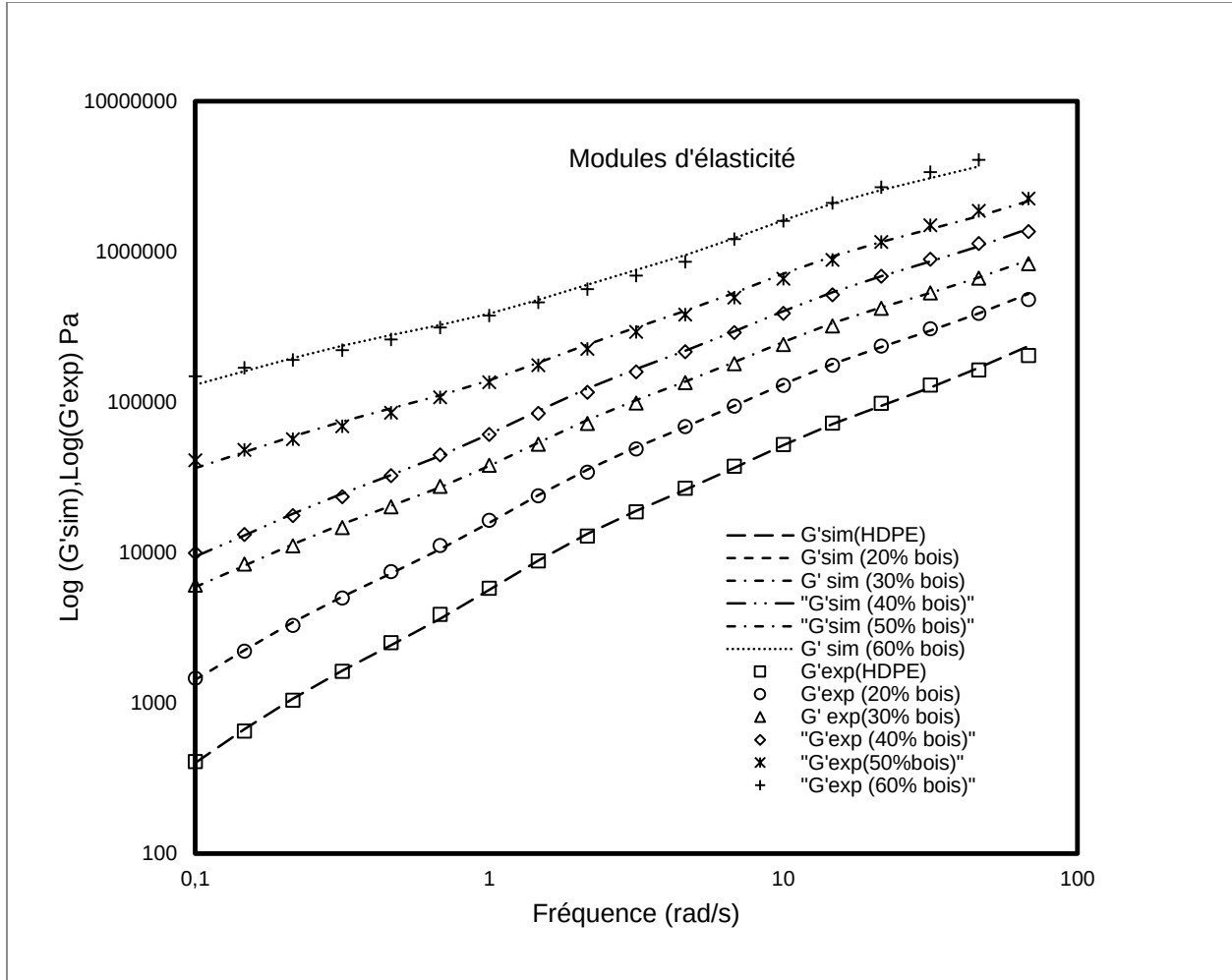


FIGURE 5 4: LES DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET NUMÉRIQUES DES MODULES RHÉOLOGIQUES (G') DES COMPOSITES PLASTIQUES-BOIS.

La fonction relaxation (mémoire) du modèle viscoélastique peut être facilement étendue pour inclure les changements de température que le matériau peut subir dans l'étape de chauffage en thermoformage. Pour cela, on peut décrire la dépendance en température de la mémoire viscoélastique linéaire de Lodge par l'utilisation du facteur d'ajustement $a_T(T)$ et la variation de la masse volumique avec la température $\rho(T)$. En conséquence, le temps de relaxation τ_k et les modules de rigidité g_k sont exprimés en terme de température par les relations suivantes (Williams *et al.*, 1955) :

$$\tau_k(T) = a_T(T) \tau_k^0 \quad (\text{V.32})$$

et

$$g_k(T) = a_T(T) g_k^0 \frac{\rho(T)}{\rho_0} \frac{T}{T_0} \quad (\text{V.33})$$

'0 ' représente un état de référence, T est la température absolue, ρ est la masse volumique et a_T est le facteur de glissement. Les paramètres rhéologiques, y compris le temps de relaxation et le module de rigidité à différentes températures et à différents taux de charge de bois, pourraient être déterminés par un simple ajustement en fonction du facteur a_T.

La dépendance du facteur d'ajustement a_T(T) peut-être modélisé par le modèle mathématique WLF (Ferry et al 1980) selon l'équation suivante :

$$\ln[a_T(T)] = -\frac{c_1(T-T_0)}{c_2+T-T_0} \quad (\text{V.34})$$

Cette équation décrit la variation du facteur d'ajustement a_T(T) au-dessus de la température vitreuse T_g d'un polymère linéaire, elle est valable dans l'intervalle de température T_g < T < T_g+100K. Les valeurs C₁ et C₂ peuvent être déterminées par un ajustement régressif linéaire de la courbe (T-T₀)/log (a_T) versus (T-T₀). Toutefois, il est opportun de souligner que les paramètres C₁ et C₂ dépendent du matériau et de la température de référence T₀, et que leur produit C₁*C₂ est une caractéristique du matériau indépendante de la température ((Honerkamp et al., 1993a, 1993b)

5.4.1 FORMULATION PAR LA MÉTHODE DES ÉLÉMENTS FINIS

Pour l'étude numérique de la thermoformabilité des bio-composites élaborés, nous considérons le soufflage libre de ces matériaux, sous l'action d'un débit d'air. Pour cela, nous utiliserons le code informatique «ThermoForm» (Erchiqui, 2008), basé sur la méthode des éléments finis en dynamique explicite non linéaire, avec discrétisation à la fois de l'espace et du

temps. Ce code a été développé dans le but d'étudier les contraintes et les déformations résultantes dans les problèmes de mise en forme par thermoformage et de moulage par étirement-soufflage. À cet effet, le principe de travail virtuel des forces internes, des forces d'inertie et des forces externes de chaque élément de la membrane, est exprimé sur la configuration non déformée. Les hypothèses des contraintes planes ainsi que les conditions d'incompressibilité du matériau ont été considérées. Après sommation de la contribution de tous les éléments, le problème de thermoformage est réduit ensuite à un système discret de l'équation suivante :

$$M. \ddot{U} = F_{ext} - F_{int} \quad (V.35)$$

Le premier terme à gauche de l'équation correspond aux forces d'inertie globales alors que, F_{ext} et F_{int} représentent respectivement les vecteurs des forces externes et des forces internes globales appliquées aux nœuds de la membrane thermoplastique. Les forces externes représentent les forces de pression appliquées à la surface de la membrane, alors que les forces internes seront calculées en utilisant l'équation constitutive de Lodge (voir équation V.28).

Les équations algébriques résultantes de la discrétisation par éléments finis sont résolues à l'aide d'une procédure incrémentale à partir d'une configuration d'équilibre connue (état initial non déformé). Pour ce faire, on applique un incrément de charge, ensuite on détermine les déplacements qui en résultent. Étant donné que la géométrie de la membrane change au cours de chacune de ces étapes, la matrice de rigidité et les vecteurs charges sont recalculés au cours de chaque itération en utilisant la nouvelle géométrie.

Comme application, nous avons considéré une membrane circulaire de rayon 7,5 cm composée de polyéthylène de haute densité renforcée de particules de bois, soumis à une charge

en débit d'air. La Figure 5.5 illustre la fonction débit d'air utilisé pour la simulation (moles d'air introduit lors du soufflage des membranes composites) au cours de temps. L'épaisseur initiale de la feuille dans la configuration non déformée, h_0 , est de 1,47 mm; La température du matériau est considérée constante et égale à 170°C. Le temps de soufflage est fixé à 1,0 s. La feuille est discrétisée en éléments triangulaires (1422 nœuds et 2784 éléments) dont les bords étant fixés. Nous avons réalisé des analyses numériques pour des composites HDPE-sciures de bois avec les teneurs en bois suivants : (0, 20, 30, 40, 50 et 60%). Pour se faire, nous avons utilisé les paramètres rhéologiques listés dans le Tableau 11.

Les courbes des Figures 5.6 et 5.7 illustrent respectivement l'évolution de la pression et le volume interne de la membrane au cours de soufflage. Nous constatons que la variation de la pression interne au cours de la phase de soufflage de la membrane thermoplastique dépend considérablement de la proportion de particules de bois présente dans le composite. Le soufflage de ces membranes formés avec des proportions élevées en particules de bois (50% et 60%) est difficile et nécessite des pressions très élevées lorsqu'il est comparé à celui des membranes à HDPE seulement ou avec des faibles charges en sciures de bois. Ceci est attribué essentiellement à la grande rigidité de ces matériaux. Comparativement à la matrice vierge, le volume généré par la membrane composite pendant le cycle de soufflage (1 seconde) est de **92%** dans le cas du composite avec 40% de charge en sciures de bois et de seulement 76% dans le cas de 60% (voir Figure 5. 7). De plus, la pression de soufflage maximale atteinte dans le cas du polymère vierge est de 2500 Pa, alors qu'il atteint respectivement 20000 Pa et 45000 Pa pour les composites formés avec des proportions de 50% et de 60% de particules de bois (voir Figure 5. 6). Ainsi, le comportement des composites avec un renforcement de plus de 60% en particules de bois rend le composite plus élastique que visqueux. Dans ce cas les procédés de mise en forme par moulage-

soufflage et thermoformage seront plus limités à la mise en forme des produits qui ont des formes géométriques simples et moins creuses.

Dans cette section, nous introduisons la notion des contraintes de Von-mises comme critère de rupture plastique des membranes composites. Le calcul de ces contraintes découle essentiellement des considérations énergétiques (énergie de déformation dans le matériau). Dans le cas de soufflage libre, l'effet de rétrécissement localisé (*localized thinning effect*) de la membrane déformée est généralement accompagné d'une augmentation des contraintes de Cauchy ou des contraintes réelles. La distribution finale de ces derniers paramètres (contraintes et taux d'amincissement), avec différentes proportions en particules de bois, sur le demi-plan de symétrie XZ dans la membrane est montrée dans les Figures 5.8, 5.9 et 5.10. Ces valeurs sont identiques dans le demi-plan YZ (à cause de la symétrie circulaire). Par conséquent, en raison de la grande déformation induite par le soufflage, la rupture des matériaux est susceptible de se produire dans la zone centrale de la membrane (voir Figures 5.8 et 5.9).

Figure 5. 10 permet de comparer la distribution géométrique des étirements principaux et des contraintes de Von Mises dans le cas du polymère HDPE seule et de composite formé de 60 % de bois. Nous soulignons que dans le cas des composites HDPE-60% bois les contraintes résiduelles sont très importantes. Ce résultat est attribué essentiellement à la grande résistance mécanique de ces matériaux composites. Ce qui explique le taux d'étirement supérieur dans ce cas. Par conséquent, ce type de composite n'est pas bien adapté pour former des pièces creuses ayant des épaisseurs minces avec les procédés de thermoformage et de moulage par soufflage.

Cet exemple d'application simple montre l'avantage de l'utilisation de la méthode des éléments finis, basée sur une approche lagrangienne totale, pour simuler, par un modèle de

comportement viscoélastique de Lodge, la thermoformabilité en forme d'une feuille thermo-composite incompressible et isotrope. En générale, les résultats de l'étude numérique indiquent que, la formabilité des composites dépend de pourcentage en particules de bois dans le polymère.

En fait, le volume et la pression interne de la membrane thermoplastique, au cours de soufflage, sont fonction de la proportion de particules de bois dans le composite. L'addition des particules de bois rend le matériau rigide et peu ductile, ce qui rend le soufflage des membranes difficile en thermoformage. Dans le cas de soufflage, les composites ayant une teneur supérieure à 50% de bois nécessitent des pressions très élevés (8 fois supérieur à celle de HDPE vierge dans le cas du composite avec 50% et 18 fois dans le cas 60%). Dans ce cas, le comportement des composites peut être considéré plus élastique que viscoélastique. Pour ces matériaux, dans le cas de thermoformage, les déformations et les étirements induits dans les membranes composites par le soufflage nécessitent des pressions élevées pour la mise en forme. En résumé, ce type de composite est mieux approprié pour des applications en thermoformage de produits avec des géométries simples, non creuses et ne comportant pas des détails géométriques.

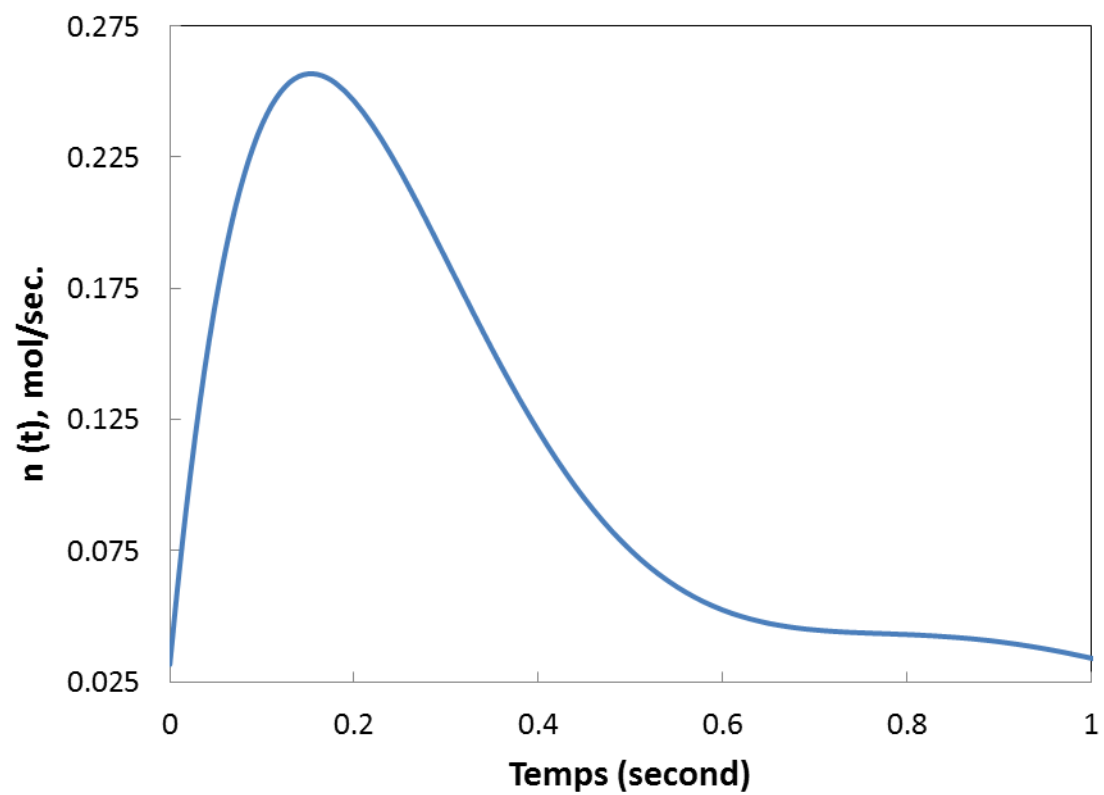


FIGURE 5 5: VARIATION DE DÉBIT D'AIR EN FONCTION DU TEMPS SECONDES

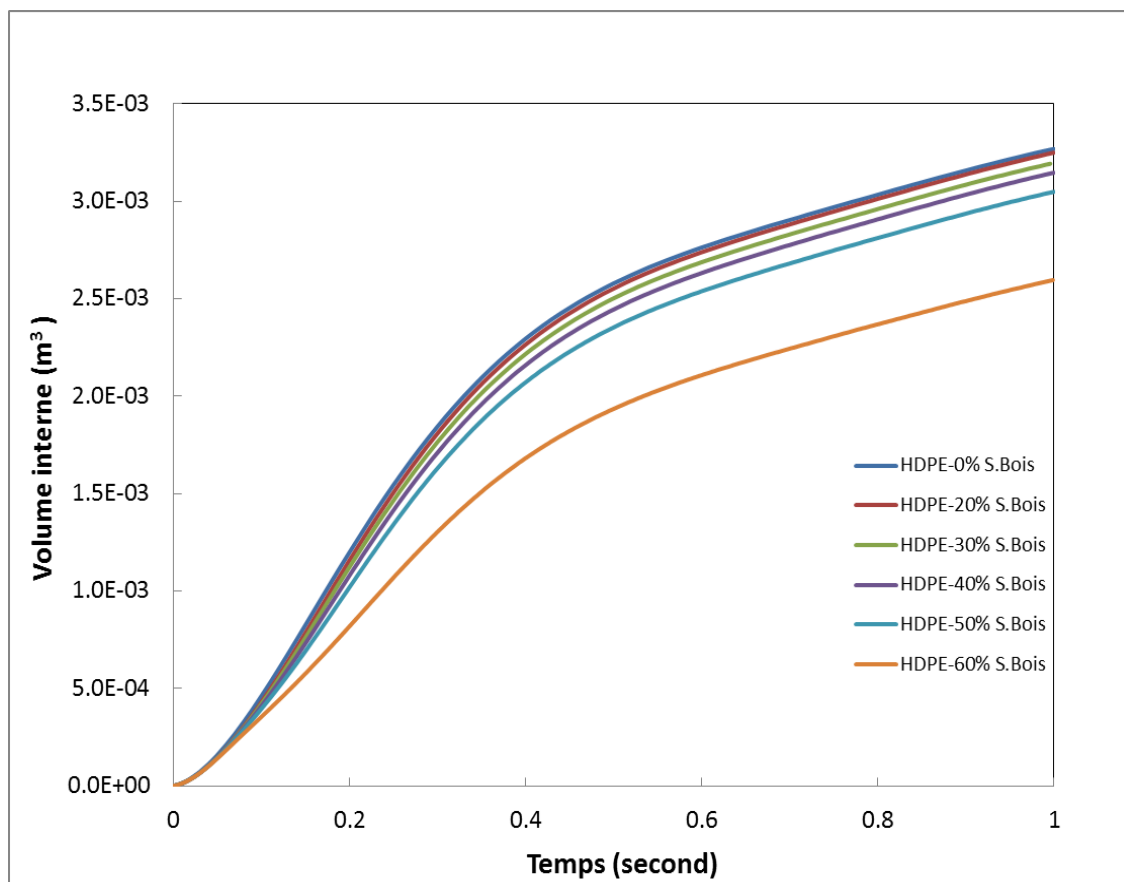


FIGURE 5 6: ÉVOLUTION DU VOLUME INTERNE DE LA MEMBRANE EN FONCTION DU TEMPS

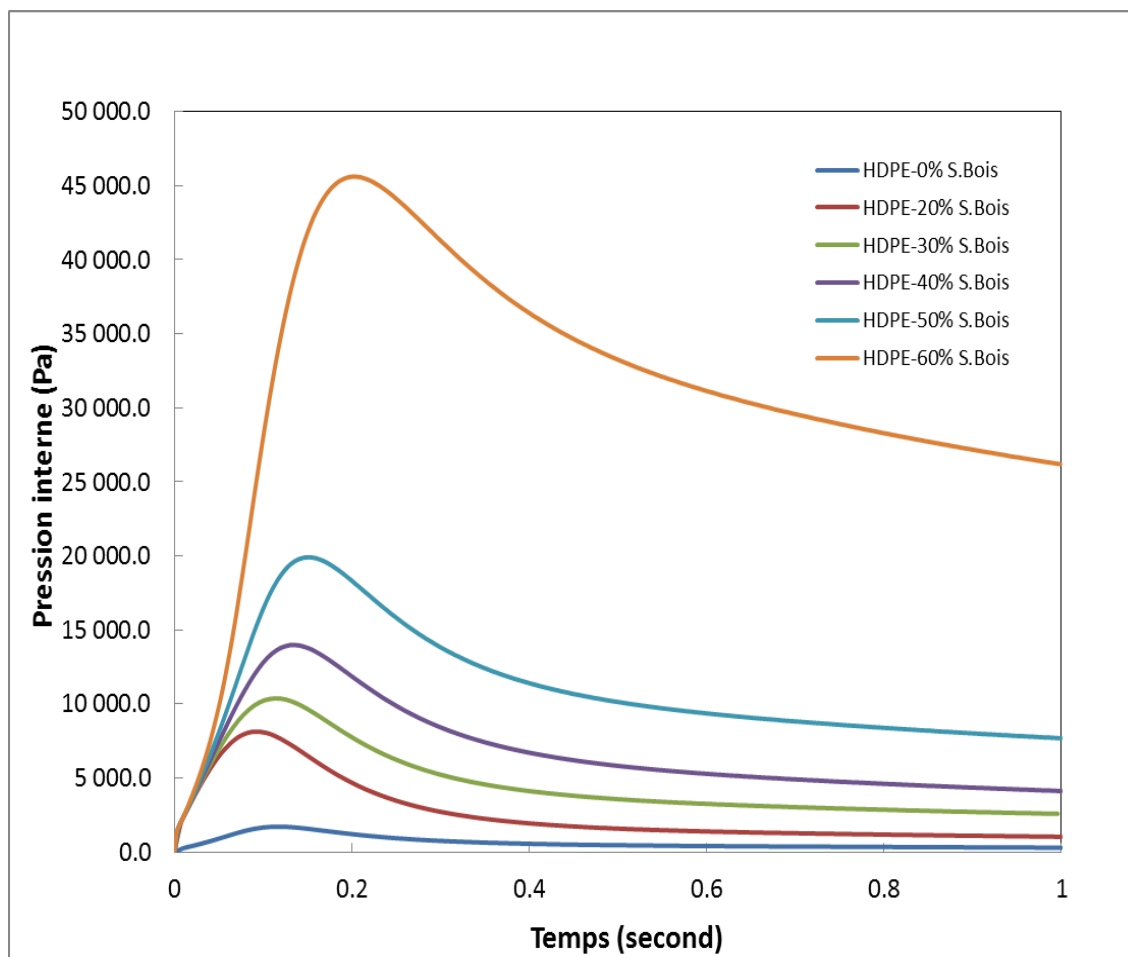


FIGURE 5 7: ÉVOLUTION DE LA PRESSION INTERNE DE LA MEMBRANE EN FONCTION DU TEMPS

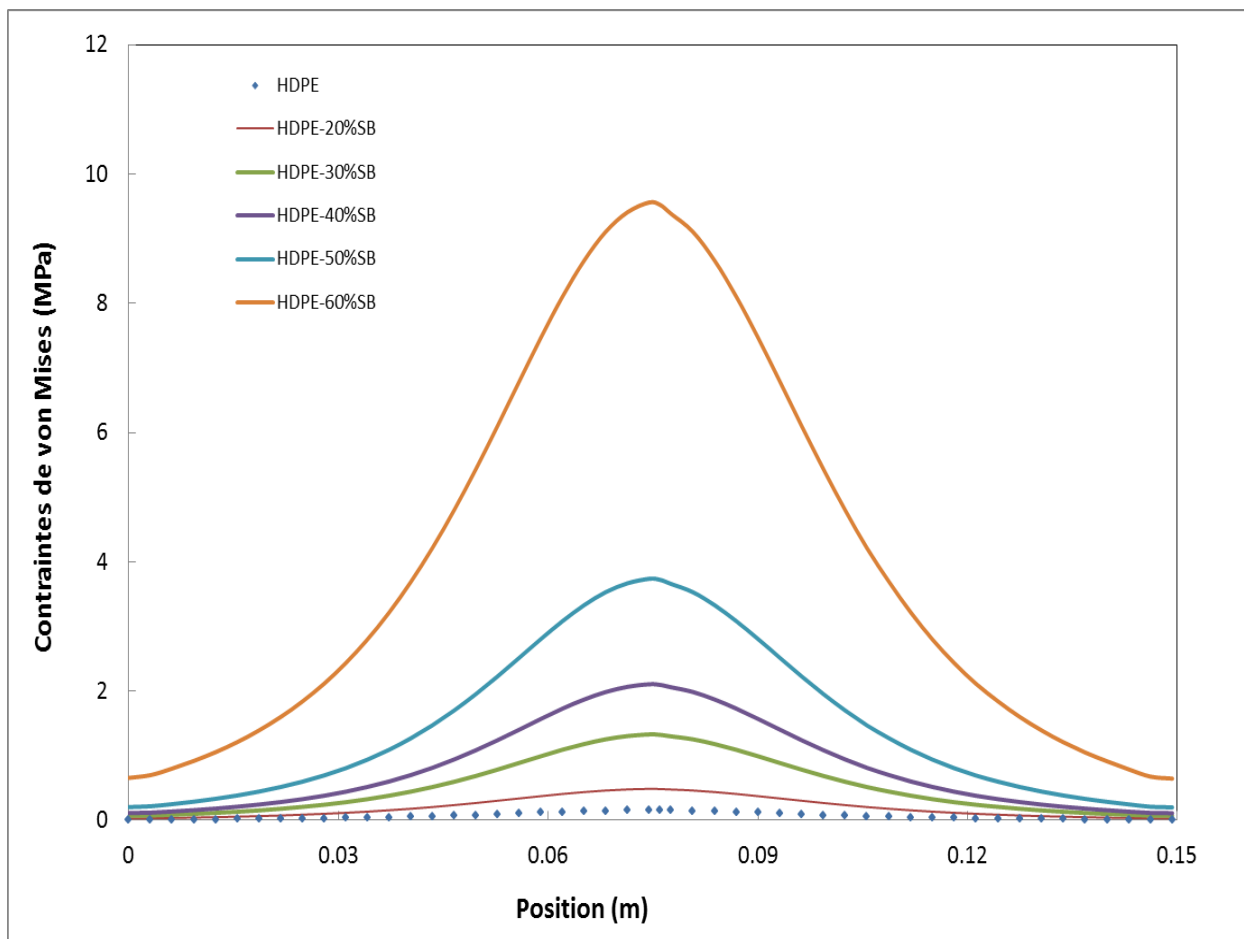


FIGURE 5 8:CONTRAINTES VON MISES STRESSES DANS LE DEMI-PLAN DE SYMÉTRIE XZ

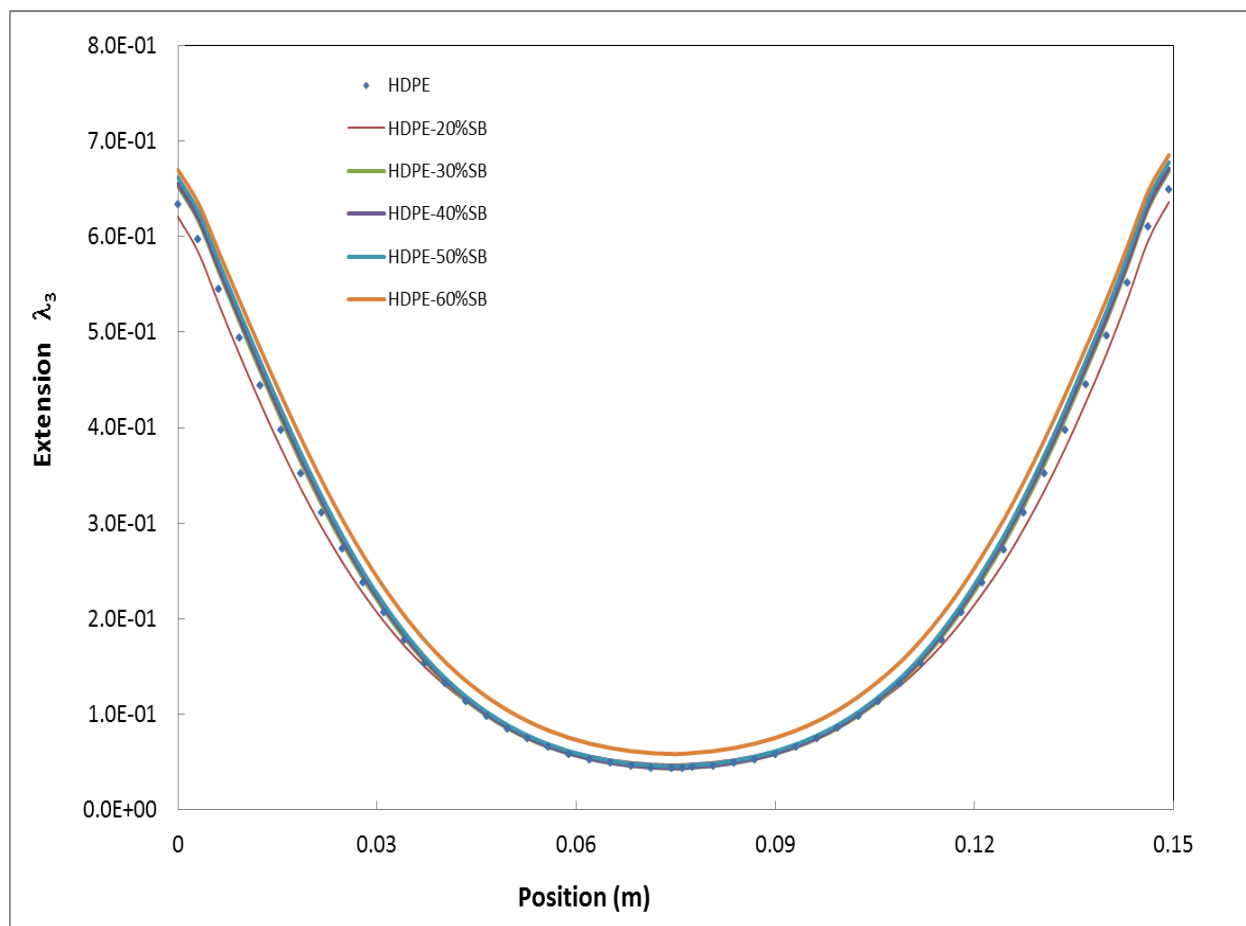


FIGURE 5 9:TAUX D'ÉTIREMENT DANS LE DEMI-PLAN DE SYMÉTRIE XZ

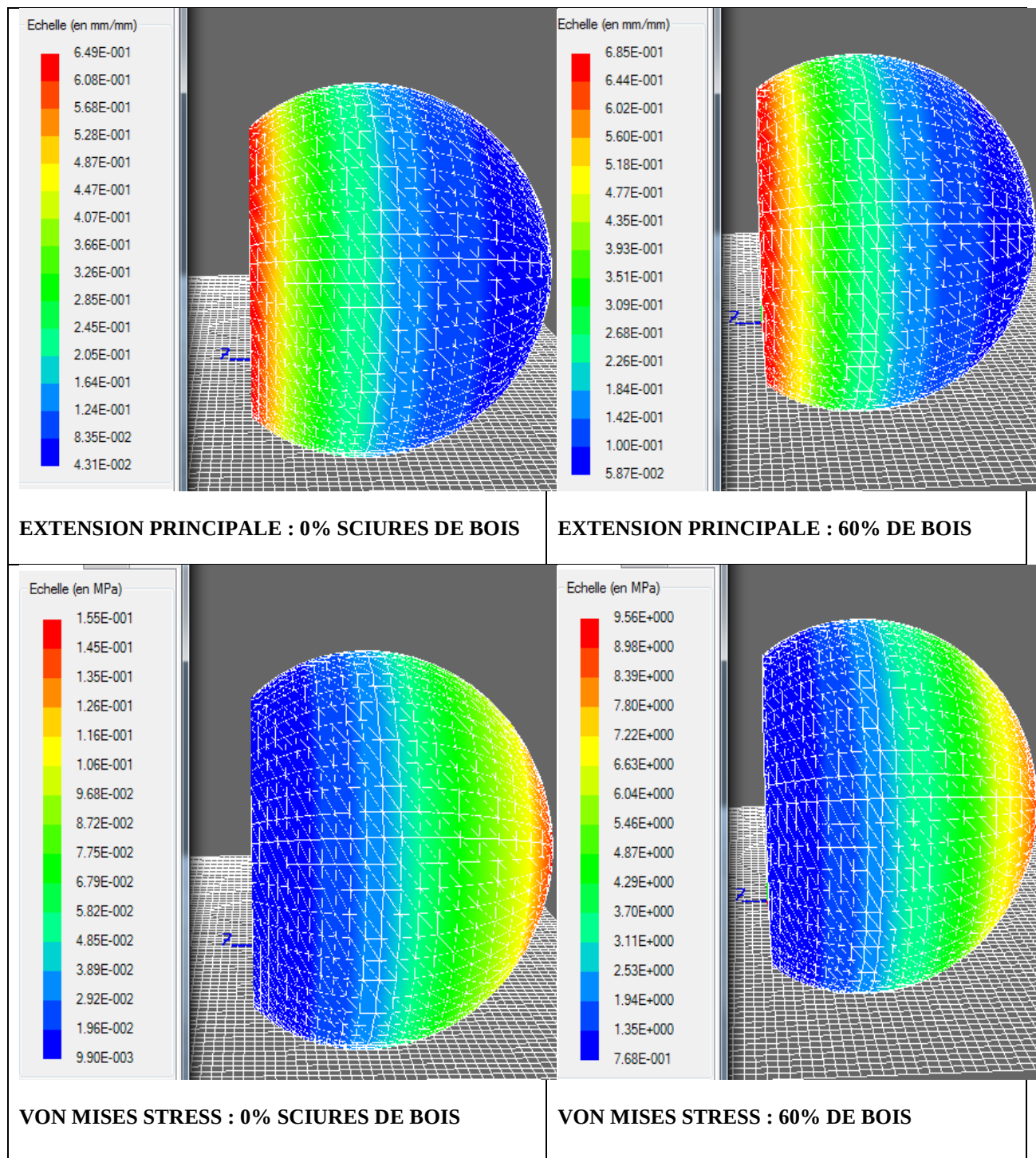


FIGURE 5 10: LA DISTRIBUTION GÉOMÉTRIQUE DES CONTRAINTES VON-MISES ET DES ÉTIREMENTS PRINCIPAUX (CAS DE HDPEET COMPOSITE HDPE-60 % BOIS)

5.5 CONCLUSION

Dans ce travail nous avons étudié la potentialité de soufflage libre de composites à base d'une matrice thermoplastique (HDPE) renforcées de différentes concentrations en sciures de bois. Pour ce faire, nous avons, d'une part, caractérisé le comportement viscoélastique de ces matériaux en fonction de la concentration massique en sciures de bois et en utilisant le modèle de comportement intégral de Lodge, ensuite, nous avons utilisé la méthode des éléments finis et une charge en débit d'air pour l'analyse de soufflage libre de ces composites. Nos résultats indiquent que :

Au cours de la phase de soufflage, le volume et la pression interne de la membrane thermoplastique dépendent considérablement de la proportion de particules de bois dans le composite. Le comportement des composites avec des proportions élevés en particules de bois (50% et 60%) devient rigide, ce qui rend le soufflage de la membrane thermoplastique difficile.

La distribution finale des contraintes et des taux de rétrécissement des thermo-composites est également fonction de la teneur en bois. Dans le cas de composites formés de 50 % et de 60% de sciures de bois les contraintes de Von-Mises atteignent des valeurs très élevés comparativement au matériau HDPE. Ce résultat est attribué essentiellement à la grande rigidité de ces matériaux composites. Ce qui nécessite des pressions importantes afin de thermoformer ces membranes composites.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de recherche se veut une double contribution : la première consiste à élaborer et caractériser une famille de biocomposite à matrice thermoplastique (HDPE) et la seconde comporte une étude numérique de la thermoformabilité de cette famille de biocomposites en soufflage libre. À cet effet cinq biocomposites ont été développés et caractérisés.

Nous avons étudié l'effet de la concentration en bois et celui de la température sur les propriétés rhéologiques de même que les propriétés thermo-physiques, et les caractéristiques structurales des thermo-composites ont été étudiés. Pour ce faire, une analyse rhéologique en fréquence, une analyse calorimétrique différentielle (DSC) et une analyse en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées. De plus, le comportement visqueux des composites à l'état liquide a été modélisé à l'aide du modèle rhéologique Cross. Cela nous a permis de créer des courbes universelles capables de prédire le comportement visqueux des bio-composites sur une large gamme de températures et de fréquences. En plus, nos résultats indiquent que les modules dynamiques rhéologiques (G' et G'') des composites et les propriétés thermophysiques sont fortement dépendantes de la teneur en particules de bois et aussi de la température.

Par ailleurs, une évaluation expérimentale des propriétés physiques et de la résistance à la biodégradation des composites plastiques-bois a été réalisée à l'aide des tests de stabilité géométrique et des tests de biodégradabilité. Nos résultats indiquent que bien que les renforts naturels confèrent à la matrice polymère une bonne résistance mécanique et une meilleure stabilité thermique, toutefois, la résistance à l'absorption de l'eau et aux attaques fongiques sont fonction décroissante de la concentration des renforts naturels. Le taux de biodégradation maximale est mesuré dans le cas des composites à plus de 40% bois et sans agent couplant.

L'altération de la structure morphologique des composites en contact avec des micro-organismes dans un milieu humide est évaluée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Les images microscopiques démontrent une dégradation de la surface des composites sous forme d'érosion en premier lieu. Ensuite, les microorganismes se propagent à l'intérieur du matériau et transportés par le mycélium entraînent ainsi une dégradation de la qualité d'adhésion entre les particules de bois et le polymère. La dégradation des composites maximale est observée dans le cas des composites à des teneurs élevées et sans agent de couplage. Il en ressort qu'une quantité de sciure de bois optimal permet les meilleurs résultats mécaniques sans nécessairement compromettre la durabilité des propriétés des matériaux composites.

Pour l'analyse de la thermoformabilité des composites, le comportement mécanique des composites à l'état semi-solide a été modélisé à l'aide du modèle Lodge, un modèle viscoélastique de type intégral, associé aux résultats expérimentaux obtenus à l'aide des tests d'analyses oscillatoires à faible amplitude.

Une analyse numérique par la méthode de soufflage libre des membranes composites a été réalisée. Au cours de la phase de soufflage, le volume et la pression interne de la membrane thermoplastique sont fonction de la proportion de particules de bois dans le composite. La distribution finale des contraintes de Von-Mises et des taux d'amincissement des thermo-composites est également fonction de la teneur en bois. On constate que le comportement des composites avec des proportions élevées en particules de bois (50% et 60%) change et le composite devient rigide. En conséquence, la mise en forme par moulage-soufflage ou par thermoformage se limiteront donc seulement à des produits qui ont des formes géométriques simples, faiblement creuses et ne comportant pas des détails

BIBLIOGRAPHIE

- Adkins, J. E. & Rivlin, R. S. (1952). Large elastic deformations of isotropic materials. IX. The deformation of thin shells. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 244(888), 505-531.
- Aklonis, J. & MacKnight, W. J. (1983). *Introduction to polymer viscoelasticity*: John Wiley & Sons New York.
- Aleksander, I. & Morton, H. (1990). *An introduction to neural computing*. l'Université du Michigan: International Thomson Computer Press, 1995.
- Alexander, H. (1971). The tensile instability of an inflated cylindrical membrane as affected by an axial load. *International Journal of Mechanical Sciences*, 13(2), 87-95.
- aus der Wiesche, S. (2004). Industrial thermoforming simulation of automotive fuel tanks. *Applied thermal engineering*, 24(16), 2391-2409.
- Balasuriya, P., Ye, L., Mai, Y. W. & Wu, J. (2002). Mechanical properties of wood flake–polyethylene composites. II. Interface modification. *Journal of applied polymer science*, 83(12), 2505-2521.
- Barnett, J. R. & Jeronimidis, G. (2003). *Wood quality and its biological basis*. Oxford. Boca Raton, Flor.: Blackwell ; CRC Press.
- Beldzki, A. K., Sperber, V. E., Faruk, O. & ebrary Inc. (2002). *Natural and wood fibre reinforcement in polymers [ressource électronique]*. Shawbury, U.K.: Rapra Technology Ltd.
- Bendahou, A., Habibi, Y., Kaddami, H. & Dufresne, A. (2009). Physico-Chemical Characterization of Palm from *Phoenix Dactylifera*–L, Preparation of Cellulose Whiskers and Natural Rubber–Based Nanocomposites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3(1), 81-90.
- Bendahou, A., Kaddami, H., Sautereau, H., Raihane, M., Erchiqui, F. & Dufresne, A. (2008). Short palm tree fibers polyolefin composites: Effect of filler content and coupling agent on physical properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 293(2), 140-148.
- Benjeddou, A., Jankovich, E. & Hadhri, T. (1993). Determination of the parameters of Ogden's law using biaxial data and Levenberg-Marquardt-Fletcher algorithm. *Journal of elastomers and plastics*, 25(3), 224-248.

- Benrabah, Z., Mir, H. & Zhang, Y. (2013). Thermo-Viscoelastic Model for Shrinkage and Warpage Prediction During Cooling and Solidification of Automotive Blow Molded Parts. Rapport de recherche adressé au: SAE Technical Paper
- Bergström, J. & Boyce, M. (1998). Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46(5), 931-954.
- Bisanda, E. (2000). The effect of alkali treatment on the adhesion characteristics of sisal fibres. *Applied Composite Materials*, 7(5), 331-339.
- Bledzki, A., Reihmane, S. & Gassan, J. (1998). Thermoplastics Reinforced with Wood Fillers: A Literature Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 37(4), 451-468.
- Bledzki, A. K., Faruk, O. & Huque, M. (2002). Physico-mechanical studies of wood fiber reinforced composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 41(3), 435-451.
- Bloch, R., Chang, W. & Tschoegl, N. (1978). The behavior of rubberlike materials in moderately large deformations. *Journal of Rheology (1978-present)*, 22(1), 1-32.
- Bouafif, H., Koubaa, A., Perré, P., Cloutier, A. & Riedl, B. (2008). Analysis of Among-Species Variability in Wood Fiber Surface Using DRIFTS and XPS: Effects on Esterification Efficiency. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 28(4), 296-315.
- Burgstaller, C. (2007). Processing of thermal sensitive materials—a case study for wood plastic composites. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 138(4), 343-346.
- Chen, H., Miao, M. & Ding, X. (2009). Influence of moisture absorption on the interfacial strength of bamboo/vinyl ester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(12), 2013-2019.
- Chevaugnon, N., Verron, E. & Peseux, B. (2000). *Finite element analysis of nonlinear transversely isotropic hyperelastic membranes for thermoforming applications*. Compte-rendu.
- Christensen, R. (1980). A nonlinear theory of viscoelasticity for application to elastomers. *Journal of Applied Mechanics*, 47(4), 762-768.
- Clemons, C. (2002). Wood-plastic composites in the United States: The interfacing of two industries. *Forest Products Journal*, 52(6), 10-18.
- DeLorenzi, H. & Nied, H. (1991). Finite element simulation of thermoforming and blow molding. *Progress in polymer processing*, 1, 117-171.

- DeLorenzi, H., Nied, H. & Taylor, C. (1991). A numerical/experimental approach to software development for thermoforming simulations. *TRANS. ASME J. PRESSURE VESSEL TECHNOL.*, 113(1), 102-114.
- Derdouri, A., Erchiqui, F., Bendada, A., Verron, E. & Peseux, B. (2000). *Viscoelastic behaviour of polymer membranes under inflation*. Compte-rendu.
- Dubigeon, S. (1986). Mécanique des milieux continus cours de l'ENSM. Consultée.
- Erchiqui & Derdouri, A. (2005). Analyse Expérimentale et Numérique du Comportement de Membranes Thermoplastiques en ABS et en HIPS dans le Procédé de Thermoformage. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 83(3), 527-536.
- Erchiqui, F., Godard, F., Gakwaya, A., Koubaa, A., Vincent, M. & Kaddami, H. (2009). Engineering investigations on the potentiality of the thermoformability of HDPE charged by wood flours in the thermoforming part. *Polymer Engineering and Science*, 49(8), 1594-1602.
- Erchiqui, F., Imad, A., Mouloudi, A. & Hasnaoui, F. S. (2010). Caractérisation viscoélastique du comportement d'une membrane thermoplastique et modélisation numérique de thermoformage. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(1), 116-125.
- Erchiqui, F. (2005). Thermodynamic approach of inflation process of K-BKZ polymer sheet with respect to thermoforming. *Polymer Engineering & Science*, 45(10), 1319-1335.
- Erchiqui, F. (2008). Finite Element Analysis of Nonlinear Isotropic Hyperelastic and Viscoelastic Materials for Thermoforming Applications.
- Erchiqui, F., Derdouri, A., Gakwaya, A. & Verron, E. (2001). Analyse expérimentale et numérique en soufflage libre d'une membrane thermoplastique. *Entropie*, 37(235-36), 118-125.
- Erchiqui, F., Derdouri, A. & Laroche, D. (1998). *Biaxial characterization of softened polymers*. Compte-rendu.
- Erchiqui, F., Gakwaya, A. & Rachik, M. (2005). Dynamic finite element analysis of nonlinear isotropic hyperelastic and viscoelastic materials for thermoforming applications. *Polymer Engineering & Science*, 45(1), 125-134.
- Erchiqui, F., Godard, F., Koubaa, A., Vincent, M. & Kaddami, H. (2008). Investigation of relaxation properties and potentiality of the thermoformability of HDPE charged by wood flours. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*.

- Erchiqui, F. & Kandil, N. (2006). Neuronal networks approach for characterization of softened polymers. *Journal of reinforced plastics and composites*, 25(5), 463-473.
- Erchiqui, F., Ozdemir, Z., Souli, M., Ezzaidi, H. & Dituba-Ngoma, G. (2011). Neural networks approach for characterisation of viscoelastic polymers. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89(5), 1303-1310.
- Erchiqui, F., Souli, M. & Yedder, R. B. (2007). Nonisothermal finite-element analysis of thermoforming of polyethylene terephthalate sheet: Incomplete effect of the forming stage. *Polymer Engineering & Science*, 47(12), 2129-2144.
- Espert, A., Vilaplana, F. & Karlsson, S. (2004). Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 35(11), 1267-1276.
- Fabiyi, J. S., McDonald, A. G., Wolcott, M. P. & Griffiths, P. R. (2008). Wood plastic composites weathering: visual appearance and chemical changes. *Polymer Degradation and Stability*, 93(8), 1405-1414.
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P. & Sain, M. (2012). Biocomposites Reinforced with Natural Fibers: 2000-2010. *Progress in Polymer Science*.
- Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers*: John Wiley & Sons.
- Garcia-Franco, C. A. & Mead, D. W. (1999). Rheological and molecular characterization of linear backbone flexible polymers with the Cole-Cole model relaxation spectrum. *Rheologica acta*, 38(1), 34-47.
- Gáspár, M., Benkő, Z., Dogossy, G., Réczey, K. & Czigány, T. (2005). Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*, 90(3), 563-569.
- Georgopoulos, S. T., Tarantili, P. A., Avgerinos, E., Andreopoulos, A. G. & Koukios, E. G. (2005). Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. *Polymer Degradation and Stability*, 90(2), 303-312.
- Ghobadnam, M., Mosaddegh, P., Rejani, M. R., Amirabadi, H. & Ghaei, A. (2015). Numerical and experimental analysis of HIPS sheets in thermoforming process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 76(5-8), 1079-1089.

- Gloaguen, J. & Lefebvre, J. (2001). Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites. *Polymer*, 42(13), 5841-5847.
- Godard, F., Vincent, M., Agassant, J. F. & Vergnes, B. (2009). Rheological behavior and mechanical properties of sawdust/polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(4), 2559-2566.
- Green & Adkins, J. E. (1970). *Large elastic deformations* (Vol. 2): Clarendon Press Oxford.
- Green, A. & Zerna, W. (1954). *Theoretical elasticity*, : Clarendon Press, Oxford.
- Grüneberg, T. (2009). Wood polymer composites (WPC)-processing technologies, chemical modification of wood and natural fiber components and improvement of selected properties. *Review of Forests, Wood Products and Wood Biotechnology of Iran and Germany–Part III. Universitätsverlag Göttingen, Göttingen*, 55-69.
- Haykin, S. (1998). *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*, McMillan Publ. Co., New York.
- Honerkamp, J. & Weese, J. (1993a). *Rheologica Acta*, 57.
- Honerkamp, J. & Weese, J. (1993b). *Rheologica Acta*, 65.
- Hristov, V. & Vlachopoulos, J. (2007). Influence of coupling agents on melt flow behavior of natural fiber composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(5), 608-619.
- Idicula, M., Boudenne, A., Umadevi, L., Ibos, L., Candau, Y. & Thomas, S. (2006). Thermophysical properties of natural fibre reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*, 66(15), 2719-2725.
- Joseph, P., Rabello, M. S., Mattoso, L., Joseph, K. & Thomas, S. (2002). Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 62(10), 1357-1372.
- Kaddami, H., Dufresne, A., Khelifi, B., Bendahou, A., Taourirte, M., Raihane, M., Issartel, N., Sautereau, H., Gérard, J.-F. & Sami, N. (2006). Short palm tree fibers – Thermoset matrices composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(9), 1413-1422.
- Khayat, R. & Derdouri, A. (1994). Inflation of hyperelastic cylindrical membranes as applied to blow moulding. Part I. Axisymmetric case. *International journal for numerical methods in engineering*, 37(22), 3773-3791.

- Khayat, R. E., Dardorri, A. & Garcia-R, A. (1992). Inflation of an elastic cylindrical membrane: non-linear deformation and instability. *International journal of solids and structures*, 29(1), 69-87.
- Klesov, A. A. (2007). *Wood-plastic composites*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.
- Kouba, K. & Vlachopoulos, J. (1992). The Role of Rheology in Thermoforming Process: Experimental and Theoretical Consideration. *SPE Tech. Papers*, 50, 114.
- Lamnawar, K. & Maazouz, A. (2008). Rheology and morphology of multilayer reactive polymers: effect of interfacial area in interdiffusion/reaction phenomena. *Rheologica Acta*, 47(4), 383-397.
- Laroche, D. & Erchiqui, F. (1998). Simulation of materials processing: Theory, methods and applications. *Rotterdam: Balkema, ISBN, 90(5410)*, 970.
- Laroche, D. & Erchiqui, F. (2000). Experimental and theoretical study of the thermoformability of industrial polymers. *Journal of Reinforced plastics and composites*, 19(3), 230-239.
- Lee, S.-H. & Wang, S. (2006). Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(1), 80-91.
- Liang, J. Z. (2002). Toughening and reinforcing in rigid inorganic particulate filled poly (propylene): a review. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(7), 1547-1555.
- Lodge, A. S. (1964). *Elastic liquids*: Academic Press New York.
- Lu, J. Z., Wu, Q. & McNabb, H. S. (2000). Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science*, 32(1), 88-104.
- Manfredi, L. B., Rodríguez, E. S., Wladyka-Przybylak, M. & Vázquez, A. (2006). Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. *Polymer Degradation and Stability*, 91(2), 255-261.
- Marcovich, N. E. & Villar, M. A. (2003). Thermal and mechanical characterization of linear low-density polyethylene/wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(10), 2775-2784.
- Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial & Applied Mathematics*, 11(2), 431-441.

- Martin, A., Manolache, S., Mattoso, L., Rowell, R. & Denes, F. (2000). *Plasma modification of sisal on high density polyethylene composites: effect on mechanical properties*. *Compte-rendu*.
- Mathot, V. & Pijpers, M. (2003). Molecular structure, melting behavior, and crystallinity of 1-octene-based very low density polyethylenes (VLDPEs) as studied by fractionation and heat capacity measurements with DSC. *Journal of applied polymer science*, 39(4), 979-994.
- Meissner, J., Raible, T. & Stephenson, S. (1981). Rotary clamp in uniaxial and biaxial extensional rheometry of polymer melts. *Journal of Rheology (1978-present)*, 25(1), 1-28.
- Michaud, F. (2003). *Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique: aptitude au postformage*. UNIVERSITÉ LAVAL Québec, Canada.
- Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K. & Wolcott, M. P. (2009). Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(1), 80-85.
- Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K. & Wolcott, M. P. (2011). Application of micromechanical models to tensile properties of wood-plastic composites. *Wood Science and Technology*, 45(3), 521-532.
- Minagawa, N. & White, J. L. (1976). The influence of titanium dioxide on the rheological and extrusion properties of polymer melts. *Journal of applied polymer science*, 20(2), 501-523.
- Mooney, M. (1940). A theory of large elastic deformation. *Journal of applied physics*, 11(9), 582-592.
- Nied, H., Taylor, C. & Delorenzi, H. (1990). Three-dimensional finite element simulation of thermoforming. *Polymer Engineering & Science*, 30(20), 1314-1322.
- Nishioka, A., Takahashi, T., Masubuchi, Y., Takimoto, J.-i. & Koyama, K. (2000). Description of uniaxial, biaxial, and planar elongational viscosities of polystyrene melt by the K-BKZ model. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 89(3), 287-301.
- Oden, J. & Sato, T. (1967). Finite strains and displacements of elastic membranes by the finite element method. *International Journal of Solids and Structures*, 3(4), 471-488.
- Ogden, R. (1972). Large deformation isotropic elasticity-on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 326(1567), 565-584.

- Onate, E., Idelsohn, S., Zienkiewicz, O., Taylor, R. & Sacco, C. (1996). A stabilized finite point method for analysis of fluid mechanics problems. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 139(1), 315-346.
- Papanastasiou, A., Scriven, L. & Macosko, C. (1983). An integral constitutive equation for mixed flows: viscoelastic characterization. *Journal of Rheology*, 27(4), 387-410.
- Pendleton, D. E., Hoffard, T. A., Adcock, T., Woodward, B. & Wolcott, M. P. (2002). Durability of an extruded HDPE/wood composite. *Forest Products Journal*, 52(6), 21-27.
- Peretto, P. (1984). Collective properties of neural networks: a statistical physics approach. *Biological cybernetics*, 50(1), 51-62.
- Pickering, S. (2006). Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(8), 1206-1215.
- Rachik, M. (1993). *Simulation de la mise en forme des structures minces(soufflage des plastique et emboutissage des tôles)*.
- Ragoubi, M., Bienaimé, D., Molina, S., George, B. & Merlin, A. (2010). Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof. *Industrial Crops and Products*, 31(2), 344-349.
- Ramiah, M. (2003). Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. *Journal of applied polymer science*, 14(5), 1323-1337.
- Rivlin, R. (1948). Large elastic deformations of isotropic materials. IV. Further developments of the general theory. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 241(835), 379-397.
- Rothon, R. (1999). Mineral fillers in thermoplastics: filler manufacture and characterisation *Mineral Fillers in Thermoplastics I* (pp. 67-107): Springer.
- SAHEB. (1999). <review WPC SAHEB 1999.pdf>.
- Saheb, D. N. & Jog, J. (1999). Natural fiber polymer composites: a review. *Advances in Polymer Technology*, 18(4), 351-363.
- Schott, H. & Kaghan, W. (1961). Viscous flow of molten polyethylene resins. *Journal of applied polymer science*, 5(14), 175-183.

- Segev, R. (1986). Forces and the existence of stresses in invariant continuum mechanics. *Journal of Mathematical Physics*, 27(1), 163-170.
- Seki, Y., Sever, K., Sarikanat, M., GÜLEÇ, H. A. & TAVMAN, I. H. (2009). *The Influence of Oxygen Plasma Treatment of Jute Fibers on Mechanical Properties of Jute Fiber reinforced Thermoplastic Composites*. Compte-rendu.
- Cours sur les grandes deformations, Rapport GRECO, Ecole d'été Sophia-Antipolis (1982).
- Souli, M. & Erchiqui, F. (2011). Experimental and numerical investigation of instructions for hyperelastic membrane inflation using fluid structure coupling. *Computer Modeling in Engineering & Sciences(CMES)*, 77(3-4), 183-199.
- Talla, A. F., Mfoumou, E., Jeson, S., Pagé, J. & Erchiqui, F. (2013). Mechanical and structural properties of a novel melt processed PET–hemp composite: Influence of additives and fibers concentration. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32(20), 1526-1533.
- Tanner, R. (1985). *Engineering Rheology*. 1985: Clarendon Press, Oxford.
- Treloar, L. (1944). Stress-strain data for vulcanised rubber under various types of deformation. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 59-70.
- Vantal, M.-H., Monasse, B. & Bellet, M. (1995). Numerical simulation of the thermoforming of multi-layer polymer sheets. *Simulation of Materials Processing: Theory, Methods and Applications*.
- Verron, E., Khayat, R. E., Derdouri, A. & Peseux, B. (1999). Dynamic inflation of hyperelastic spherical membranes. *Journal of Rheology (1978-present)*, 43(5), 1083-1097.
- Verron, E. & Marckmann, G. (2001). An axisymmetric B-spline model for the non-linear inflation of rubberlike membranes. *Computer methods in applied mechanics and engineering*, 190(46), 6271-6289.
- Verron, E., Marckmann, G. & Peseux, B. (2001). Dynamic inflation of non-linear elastic and viscoelastic rubber-like membranes. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 50(5), 1233-1251.
- Wang, W., Sain, M. & Cooper, P. (2006). Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. *Composites science and technology*, 66(3), 379-386.

- Wei, L., McDonald, A. G., Freitag, C. & Morrell, J. J. (2013). Effects of Wood Fiber Esterification on Properties, Weatherability and Biodurability of Wood Plastic Composites. *Polymer Degradation and Stability*.
- Williams, M. L., Landel, R. F. & Ferry, J. D. (1955). The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical society*, 77(14), 3701-3707.
- Wolcott, M. P. & Englund, K. (1999). A technology review of wood-plastic composites. *Proc. Wood Fiber-Plastic Composites, Forest Products Society, Madison, WI*, 103-111.
- Wong, K., Yousif, B. & Low, K. (2010). The effects of alkali treatment on the interfacial adhesion of bamboo fibres. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications*, 224(3), 139-148.
- Woodhams, R., Thomas, G. & Rodgers, D. (1984). Wood fibers as reinforcing fillers for polyolefins. *Polymer Engineering & Science*, 24(15), 1166-1171.
- Xie, Y., Hill, C. A., Xiao, Z., Militz, H. & Mai, C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7), 806-819.
- Zamani, N., Watt, D. & Esteghamatian, M. (1989). Status of the finite element method in the thermoforming process. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 28(11), 2681-2693.
- Zhang, H., Lamnawar, K. & Maazouz, A. (2012). Rheological modeling of the diffusion process and the interphase of symmetrical bilayers based on PVDF and PMMA with varying molecular weights. *Rheologica Acta*, 51(8), 691-711.
- Zienkiewicz, O. C. & Taylor, R. L. (2005). *The finite element method for solid and structural mechanics*: Butterworth-heinemann.