



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
CHERFEDDINE Safa et BOUCHARBEB Yousra

Le : Lundi 28 septembre 2020

Étude et caractérisation des composites polyester-fibre naturelle, Cas DPLF

Jury :

Dr.	KRIBAA Oum keltoum	MCA	Université Med Khider- Biskra	Président
Pr.	MEGHEZZI Ahmed	Pr	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Dr.	BOUSSEHEL Hamida	MCB	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, notre créateur, pour nous avoir accordé la volonté et le courage et la patience, et spécialement la santé pour réaliser ce modeste travail et le mener jusqu'au bout.

*Du profond de nos cœurs, Nous remercions notre encadreur, **Pr Ahmed MEGHEZZI**, directeur du laboratoire LCA pour son encadrement, pour ses orientations méthodologiques et scientifiques, ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion. Et la disponibilité qu'il nous a témoignée pour nous permettre de mener à bien ce travail, avec un soutien et une attention exceptionnels.*

*Nous remercions également les membres de jury : **Dr Oum keltoum KRIBAA** et **Dr Hamida BOUSSEHEL** pour nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner et d'évaluer ce modeste travail.*

*Nous tenons à remercier sincèrement le **Dr Muhammad SELIMANI** pour ses nombreux conseils et pour avoir soutenu avec nous tout en effectuant nos travaux de laboratoire.*

*Un merci spécial à notre collègue **M^{lle} Abir BERKOUK**, qui a réussi le concours de doctorat pour son aide; et qui n'a pas cessé de nous donner ses conseils et commentaires en raison de son expérience particulière dans ce domaine.*

*Nous remercions sincèrement **M^{me} Hayat BENMACHICHE** technicienne du laboratoire de chimie pédagogique de l'Université de Biskra et tout le personnel du laboratoire pour leur disponibilité.*

*Nos sincères remerciements à tous les travailleurs du laboratoire LCA pour tous leurs conseils, patience et présence, en particulier **Mr A. MEKLID**, **M^{lle} N. NEBBACHE**, **M^{lle} H. DJOUAMA** ...*

Nous remercions tous nos enseignants de master 2 qui nous ont suivis pour notre formation et pour leurs précieux conseils.

Enfin, à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin et à tous ceux qui ont rendu ce travail possible, nous vous offrons nos sincères remerciements et notre gratitude.

Dédicace

Je dédie ce travail...

A la meilleure des mères

BOUCHAREB Rabiaa

Affable, honorable, aimable... Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager.

Au meilleur des pères

BOUCHAREB Djamel

Rien au monde ne vaut tes efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous...
Merci pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance.*

Qu'Allah, le tout puissant, vous préserve et vous accorde santé, bonheur et longue vie.

A mes sœurs : Siham et Aya et mes frères : Aziz et Mohammed Nadhir.

A l'esprit de ma grand-mère HADDA, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

A mes amies consœurs, SABRINE, FADOUA, CHAIMA.

A ma chère binôme, safa.

A tous mes enseignants depuis le primaire.

A toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail et à tous ceux que j'ai omis involontairement de citer...

YOUSRA

Dédicace

Je dédie ce travail ...

A mes parents, les plus chers que mes yeux, merci pour votre amour et votre support dans chaque moment de ma vie... merci pour votre soutien pour moi à chaque étape que je pris, vous êtes la raison de mon bonheur, Ces quelques lignes ne peuvent résumer tout l'amour que je porte dans mon cœur pour vous.

*Le jumeau de mon âme, ma sœur « **Marwa** » qui à toujours été un support secret continue pour moi, À mes bien-aimés frères « **Ahmed Idris** » et « **Abd ennour** ».*

*À ma deuxième mère, ma chère amie, ma tante « **Dib Rahima** », pour son soutien et son encouragement, et d'être à mes côtés.*

*Une reconnaissance toute particulière a toute ma famille : mes grandes mères, mes oncles, mes tantes, mes cousines « **S, I, M .Gasmí ; A, N, O .Cherfeddine ; A, I, I .Guefaïfia ; M .Ghazi** » et cousins. J'espère que Dieu vous bénisse mes êtres chers.*

*Sans oublier ma chère binôme « **Yousra** » pour son collaboration, afin de réaliser notre projet.*

*Mon amie proche « **Bouchra** » pour son soutient et pour tous les bons moments qu'on a vécu ensemble. Je n'oublierai pas d'associer dans mes remerciements à l'ensemble de mes collègues, les plus chers surtout « **Amira, Achouak, Amira, Aya, Chahla** ».*

Enfin, A tous ceux qui aiment la recherche et sacrifient de grands efforts pour améliorer la science et le savoir, je dédie notre humble travail.

Safa

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Liste des abréviations	I
Résumé	V
Abstract	VI
Introduction générale	1

Chapitre I : Notions générales sur les polymères

Introduction	3
I.1. Définition du polymère	3
I.2. Classification des polymères	4
I.2.1. Selon leur origine	4
I.2.1.1. Les polymères naturels	4
I.2.1.2. Les polymères artificiels	4
I.2.1.3. Les polymères synthétiques.....	5
I.2.2. Selon leur domaine d'application.....	5
I.2.2.1. Les polymères de grande diffusion	5
I.2.2.2. Les polymères techniques.....	5
I.2.2.3. Les polymères spéciaux	5
I.2.3. Selon leur structure (dimensionnalité).....	5
I.2.3.1. Polymères linéaires (ou monodimensionnels).....	5
I.2.3.2. Polymères bidimensionnels.....	6
I.2.3.3. Polymères tridimensionnels	6
I.2.4. Classification selon la structure chimique	7
I.2.4.1. Les homopolymères	7
I.2.4.2. Les copolymères	8
I.2.5. Selon leur morphologie	8
I.2.5.1. Polymère amorphe	8
I.2.5.2. Polymère cristallins	8

I.2.6. Selon le comportement thermique.....	9
I.2.6.1. Thermoplastiques.....	9
I.2.6.2. Elastomères	9
I.2.6.3. Thermodurcissables.....	9
I. 3. Utilités de polymères.....	10
I.3.1. Intérêt des polymères dans notre vie	10
I.3.2. Applications des polymères	11

Chapitre II : Les polymères thermodurcissables : Les polyesters insaturés UP et les résines époxy E

Introduction	12
II.1. Les polyesters insaturés	12
II.1.1. Définition du polyester insaturé	12
II.1.2. Synthèse de la résine UP.....	13
II.1.3. Les avantages et les inconvénients de la résine UP	14
II.1.4. Différentes classes de résines UP	14
II.1.5. Propriétés de la résine polyester insaturé	16
II.1.6. Notion de stabilité thermique	17
II.1.7. Applications d'UPR	18
II.2. Les résines époxy (EP)	19
II.2.1. Définition de la résine époxy	19
II.2.2. Les avantages et les inconvénients de la résine époxy	19
II.2.3. Propriétés de la résine époxy	20
II.2.4. Applications de la résine époxy	22

Chapitre III : Généralités sur les matériaux composites et les fibres de palmier dattier

Introduction	23
III.1.1. Présentation des fibres naturelles	23

III. 1.1.1. Fibres Animales	23
III.1.1.2. Fibres minérale.....	24
III.1.1.3. Les fibres végétales	24
III.1.2. Composition chimique d'une fibre végétale	25
III.1.2.1. La cellulose	25
III.1.2.2. Hémicellulose.....	26
III.1.2.3. Les lignines	27
III.1.3. Avantages et inconvénients des fibres végétales	28
III .1.4. Les composites	29
III .1.4.1. Définition	29
III.1.4.2. Composites à base de particules végétales	29
III.1.4.3. Composites à base de fibres végétales	30
III.1.5. Composants	30
III.1.5.1. Le renfort	30
III.1.5.2. Les matrice polymères.....	30
III.1.5.3. charge	31
III.1.5.4. Additifs	31
III.2. Présentation des fibres de palmier dattier	32
III.2.1. Généralités sur le palmier dattier	32
III.2.2. Déchets du palmier dattier	33
III.2.3. La palme	34
III.2.4. Composition chimiques des fibres de palmier dattier	35
III.2.5. Effet de l'humidité	35
III.2.6. Le traitement chimique alcalin	37
III.2.6. 1. Traitement à la soude (NaOH)	37
III.2.6. 2. Traitement par les silanes.....	38

Chapitre IV: Techniques expérimentales de synthèse et caractérisation

Introduction	39
IV .1. Préparation des fibres.....	39

IV.1.1. Préparation de fibre de palmier dattier.....	39
IV.1.2. Traitement de la DPLF par NaOH.....	40
IV. 1. 3. Traitement par 3- γ -methacrylpropyl triethoxysilane (MPS).....	42
IV .2. Préparation des plaques	43
IV .2.1. Matériaux utilisés.....	43
IV .2.2. Composite DPLF-POLYESTER.....	43
IV .3. Techniques de caractérisation	47
IV .3. 1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	47
IV .3.2. Absorption d'eau.....	49

Chapitre V : Résultats et interprétation

V.1.L’analyse spectroscopique (infrarouge) FTIR	50
V.1.1. Analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier de UPR vierge	50
V.1.2. Analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier des fibres.....	51
IV. 2. L’absorption de l’eau distillée	56
IV. 2.1. Influence du taux de fibre sur l’absorption	56
IV. 2.2. Influence du traitement chimique sur l’absorption	57
IV. 2.2.1. Traitement par NaOH.....	57
IV. 2.2.1. Traitement par silane.....	58
IV. 2.2. Influence de la nature traitement	58

Conclusion générale

Conclusion générale	60
----------------------------------	-----------

Références bibliographiques

Références bibliographiques	61
--	-----------

Liste des figures

Figure I.1 : Ensemble de macromolécules formant un polymère.....	4
Figure I.2 : Polymère linéaire.....	6
Figure I.3 : polymère bidimensionnel.....	6
Figure I.4 : Polymère tridimensionnel.....	7
Figure I.5 : Homopolymère polystyrène.....	8
Figure I.6 : Quelques applications des polymères.....	11
Figure II.1 : Formule de polyester insaturé (UP)	13
Figure II.2 : Représentation schématique de la formation de réseau tridimensionnel d'un polyester insaturé.....	14
Figure II.3 : Anhydrides et diacide couramment utilisés pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé.....	15
Figure II.4 : Glycols couramment utilisés pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé...	15
Figure II.5 : Thermogravimétrie de la résine UP sous air. (b): consommation d'O ₂ lors de la décomposition de la résine.....	18
Figure III.1 : Application des matériaux composites à base de fibres naturelles.....	25
Figure III.2 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.....	26
Figure III.3 : Molécule de la cellulose.....	26
Figure III.4 : Liaison chimique du hémicellulose.....	27
Figure III.5 : Représentation schématique de la lignine.....	28
Figure III.6 : Types de matrice polymérique.....	31
Figure III.7 : Description des principales parties du palmier dattier.....	32
Figure III.8 : Proportion de variétés des palmiers dattiers à Biskra.....	33
Figure III.9 : Bois de palmier dattier (pétioles, feuilles et grappes) considéré souvent comme déchets agricoles sans valeur économique.....	34
Figure III.10 : Différents parties de la palme.....	35
Figure III.11 : Modèle d'adhésion inter-fibres dans le cas des liaisons hydrogène en phase humide et sèche.....	36
Figure III.12 : Réaction de traitement par la soude.....	38
Figure III.13 : Principe d'interaction fibre naturelles /silane.....	38
Figure IV.1 : Les étapes de préparation de la poudre de fibre DPLF.....	40

Figure IV. 2 : Les étapes de préparation de la solution de NaOH à 6%.....	41
Figure IV.3 : Les étapes de traitement de la fibre DPLF par NaOH.....	42
Figure IV.4 : Les étapes de traitement de la fibre DPLF par MPS.....	42
Figure IV.5 : Polyester insaturé.....	43
Figure IV.6 : Durcisseur.....	43
Figure IV.7 : Plaques en composites DPLF-POLYESTER.....	44
Figure IV.8 : Présentation du moule des composites.....	44
Figure IV.9 : Dépôt de silicone sur le moule	44
Figure IV.10 : Protocole de préparation des plaques.....	46
Figure IV.11 : Spectrophotomètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU FTIR-8400S (Univ. De BISKRA).....	47
Figure IV.12 : Presse à vide	48
Figure IV. 13 : Mélange de KBr et de la fibre	48
Figure IV.14 : Préparation des pastilles	48
Figure IV.15 : Formule de calcul de l'absorption d'eau.....	49
Figure IV.16 : Immersion des plaques.....	49
Figure V.1 : Spectre infrarouge de l'URP vierge.....	50
Figure V.2 : Spectre infrarouge de la fibre DPLF non traitée.....	52
Figure V.3 : Spectre infrarouge de la fibre DPLF traitée par la soude NaOH.....	53
Figure V.4 : Spectre infrarouge de la fibre DPLF traitée par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate.....	55
Figure V.5 : Courbes d'absorption d'eau des composites UP-DPLF : a- UP 100%, b- DPLF- 15%, c- DPLF-30% (non traité).	56
Figure V.6 : Courbes d'absorption d'eau des composites UP-DPLF : a- UP 100%, b- DPLF- 15%, c- DPLF-30% (traité par NaOH).	57
Figure V.7 : Courbes d'absorption d'eau des composites UP-DPLF : a- UP 100%, b- DPLF- 15%, c- DPLF-30% (traité par silane).	58
Figure V.8 : Courbes d'absorption d'eau des composites UP-DPLF : a- UP 100%, b- DPLF - 30% (non traité), c- DPLF-30% (traité par NaOH), d- DPLF-30% (traité par silane).....	59
Figure V.9 : Courbes d'absorption d'eau des composites UP-DPLF : a- UP 100%, b- DPLF- 15% (non traité), c- DPLF-15% (traité par NaOH), d- DPLF-15% (traité par silane).....	59

Liste des tableaux

Tableaux I.1: Comportement mécanique des différentes classes de polymères en fonction de la température.....	10
Tableau II.1: Avantages et inconvénients de la résine Polyesters insaturés.....	14
Tableau II.2: Caractéristiques de deux résines polyester.....	16
Tableau II.3: Propriétés mécaniques des polyesters insaturés (UP).....	16
Tableau II.4: Les propriétés électriques des différents polyesters insaturés (UP).....	17
Tableau II.5: Les avantages et inconvénients des résines époxydes.....	19/20
Tableau II.6: Les caractéristiques mécaniques des résines époxydes.....	20
Tableau II.7: Propriétés électriques de différentes résines époxy.....	21
Tableau III.1: Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales.....	28
Tableau III.2 : Composition chimique des fibres de palme.....	35
Tableau IV.1: Les différentes formulations choisies pour la préparation de nos échantillons.....	45
Tableau V.1 : Fréquences caractéristiques de l'UPR vierge.....	51
Tableau V.2 : Attributions des principales bandes observées sur le spectre FTIR des fibres végétales.....	51/52

Liste des abréviations

UP : Polyesters insaturés.

EP : Résines époxy.

UV : Rayonnement ultraviolet.

Tg : Température de transition vitreuse.

E : Module des pertes mécaniques.

DPLF : Fibres des feuilles de palmiers dattiers.

FTIR : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.

NaOH : L'hydroxyde de sodium (la soude).

MPS : 3- γ -méthacrylpropyl triéthoxysilane.

KBr : Bromure de potassium.

FTIR : Analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier

Résumé

L'objectif principal de ce travail s'oriente vers l'étude des composites à base de polyester insaturé (UP) qui est en cours de l'élaboration avec des déchets naturels à diverses proportions afin de pouvoir conduire à l'amélioration du polymère. Ces déchets naturels de la région de Biskra sont des fibres de palmier dattier DPLF. Deux types de composites ont été synthétisés Polyester – DPLF 15 et 30% respectivement, non traitée et traitée par NaOH et le silane. La spectroscopie FTIR et l'absorption d'eau ont fait l'objet d'une étude de ces matériaux. Cette recherche montre que la caractérisation structurale a été suivie par spectroscopie FTIR; L'analyse relative à l'absorption d'eau a montré que le taux d'absorption d'eau augmente avec l'augmentation du pourcentage de fibre incorporée dans le polymère, alors que le traitement chimique préalable (par : NaOH et Silane) de la fibre DPLF augmente le caractère absorbant du composite. On remarque que le taux d'absorption d'eau de composites traités par NaOH est le plus élevé par rapport à le taux d'absorption d'eau de composites traités par silane.

Mots clés : Polyester ; DPLF ; composites ; absorption ; caractérisation.

Abstract

The main objective of this work is towards the study of composites based on unsaturated polyester (UP) which is being developed with natural wastes in various proportions in order to potentially lead to improvement of the polymer. These natural wastes from Biskra region are fibers from the DPLF date palm. Two types of composites were synthesized Polyester - DPLF 15 and 30% respectively, untreated and treated with NaOH and silane. FTIR spectroscopy and water absorption have been investigated from these materials. This research shows that the structural characterization was followed by FTIR spectroscopy; The analysis relating to the water absorption showed that the water absorption rate increases with the increase in the percentage of fiber incorporated in the polymer, while the prior chemical treatment (by: NaOH and Silane) of the DPLF fiber increases the absorbency of the composite. It is noted that the water absorption rate of composites treated with NaOH is the highest compared to the water absorption rate of composites treated with silane.

Keywords: Polyester; DPLF; composites; absorption; characterization.

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères sont de plus en plus présents dans la vie quotidienne. De tout temps l'homme a cherché à les exploiter pour se nourrir, pour produire de l'énergie, pour construire, améliorer et agrémenter son habitat, pour se déplacer et transporter, mais aussi pour décorer.

Cependant, on les utilise rarement seuls, mais combinés à d'autres matériaux, permettant ainsi d'associer les propriétés de chacun.

Les matériaux composites à fibre naturelle occupent une place importante dans l'histoire de la technologie. La mise en valeur des ressources végétales apporte une alternative forte intéressante aux problèmes environnementaux engendrés et à l'épuisement probable, des ressources fossiles. Cette nouvelle catégorie de matériaux se distingue par des propriétés, telles qu'une rigidité élevée, un bas prix, une faible densité, un caractère écologique du fait qu'ils sont issus de ressources renouvelables et biodégradables. Par ailleurs, elle demande peu d'énergie pour être produite.

L'Algérie a une grande ressource collectée à partir des déchets agricoles de palmier dattier. On rapporte que certains agriculteurs utilisent partiellement ce bois de palmier, mais la plus grande partie de la matière est jetée comme déchet. En effet, le développement de matériaux composites renforcés à partir de ce type de déchets peut être une excellente solution d'un point de vue environnemental. Il a été rapporté que l'utilisation de fibres de palmier dattier avec différents types de polymères peut améliorer les caractéristiques des composites comme la résistance à la traction, le module d'Young, la résistance à la flexion et le module de flexion, les propriétés thermiques et acoustiques. C'est ce qui nous a poussés à les utiliser comme additifs avec le polyester, afin de former des matériaux composites largement utilisés.

Bien que les fibres végétales soient souvent présentées comme nouvelles et révolutionnaires, en revanche, certains inconvénients constituent un frein au niveau de leurs développements industriels, à savoir: la stabilité thermique limitée, leurs propriétés non constantes qui dépendent des conditions climatiques et surtout leurs caractères hydrophiles responsables de l'absorption d'humidité par le biais des liaisons hydrogènes, provoquant ainsi le gonflement du matériau et par conséquent détérioration de ses propriétés. Pour minimiser ces problèmes, la

modification de la surface des fibres est généralement nécessaire afin d'améliorer leur adhésion avec la matrice polymérique et réduire l'absorption d'humidité. Il a été démontré qu'un traitement approprié appliqué sur les fibres peut entraîner une compatibilité avec la matrice polymère, ce qui améliore la qualité des composites. Des méthodes variées comme le traitement alcalin, le traitement avec des silanes ont permis d'améliorer la compatibilité des fibres avec la matrice polymérique.

Dans ce contexte, nous avons étudié les composites à base de polyester insaturé « UP » et de fibres, notre étude s'articule autour de l'élaboration des plaques de composites, et de l'étude du pouvoir d'absorption d'eau.

Le mémoire est composé d'une introduction générale, cinq chapitres, une conclusion générale et de listes de références bibliographiques.

En introduction générale, on expose l'utilité et l'intérêt de travail entrepris.

Le premier chapitre aborde les notions générales sur les polymères (définition, structure...)

Le deuxième chapitre couvre des généralités sur les polymères thermodurcissables : Les polyesters insaturés UP (le but de cette étude) et les résines époxy.

Le troisième chapitre est une recherche bibliographique sur les composites à base de fibres naturelles.

- La première partie de ce chapitre expose une synthèse bibliographique sur les matériaux composites, les fibres végétales et leurs caractéristiques, compositions chimiques.
- La deuxième partie est consacrée à une étude bibliographique sur les déchets de palmiers.

Le quatrième chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse utilisée pour l'élaboration des composites à base de polyester insaturé UP et les diverses techniques de caractérisation utilisées.

Le cinquième chapitre est une discussion et interprétation des résultats obtenus.

La conclusion générale termine le mémoire et couvre des résultats importants obtenus lors de ce travail.

Chapitre I

Notions générales sur les polymères

Chapitre I : Notions générales sur les polymères

Introduction

Les «nombreuses choses» répertoriées par le walrus sont en fait très similaires dans leur composition chimique et leur structure. Si nous considérons uniquement les navires en bois, alors toutes les choses sur la liste sont composées de grands cadres en carbone appelés polymères. Depuis 1872, les chimistes ont identifié les polymères communs produits par les plantes et les animaux, principalement les protéines (collagène, kératine) et les glucides (cellulose, amidon). En 1922, le chimiste allemand Hermann Staudinger introduisit la notion de macromolécule, molécule comportant plusieurs milliers à plusieurs centaines de milliers d'atomes. Cette notion permet de poser les bases de l'étude des polymères, composants essentiels des matières plastiques et des élastomères. En se substituant aux matériaux traditionnels tels que les métaux, le bois, le verre ou le textile, la production de plastiques est sans cesse croissante depuis pratiquement un siècle. [1]

Le choix d'un polymère pour certaine application nécessite une connaissance approfondie de leurs différentes propriétés structurales, thermiques, mécaniques, etc. Ce chapitre est une étude bibliographique qui englobe des généralités sur les polymères.

I.1. Définition du polymère

Le mot polymère d'origine Grec *polus* -meros, est composé de deux mots, « *polus* » qui veut dire plusieurs et « *méros* » qui veut dire partie est par définition une macromolécule organique ou inorganique constituée de l'enchaînement répété d'un même motif. Les monomères sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. [2]

Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires caractérisées par leur masse molaire très supérieure à celles des molécules simples, il en résulte, pour le polymère résultant des propriétés nouvelles utilisables, en particulier dans le domaine des matériaux.

Le processus dont on a parlé peut-être schématisé comme suit :



Où M est la molécule de monomère, M_n est la molécule de polymère.

n : le nombre de motifs monomères de la macromolécule (le degré de polymérisation). [3]

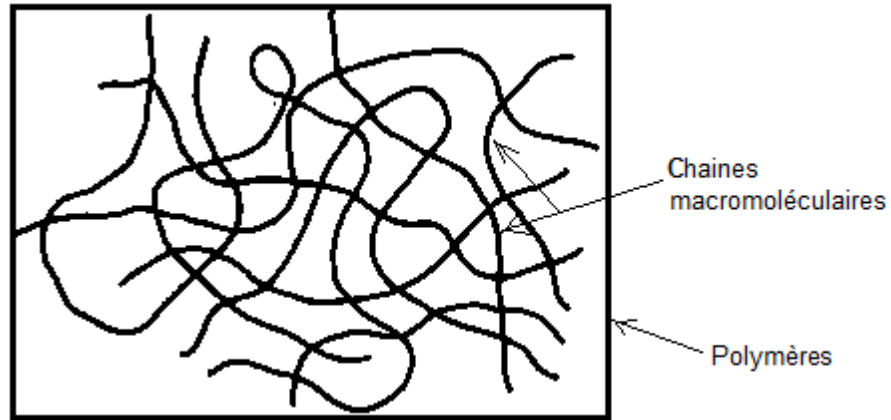


Figure I.1 : Ensemble de macromolécules formant un polymère.

I.2. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs critères :

I.2.1. Selon leur origine

I.2.1.1. Les polymères naturels

Les polymères naturels sont issus des règnes végétal ou animal. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc. [4]

I.2.1.2. Les polymères artificiels (dérivent des polymères naturels)

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.

Exemples :

Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...etc.).

Ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre). [4]

I.2.1.3. Les polymères synthétiques

Totalement issus du génie de l'Homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés dans la suite de ce mémoire. [4]

I.2.2. Selon leur domaine d'application

I.2.2.1. Les polymères de grande diffusion (ou polymères de commodité)

Dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien. Le polyéthylène, le poly (chlorure de vinyle), le polystyrène et quelques autres sont à classer dans cette catégorie, ils présentent une importance économique considérable. [5]

I.2.2.2. Les polymères techniques

Ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) dans de nombreuses applications, les polyamides, les poly acétals... font partie de cette famille. [5]

I.2.2.3. Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction)

Présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc. [5]

I.2.3. Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

I.2.3.1. Polymères linéaires (ou monodimensionnels)

L'enchaînement des monomères s'effectue dans une seule direction de l'espace. Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères, de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère. [4]

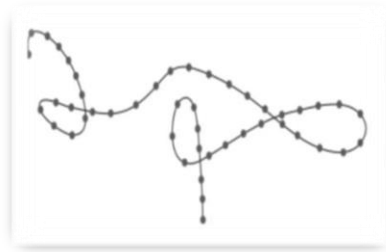


Figure I.2: Polymère linéaire.

I.2.3.2. Polymères bidimensionnels

L'enchaînement des monomères s'effectue dans deux directions de l'espace.

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...), dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples. [4]

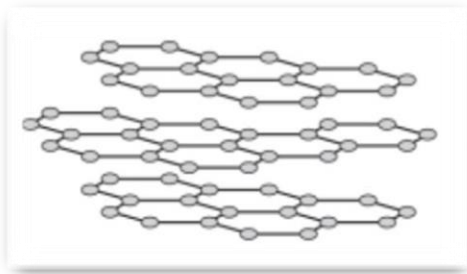


Figure I.3 : Polymère bidimensionnel.

I.2.3.3. Polymères tridimensionnels

L'enchaînement des monomères s'effectue dans trois directions de l'espace.

Résultant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux, ils peuvent aussi être obtenus par la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires, leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. [4]

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système est représenté comme suit sur Figure (I.4).

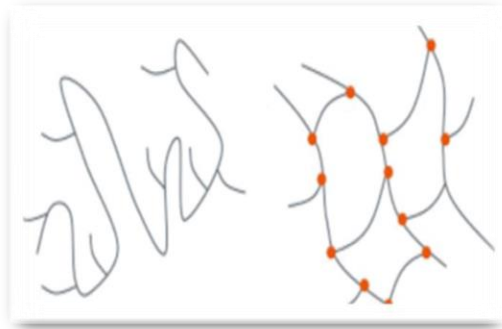


Figure I.4 : Polymère tridimensionnel.

I.2.4. Classification selon la structure chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

I.2.4.1. Les homopolymères

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont de longues chaînes formées par la répétition d'un monomère. [1]

Exemple : le polystyrène

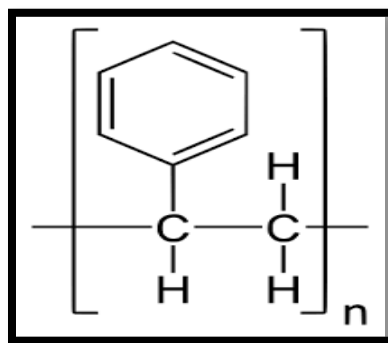


Figure I.5 : Homopolymère polystyrène.

I.2.4.2. Les copolymères

Sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles : le mode statistique, alterné, séquencé.

➤ **Copolymère statistique**

Les monomères A et B sont distribués de façon aléatoire dans les chaînes macromoléculaires : A-A-B-A-B-B-B-A

➤ **Copolymère alterné**

Les monomères A et B sont distribués d'une manière alternée dans les chaînes macromoléculaires : A-B-A-B-A-B-A-B

➤ **Copolymère séquencé**

On trouve des blocs de monomère A suivi des blocs de monomère B

A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-B

I.2.5. Selon leur morphologie

I.2.5.1. Polymère amorphe

Est une forme stable de la matière qui tend à se transformer en cristal si les conditions thermodynamiques et cinétiques le permettent (les chaînes sont comme une pelote de laine et l'état est mou). [6]

I.2.5.2. Polymère cristallins

Ont la structure solide cristalline constituée par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière (les molécules disposées selon une forte structure ordonnée et régulière à répétition). Les chaînes étant liées entre elles par des liaisons de Van der Waals ou des ponts hydrogènes. [6]

I.2.6. Selon le comportement thermique

Les polymères sont classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

I.2.6.1. Thermoplastiques

Ils se ramollissent lorsqu'on les chauffe au-dessus d'une certaine température sans modification de liaisons chimiques, mais qui redeviennent solides en dessous. Ce type de polymère conserve de façon réversible sa thermoplasticité initiale. Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées, la cohésion entre les chaînes moléculaires est assurée par des liaisons secondaires de Van der Waals. Certains de ces polymères sont semi-cristallins, ils contiennent alors des zones amorphes et des régions cristallines ordonnées. [7]

Exemple : Polyéthylène, Polypropylène, Polychlorure de vinyle.

I.2.6.2. Elastomères

Elastomères est le terme générique désignant des polymères à hauts poids moléculaires et dotés de propriétés élastiques (allongement réversible important). Les élastomères sont des matériaux amorphes, Ils sont constitués de macromolécules linéaires reliées entre elles par quelques pontages entre leurs chaînes, Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. [7]

Exemple : caoutchouc naturel, polybutadiène et polyisoprène.


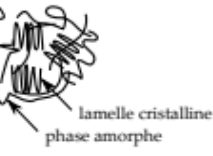


I.2.6.3. Thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables sont amorphes et sont formés par un réseau tridimensionnel de macromolécules.

Ils sont réticulés, le taux de réticulation étant de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères.

Ils commencent par se ramollir sous l'action de la chaleur puis se durcissent progressivement pour atteindre un état solide de façon irréversible. Exemple : résines phénol/formol ; bakélite, galalithe, [7]

Tableaux I.1 : Comportement mécanique des différentes classes de polymères en fonction de la température.

Thermoplastique	Amorphe 	<p>Vitreux T_g Etat caoutchoutique temporaire T_d Décomposition thermique</p> <p>→ Température</p> <p>Module élastique élevé Module = quelques MPa, Allongement réversible $\leq 200\%$</p> <p>Désenchevêtrement → Fluide</p>
	Semi-cristallin 	<p>Vitreux T_g Etat caoutchoutique T_f Fluide T_d Décomposition thermique</p> <p>→ Température</p> <p>Module élastique élevé Module : augmente avec la cristallinité, Allongement réversible $\leq 200\%$</p>
Elastomère	(Amorphe) 	<p>Vitreux $T_g < 0^\circ C$ Etat caoutchoutique T_d Décomposition thermique</p> <p>→ Température</p> <p>Module élastique élevé Module ≈ 0.1 à 10 MPa, Allongement réversible $\leq 1000\%$</p>
Thermodurcissable	(Amorphe) 	<p>Vitreux T_g Etat caoutchoutique T_d Décomposition thermique</p> <p>→ Température</p> <p>Module élastique élevé Module ≈ 10 à 50 MPa, Allongement réversible faible</p>

I.3. Utilités de polymères

I.3.1. Intérêt des polymères dans notre vie

Les polymères jouent un rôle très intéressant à cause de :

- Leurs propriétés, thermiques, optiques, électriques et chimiques.
- Propriétés mécaniques et élastiques intéressantes.
- Abondance et disponibilité à coût réduit.
- Possibilité d'avoir des matériaux de toutes les formes, de toutes les épaisseurs.
- Taux de vieillissement faible en fonction du temps.
- Flexibilité et légèreté. [8]

I.3.2. Applications des polymères

Les polymères sont fortement utilisés dans (**Figure I.6**)

- L'emballage des produits alimentaires, emballage de transport.
- Les secteurs du bâtiment.
- Les secteurs de l'automobile, l'aéronautique et les bateaux.
- L'industrie de l'électroménager, du textile, de l'électricité et de l'agriculture. [8]



Figure I.6 : Quelques applications des polymères.

Chapitre II

Les polymères

*thermodurcissables : Les
polyesters insaturés UP et les
résines époxy EP*

Chapitre II : Les polymères thermodurcissables : Les polyesters insaturés UP et les résines époxy EP

Introduction

On peut décomposer les polymères en deux grandes classes :

Les thermoplastiques et les thermodurcissables. Nous nous intéressons aux polymères thermodurcissables.

Un polymère thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermo durci.

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et invisible.

Les polymères thermodurcissables sont les matrices les plus utilisées dans la production de matériaux composites. Nous mentionnons les plus utilisés par l'ordre décroissant en tonnage :

- Les résines polyesters insaturées. (Polyesters condensés, vinyl esters, dérivés allyliques etc.).
- Les résines de condensations : (Phénoliques, aminoplastes, etc.).
- Les résines époxydes.

La première partie de ce chapitre porte sur la présentation du polyester insaturé.

La deuxième partie est consacrée à la présentation de la résine époxy.

II.1. Les polyesters insaturés

II.1.1. Définition du polyester insaturé

C'est la résine la plus utilisée dans l'application composite de grande distribution. Une résine de polyester insaturé contenant un monomère (généralement le styrène) est réticulée à température ambiante par addition d'un catalyseur de type peroxyde organique et d'un accélérateur. Elle passe successivement de l'état liquide visqueux initial à l'état de gel, puis à l'état de solide infusible. [9]

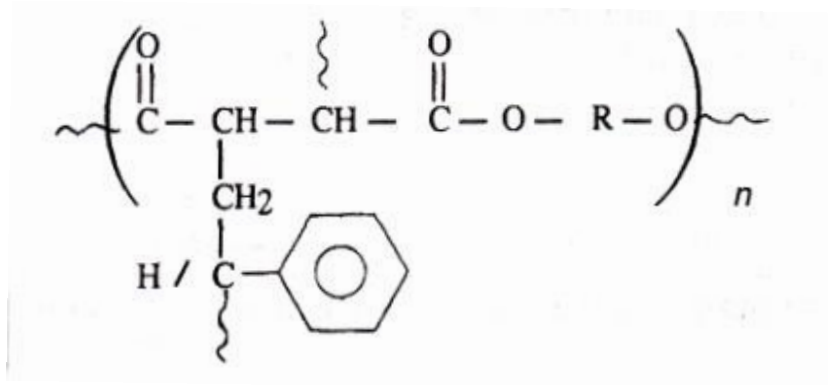


Figure II.1 : Formule du polyester insaturé (UP). [10]

II.1.2. Synthèse de la résine UP

Les résines polyesters insaturés (UP) sont des mélanges composés de ce qu'on appelle un prépolymère polyester (oligomères polymérisables) et d'un monomère vinylique.

Le prépolymère est un polycondensat d'un ou plusieurs glycols avec un ou plusieurs acides (et/ou anhydride de diacide), dont l'un au moins contient une double liaison éthylénique. Ce prépolymère est mis en solution dans un monomère insaturé, qui sert dans un premier temps de solvant et dont les insaturations éthyléniques sont susceptibles de réagir ultérieurement par copolymérisation radicalaire avec les doubles liaisons des prépolymères polyesters.

Ce mélange, désigné sous le nom de résine polyester insaturé, est stabilisé par des inhibiteurs afin d'éviter tout avancement d'une éventuelle réaction, sous l'action de la température ou de radiations lumineuses en assurant ainsi sa conservation au stockage.

L'apport d'un amorceur radicalaire à la résine UP en présence d'un accélérateur, conduit à la formation de matériaux réticulés, infusibles et insolubles dans tous les solvants (figure II.2).

Les résines UP sont rarement utilisées seules, elles sont mélangées à différentes charges dont le rôle est de faciliter la mise en œuvre ou d'améliorer certaines propriétés, comme la dureté, la réaction au feu, la thixotropie, la viscosité, le retrait, etc.

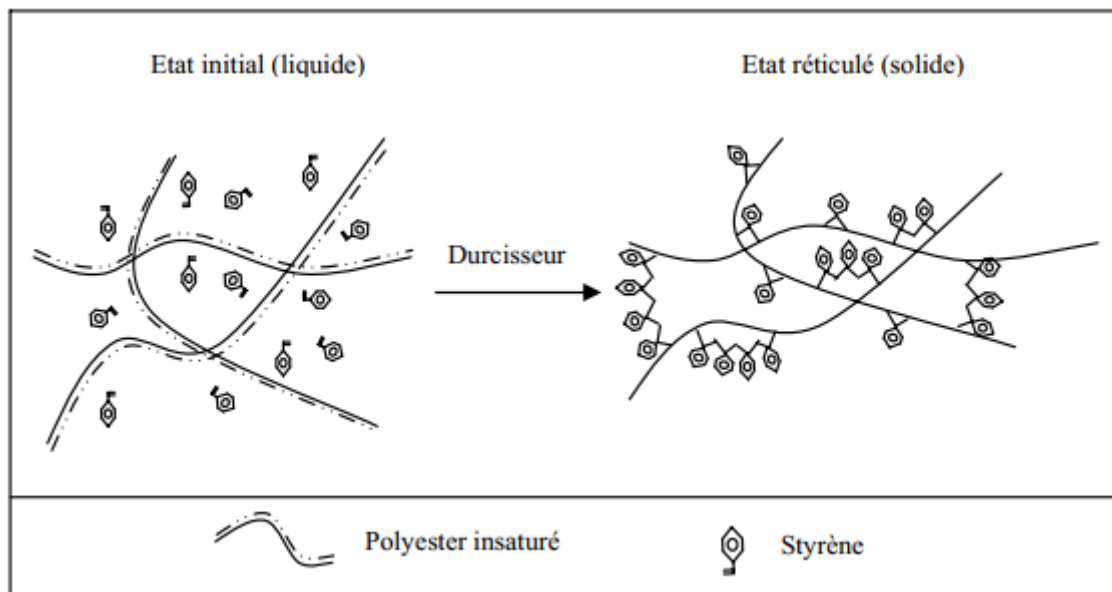


Figure II.2 : Représentation schématique de la formation de réseau tridimensionnel d'un polyester insaturé. [11]

II.1.3. Les avantages et les inconvénients de la résine Polyesters insaturés sont représentés dans le tableau (II.2) : [12]

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients de la résine UP.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Bonne accroche sur fibres de verre - Bonne résistance chimique - Mise en œuvre facile - Tenue en température (> 150 °C) - Prix réduit 	<ul style="list-style-type: none"> - Inflammabilité (sauf résines chlorées) - Tenue vapeur et eau bouillante - Retrait important (6 à 15 %) - Durée de conservation en pot limitée

II.1.4. Différentes classes de résines UP

Les résines UP peuvent être classées en différentes catégories en fonction de la composition du polyester. Les résines UP pures maléiques, orthophtaliques et isophtaliques font partie des UPR les plus courantes.

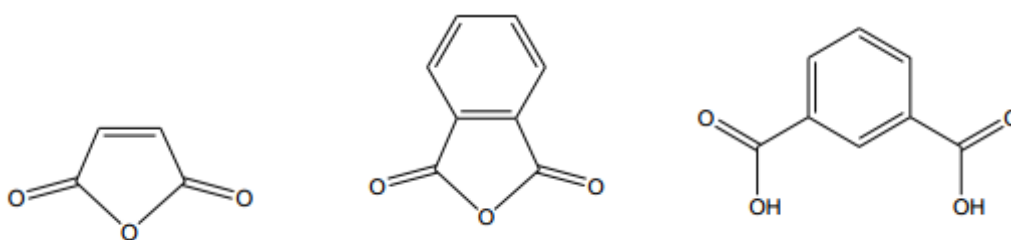
Une résine UP est dite : [13 ,14]

- **pure maléique** si le polyester est synthétisé à partir d'anhydride maléique (ou d'acide

maléique ou fumarique) et d'un ou plusieurs glycols. Les résines vinylesters ont une excellente résistance chimique.

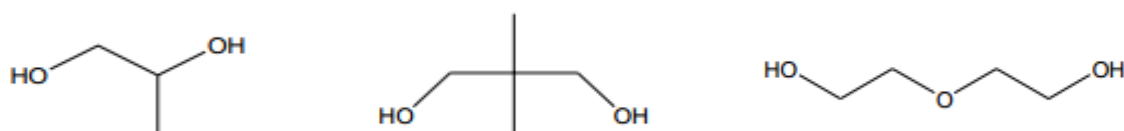
- **orthophtalique** si le polyester est synthétisé à partir d'un mélange d'anhydride maléique et d'anhydride orthophtalique (ou des diacides correspondants), ainsi que d'un ou plusieurs glycols. Les résines orthophtaliques sont les plus couramment utilisées et sont faciles à mettre en œuvre.

- **isophtalique** si le polyester est synthétisé à partir d'un mélange d'anhydride maléique (ou des diacides correspondants) et d'acide isophtalique, ainsi que d'un ou plusieurs glycols. Les résines isophtaliques offrent une meilleure tenue en milieu humide et un meilleur vieillissement.



Anhydride maléique (AM) Anhydride orthophtalique (AO) Acide isophtalique (AI)

Figure II.3 : Anhydrides et diacides couramment utilisés pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé



Propylène glycol (PG) Néopentyle glycol (NPG) Diéthylène glycol (DEG)

Figure II.4 : Glycols couramment utilisés pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé. [14]

II.1.5. Propriétés de la résine polyester insaturé :

1. Propriétés physiques

Les résines (seules) sont transparentes. Les renforts ou charges diminuent la transmission lumineuse de l'objet fini. La masse volumique de la résine est : 1200 Kg/m³ [15].

Tableau II.2 : Caractéristiques de deux résines polyester [16].

Résine	Propriétés physiques				
	Résistance à la flexion (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Module en traction (GPa)	Déformation à la rupture %	Température maximale °C
Orthorhthalate	120	60	3.6	2.5	85
Isophthalate	125	75	3.5	1.5	100

2. Propriétés mécaniques

Les polyesters insaturés sont rarement utilisés seuls mais presque toujours associés à des charges - carbonate de calcium, silice, mica... - ou à des fibres. Les propriétés mécaniques observées dépendent totalement de la nature de l'agent de renforcement. [10] On prendra soin que l'humidité et la température ambiante, lors de la mise en œuvre, n'affectent pas les propriétés mécaniques du produit final (température supérieure à 15 °C et pas de mise en œuvre par forte humidité).

La technique elle-même affectera les propriétés suivant qu'elle permet d'utiliser des fibres orientées, des tissus ou des mats [17].

Le tableau II.3 - présente les propriétés mécaniques des polyesters insaturés (UP) [17]

Tableau II.3 : Les propriétés mécaniques des polyesters insaturés (UP)

Module d'élasticité en traction	2, 8 à 3,5 GPa
Module d'élasticité en flexion	3 à 4,5 GPa
Contrainte à la rupture en traction	50 à 80 MPa
Contrainte à la rupture en flexion	90 à 130 MPa
Allongement à la rupture en traction	2 à 5 %
Allongement à la rupture en flexion	7 à 9 %

Résistance en compression	90 à 200 MPa
Résistance en cisaillement	10 à 20 MPa

3. Propriétés chimiques

Les polyesters résistent bien aux acides non oxydants, aux solutions salines à température ambiante), aux solvants tels que alcools, hydrocarbures aliphatiques, mais ils sont attaqués par les solvants chlorés, cétones, esters, acides oxydants, bases... A long terme, on peut observer un endommagement (fissures, cloques) des polyesters dans un milieu humide. La stabilité dépend fortement de la structure du polyester. Certaines résines sont homologuées pour un contact avec des aliments [15].

4. Propriétés électriques

Les polyesters insaturés présentent d'excellentes propriétés d'isolants électriques.

Le tableau II.4 – présente les propriétés électriques des différents polyesters insaturés (UP) [10].

Tableau II.4 : Les propriétés électriques des différents polyesters insaturés (UP)

Résistivité volumique	10^{14} à 10^{15} Ω .cm
Permittivité relative	3 à 9
Facteur de pertes diélectriques	0.003 à 0.06

5. Propriétés thermiques

Les polyesters insaturés sont inflammables mais peuvent être rendus auto extinguisibles par addition de charges. Ils présentent une bonne tenue à la température jusqu'à 130 °C [10].

6. Stabilité dimensionnelle

Les polyesters insaturés présentent un retrait au moulage très important. L'adjonction de thermoplastiques diminue cet inconvénient [10].

II.1.6. Notion de stabilité thermique

L'expression «stabilité thermique» tend actuellement à désigner exclusivement la résistance à la décomposition. En fait, cette notion renvoie à un comportement du polymère dans des conditions artificielles où la chaleur intervient comme seul agent de dégradation. En

réalité, d'autres agents d'attaque (l'oxygène de l'air, l'humidité, les radiations) peuvent intervenir seuls ou en se combinant à la chaleur [18].

S.J. Evans 1, P.J. Haines, G.A. Skinner ont révélé que la dégradation thermo-oxydante d'une résine polyester insaturée est survenue en trois étapes. E. Kandare, B.K. Kandola, D. Price, S. Nazare ont observé que la première étape de la perte de masse est indépendante de la consommation d'oxygène. Quant à la deuxième étape, elle consomme peu d'oxygène avec une perte de masse de 80%. La troisième étape est attribuée à l'oxydation des produits carbonnés formés à la deuxième étape (figure II.5).

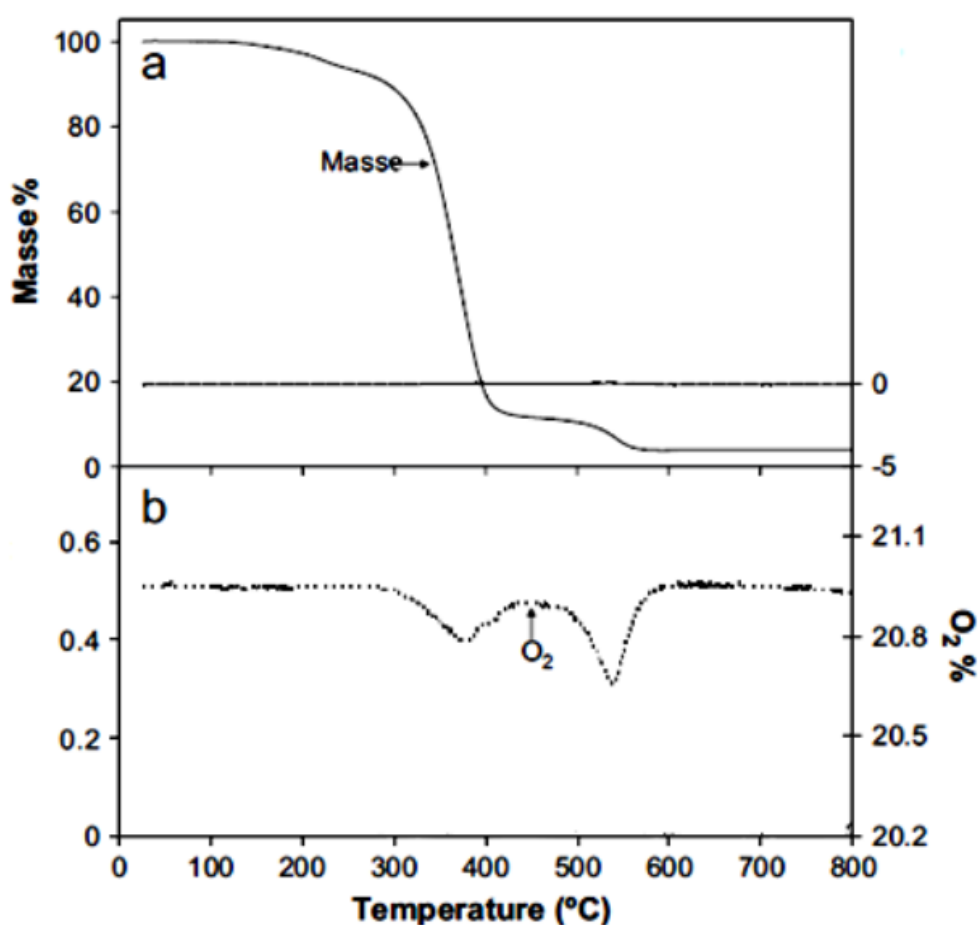


Figure II.5 : Thermogravimétrie de la résine UP sous air. (b): consommation d'O₂ lors de la décomposition de la résine. [18]

II.1.7. Applications d'UPR

Les marchés des résines polyesters se développent régulièrement; ceux des polyesters renforcés progressent notablement en Europe. Les principales applications sont les suivantes :

- Polyesters non renforcés - environ 18 % du marché total des polyesters: vernis gel-coats, boutons, inclusions, mastics, mortiers et bétons, pierres et marbres reconstitués, faux-bois.
- Polyesters renforcés fibres de verre - environ 82 % du marché total des polyesters :
 - transports, automobile : pièces de carrosserie, pare-chocs, cabines;
 - bâtiment : plaques planes et ondulées, profilés, dômes, coupoles, éléments de façade, unités sanitaires, piscines;
 - réservoirs, citernes, appareils de génie chimique : cuves à vin, à feu, citernes d'épandage, silos; revêtements de réacteurs chimiques;
 - électricité et électronique : armoires, boîtiers, isolants, chemins de câbles citernes;
 - sports et loisirs : bateaux de plaisance, chalutiers, planches à voile, télécabines. Les polyesters insaturés nécessitent des temps de cuisson lents. Ils présentent un retrait relativement important. [10]

II.2. Les résines époxy (EP)

II.2.1. Définition de la résine époxy

Les époxy sont des résines thermodurcissables qui réticulent de façon irréversible.

Elles polymérisent à l'aide d'un durcisseur et d'un accélérateur et ont une structure macromoléculaire tridimensionnelle. La polymérisation a lieu à température ambiante également.

La faible absorption d'eau et l'absence de post-retrait assurent au polymère une bonne résistance aux divers agents chimiques. Ces deux propriétés permettent d'obtenir une protection importante contre la corrosion chimique. [19]

II.2.2. Les avantages et les inconvénients de la résine époxy

Sont représentés dans le tableau (II.5)

Tableau II.5 : Les avantages et inconvénients des résines époxydes [20].

Avantages	Inconvénients
- Tenue mécanique, thermique, chimique et fatigue - Faible retrait (1 à 2 %)	- Prix élevé - Sensibilité à l'humidité et aux radiations UV

- Excellente adhérence sur fibres	- Vieillessement sous température
- Auto-extinguibilité	- Sensibilité aux chocs
- Mise en œuvre facile, sans solvant.	- Temps de polymérisation

II.2.3. Propriétés de la résine époxy

1. Propriétés physiques

L'existence de fonctions OH dans les polyépoxydes est l'une des principales raisons de leur bonne adhérence sur des supports polaires. Les époxys sont d'excellents adhésifs, d'où la nécessité d'utiliser des agents de démoulage (silicones, films de polyéthylène). Les époxys sous faible épaisseur peuvent présenter une hygroscopie gênante car la reprise d'eau diminue la température de transition vitreuse et donc la température de service [10].

La masse volumique de la résine est : 1100 à 1500 Kg/m³

2. Propriétés mécaniques

À cause de leur caractère très réticulé (Les époxys sont généralement moins rigides que les polyesters ou phénoliques ($E \sim 2,5$ à $3,5$ GPa) mais ils sont nettement plus ductiles et tenaces [15]), les époxys ont une très bonne stabilité dimensionnelle. Les propriétés mécaniques dépendent de la nature des charges, fibres de haut module en particulier : verre, carbone, aramides. La cohésion de la résine avec la fibre peut être amoindrie à long terme par l'humidité [10].

Le tableau II.6 – présente les caractéristiques mécaniques des résines époxydes [17].

Tableau II.6 : Les caractéristiques mécaniques des résines époxydes

Masse volumique	1100 à 1500 Kg/m ³
Module d'élasticité en traction	3 à 5 GPa
Contrainte à la rupture en traction	60 à 80 MPa
Contrainte à la rupture en flexion	100 à 150 MPa
Allongement a la rupture en traction	2 à 5 %
Résistance au cisaillement	30 à 50 MPa
Température de fléchissement sous charge	290 °C

3. Propriétés chimiques

Les époxys résistent bien aux acides, aux bases fortes et à beaucoup de solvants organiques. Ils sont sensibles à la lumière solaire [10].

Les composants des époxys n'ayant pas réagi sont irritants donc le contact avec la peau est à éviter [10].

La densité de réticulation élevée confère généralement une bonne tenue aux solvants (par exemple hydrocarbonés). Dans les époxys durcis par amines, les –OH entraînant une certaine absorption d'eau [15].

4. Propriétés électriques

Les propriétés d'isolation électrique sont très bonnes, le facteur de perte diélectrique est sensible à la présence d'humidité [10].

Le tableau II.7 – présente les propriétés électriques des différentes résines époxys [10].

Tableau II.7 : Les propriétés électriques des différentes résines époxys.

Résistivité transversale	10^{12} à 10^{17} Ω .cm
Facteur de pertes diélectriques	0,002 à 0,005 de 10^3 à 10^6 Hz

5. Propriétés thermiques

La température de service continu dépend de la résine et de sa formulation, elle peut atteindre 200 °C mais se trouve généralement dans le domaine de - 80 °C à 175 °C. Les formulations d'époxy sont en général V-0 au test d'inflammabilité UL, obtenu par la présence d'additifs (époxy bromé par exemple) [10].

6. Propriétés optiques

Les époxys sont transparents à translucides, incolores (aliphatiques) à brun foncé (aromatiques). On peut envisager l'utilisation des systèmes aliphatiques comme caoutchoucs transparents [15].

7. Propriétés thermophysiques

Le coefficient de dilatation linéique peut varier entre 4 et $13 \cdot 10^{-5}$ K^{-1} . Il tend à diminuer lorsque T_g augmente. Le retrait très limité de ces résines permet la fabrication de pièces précises [15].

II.2.4. Applications de la résine époxy

Les applications principales sont les suivantes :

- les revêtements anticorrosion et d'étanchéité, qui représentent les deux tiers des usages des époxy;
- les colles et adhésifs;
- les matériaux renforcés de fibres et de tissus de verre mais aussi de carbone et de polyamides aromatiques (Nomex, Kevlar).

Les domaines d'utilisation sont très nombreux.

Les revêtements anticorrosion se trouvent dans l'automobile, les transports maritimes, la chimie, l'alimentaire, etc.

Les revêtements étanches se trouvent dans le bâtiment (murs, sols).

Le génie civil utilise des bétons d'époxy, des colles pour les ouvrages d'art.

Les transports terrestres et aériens (surfaces de commande, revêtement d'ailes, pales d'hélicoptères et de turbopropulseurs) utilisent les composites d'époxy pour des pièces de structure et les adhésifs pour l'assemblage.

L'industrie électrique et électronique utilise les époxy dans l'encapsulation, l'imprégnation (bobines), la réalisation des supports de circuits imprimés (tissus de verre).

Les composites (verre, carbone, Kevlar) sont très utilisés pour certains articles de sports: skis, raquettes de tennis, clubs de golf, cannes à pêche. [10]

Chapitre III
Généralités sur les
matériaux composites
et les fibres de palmier
dattier

Chapitre III : Généralités sur les matériaux composites et les fibres de palmier dattier

Introduction

D'une manière générale, les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer, toutes les propriétés souhaitées en termes de rigidité, résistance mécanique, ou autre propriété physico-chimique, électrique. C'est pour cela, qu'on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites. [21]

Dans ce chapitre, on présente une description des matériaux composites à renforts fibreux végétales, et situe le contexte de développement et d'utilisation de ces produits. La connaissance de la structure et la composition chimique de chacun des constituants est nécessaire pour appréhender l'étude des interactions entre les fibres de renforts et les matrices. La deuxième partie est consacré à une étude bibliographique sur les déchets de palmiers dattier et leur utilisation comme renfort dans l'élaboration des matériaux composites. En premier lieu, une description générale des palmiers dattiers est donnée notamment pour le cas de l'Algérie. La synthèse bibliographique, conduite dans le présent chapitre, met l'accent sur l'importance des propriétés morphologiques, physiques, mécaniques de renfort à base de palmiers dattier utilisé dans l'obtention des composites.

III.1.1. Présentation des fibres naturelles

Les fibres naturelles sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et d'argile étaient mélangés pour construire des murs. Au cours de la dernière décennie, les composites renforcés de fibres naturelles ont reçu une attention croissante, tant auprès du monde universitaire que de diverses industries. Il existe une grande variété de fibres naturelles qui peuvent être utilisées pour le renforcement ou comme charges.[22]

III.1.1.1. Fibres Animales

Les fibres animales telles que la soie, la laine, les cheveux, les plumes, etc., sont la deuxième source la plus importante de fibres naturelles après les fibres végétales pour le renforcement des composites. [23]

III.1.1.2. Fibres minérales

Les fibres minérales sont des fibres naturelles ou des fibres légèrement modifiées obtenues à partir de minéraux. [23]

III.1.1.3. Les fibres végétales

Les fibres végétales sont des matériaux filamenteux issus de la biomasse. Elles peuvent être extraites du fruit, de la tige ou de la feuille d'une plante cultivée, des arbustes et des herbes. Sont susceptibles d'être filées pour fabriquer des fils et des cordes.

Elles sont tissées, tricotées ou tressées pour confectionner des textiles indispensables à la société. Les fibres végétales sont généralement constituées principalement de cellulose: par exemple, le coton, le jute, le lin, la ramie, le sisal et le chanvre. Une très grande variété de fibres végétales "ligno-cellulosiques" existe dans la nature, parmi lesquelles les fibres ligno-cellulosiques du bois qui sont les plus utilisées au niveau mondial. Les proportions d'holocellulose et de lignine varient selon la nature des fibres naturelles. Chaque fibre se présente sous forme d'un composite multicouche dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant une structure rigide (la cellulose). [24]

Contrairement aux fibres synthétiques, les fibres végétales présentent une plus grande variabilité de leurs propriétés mécaniques en raison de l'âge des plantes, des conditions de croissance géographique et climatique, des méthodes de récolte, de la technologie de purification, etc. Cette variabilité pose des inconvénients pour certaines applications industrielles. Un autre inconvénient potentiel des fibres végétales est leur tendance à absorber l'eau (teneur en humidité comprise entre 5 et 10% en poids) en raison de la teneur élevée en hydroxyle de la cellulose. Par contre, leurs disponibilités en grandes quantités au prix bas, leurs bonnes propriétés mécaniques et un certain nombre de protocoles de traitement bien évalués, ont permis de réussir les fibres végétales d'être appliquées dans les matériaux composites polymériques. [25]

Les fibres végétales trouvent beaucoup d'applications dans le domaine du textile (habillement, ameublement). Vu leurs propriétés mécaniques spécifiques et leur caractère renouvelable, elles commencent à trouver des débouchés dans d'autres secteurs d'activité industrielle (emballage, automobile).



Figure III.1 : Application des matériaux composites à base de fibres naturelles. [26]

III.1.2. Composition chimique d'une fibre végétale

III.1.2.1. La cellulose

L'existence de la cellulose comme matériau commun dans les parois cellulaires végétales était d'abord découverte par Anselm Payen en 1838. La cellulose représente la molécule biologique la plus abondante sur terre.

D'un point de vue chimique, la cellulose est une macromolécule constituée par une très longue chaîne stéréo-régulière composée de maillons de glucose $C_6H_{12}O_6$ (Figure III.3). La cellulose possède une structure fibrillaire et partiellement cristalline. Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines ordonnées et de zones amorphes totalement désordonnées.

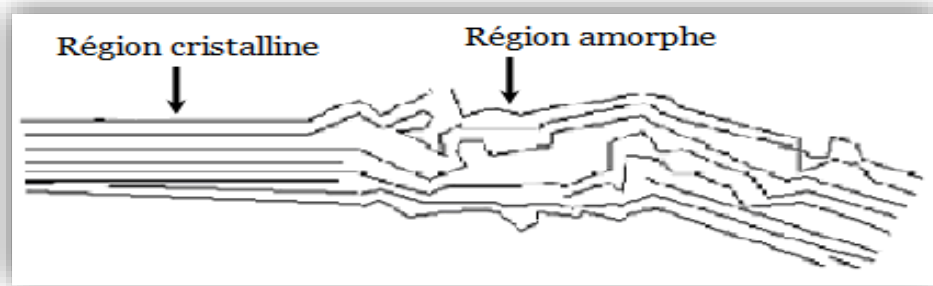


Figure III.2 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

Dans la zone cristalline, les chaînes cellulose sont disposées parallèlement les unes aux autres, liées par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires. Toutes les propriétés de la cellulose sont étroitement corrélées à la forte densité des liaisons hydrogène qui se développent entre les chaînes. Les interactions moléculaires sont fortes et assurent l'essentiel de la cohésion tout en empêchant la pénétration des réactifs. Grâce à sa grande cohésion, la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants. La cellulose est de nature très hydrophile. [27]

La quantité de cellulose dans une fibre influe sur les propriétés, l'économie de la production de fibres et l'utilité de la fibre pour diverses applications. Par exemple, les fibres ayant une teneur en cellulose plus élevée seraient préférables pour les textiles, le papier et d'autres applications fibrilles. [28]

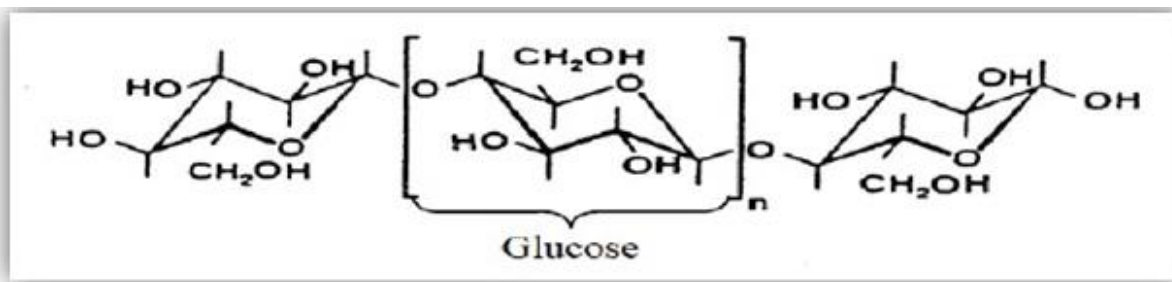


Figure III.3 : Molécule de la cellulose.

III.1.2.2. Hémicellulose

Après la cellulose, l'hémicellulose est le deuxième carbohydrate le plus abondant des parois cellulaires végétales. Les hémicelluloses sont des polysaccharides de poids moléculaire

relativement bas, avec un degré de polymérisation et d'orientation inférieur à celui de la cellulose (Figure III.4).

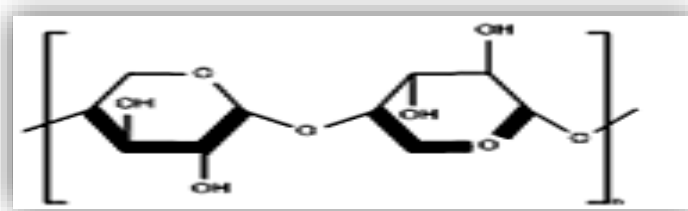


Figure III.4 : Liaison chimique du hémicellulose.

Les chaînes polymères sont beaucoup plus courtes (Densité de polarisation de 50 à 300) et ramifiées, contenant des groupes latéraux, donnant naissance à sa nature non cristalline.

L'hémicellulose est très hydrophile et soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Elles sont composées de sucres neutres: xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques. Mécaniquement, l'hémicellulose contribue peu à la rigidité et à la résistance des fibres ou des cellules individuelles. L'hémicellulose est responsable de la biodégradation, de l'absorption d'humidité et de la dégradation thermique de la fibre car elle présente moins de résistance.

Dans des conditions sèches, l'hémicellulose se décompose en dioxyde de carbone et en eau. Dans des conditions humides, l'hydrolyse acide accélère la dégradation de l'hémicellulose dans principalement des molécules de sucre. De toute évidence, ces processus de dégradation sont plus rapides à des températures plus élevées. Elles sont composées de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques. [23]

III.1.2.3. Les lignines

La lignine est une macromolécule extrêmement hétérogène composée de polymères aromatiques. Elle représente, après les polysaccharides, le polymère naturel le plus abondant sur terre. Elle participe à la rigidité structurale des parois cellulaires et protège les plantes contre l'attaque des organismes pathogènes. Les lignines sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques (l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique). La lignine est totalement amorphe et hydrophobe.

Elle n'est pas hydrolysée par les acides, mais soluble à chaud dans la soude, facilement oxydée et facilement condensable avec du phénol. [29]

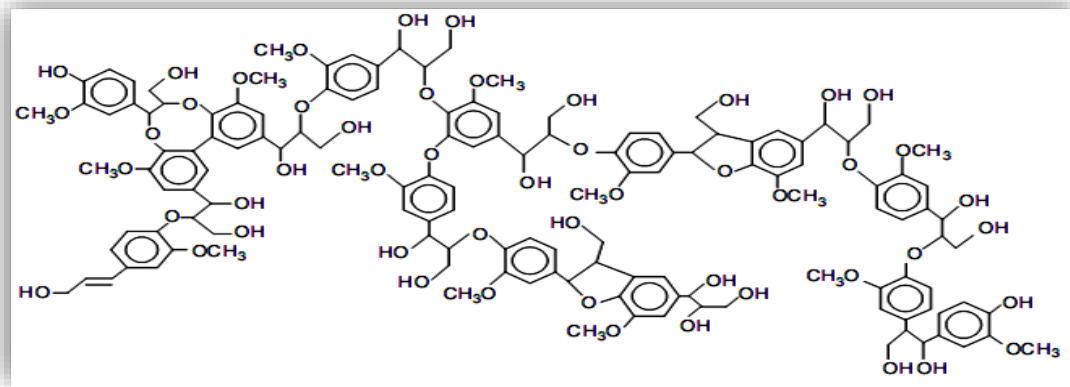


Figure III.5 : Représentation schématique de la lignine.

III.1.3. Avantages et inconvénients des fibres végétales

Les fibres lignocellulosiques ont un avantage par rapport aux fibres synthétiques, puisqu'elles forment des boucles au lieu de se rompre au cours de leur transformation et de leur fabrication. En outre, la cellulose possède une section transversale ovale aplatie qui augmente le transfert de charge en présentant un rapport d'aspect effectivement plus élevé. [30]

Le **Tableau III.1** présente les avantages et les inconvénients des fibres végétales comme renfort dans les composites.

Tableau III.1 : Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales. [31, 32]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Faible cout. - Propriétés mécaniques spécifiques importantes. - Biodégradabilité. 	<ul style="list-style-type: none"> - Absorption d'eau. - Faible stabilité dimensionnelle. - Biodégradabilité. - Faible tenue thermiques (200 à 230 °C max)

<ul style="list-style-type: none">- Non abrasif pour les outillages.- Neutre pour l'émission de CO₂.- Demande peu d'énergie pour être produite.- Pas de résidus après incinération.- Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres.- Bonne isolation thermique et acoustique.- Ressource renouvelable.	<ul style="list-style-type: none">- Fibres anisotropes.-Variation de qualité en fonction du lieu de croissance, de la météo....- Pour des applications industrielles, demande la gestion d'un stock.- Renfort discontinu.
---	--

III .1.4. Les composites

III .1.4.1. Définition

Les matériaux composites sont des matériaux solides constitués de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possèdent. Le renfort généralement de nature fibreuse permet de supporter la charge de la structure, réduit les contraintes thermiques et assure la rigidité et la résistance macroscopique. La matrice permet de lier le renfort, assurer une protection face aux agents extérieurs et transférer les charges au renfort via la liaison entre la fibre et la matrice. [33]

III.1.4.2. Composites à base de particules végétales

Dans les composites à base de renfort végétales, les géométries des renforts peuvent être adaptées aux propriétés requises et prendre différents aspects : des particules, des fibres de longueur variable ou bien encore de plaquettes. [34] Une particule par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux. [35] Les particules de grandes tailles induisent au niveau des composites à la fois une meilleure résistance à la propagation de fissures et une diminution de la

résistance à l'initiation de fissures. Les particules les plus fines et le plus fibreux bien dispersé conduisent à de meilleures propriétés mécaniques. [36]

III.1.4.3. Composites à base de fibres végétales

Un matériau composite est un composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent sous forme des fibres continues (fibres longues), soit sous forme des fibres discontinues (fibres courtes), etc. l'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites. [35]

III.1.5. Composants

Les matériaux composites sont constitués de :

III.1.5.1. Le renfort

C'est le principal porteur constitutif dans le composite (forme, volume). Le but des renforts dans les matériaux composites est d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.), électriques (résistance électrique, conductivité, ...), et d'améliorer certaines des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température ou les propriétés électriques. Les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre. [37]

III.1.5.2. Les matrice polymères

Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymérique. Le rôle de la matrice est de transmettre les efforts mécaniques (résistance à la compression ou à la flexion) aux fibres et d'assurer leurs protections chimiques et de donner la forme au produit final.

La matrice détermine en général la limite de l'environnement de service du matériau et la température d'utilisation de ce matériau. [27] Les matrices doivent présenter une bonne compatibilité avec le renfort. En outre, elles doivent avoir une masse volumique faible de manière à conserver aux matériaux composites des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées. Les résines les plus utilisées dans les matériaux composites sont :

- les résines thermodurcissables.

-les résines thermoplastiques.

Ces deux types de polymères diffèrent en leurs structures moléculaires aussi bien que leurs comportements. [35]

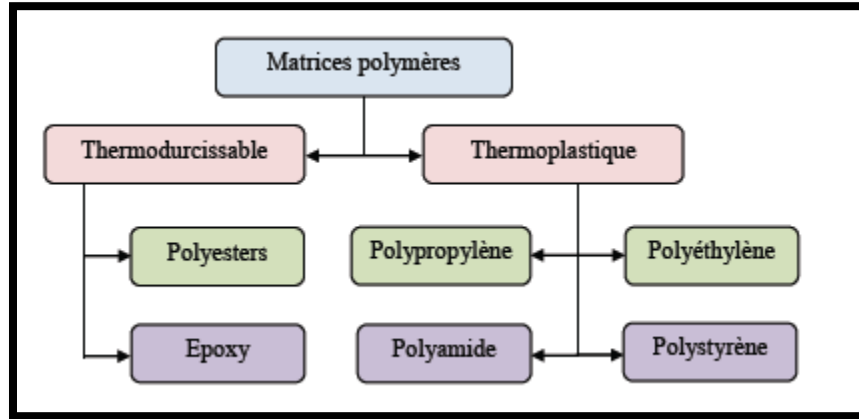


Figure III.6 : Types de matrice polymérique.

III.1.5.3. Charge

Les charges sont des particules solides non miscibles ajoutées en quelques dizaines de % à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les caractéristiques mécaniques, électriques ou thermiques, d'amélioration l'aspect de surface ou bien de réduire le prix de revient du matériau transformé

- **Charges renforçantes :** L'objet de l'incorporation de charges renforçantes est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine.
- **Charges non renforçantes :** Diminuer le coût des résines en conservant leurs performances, ou améliorer certaines de leurs propriétés. [35]

III.1.5.4. Additifs

Les additifs se trouvent en faibles quantités (quelques % et moins) et interviennent comme :

- Lubrifiants et agents de démoulage.
- Pigments et colorants. [35]

III.2. Présentation des fibres de palmier dattier

III.2.1. Généralités sur le palmier dattier

Les résidus de palmiers dattiers sont l'une des sources intéressantes des fibres naturelles car elles sont renouvelables et abondamment disponibles [38], le palmier fournit huit types de résidus (Tronc, pétiole, febrilium, rachis, épines, feuilletts, Spathe, grappes), dont on peut ajouter aussi les grains de dattes comme neuvième résidu. Ses résidus sont collectés à partir du processus d'élagage saisonnier comme une pratique agricole essentielle.

En effet, les feuilles de palmier datées sont l'une des sources naturelles importantes de fibres où les applications ont été étendues à presque tous les champs. D'autre part, le palmier dattier est considéré comme une source de matières premières à des limites industrielles. [39]

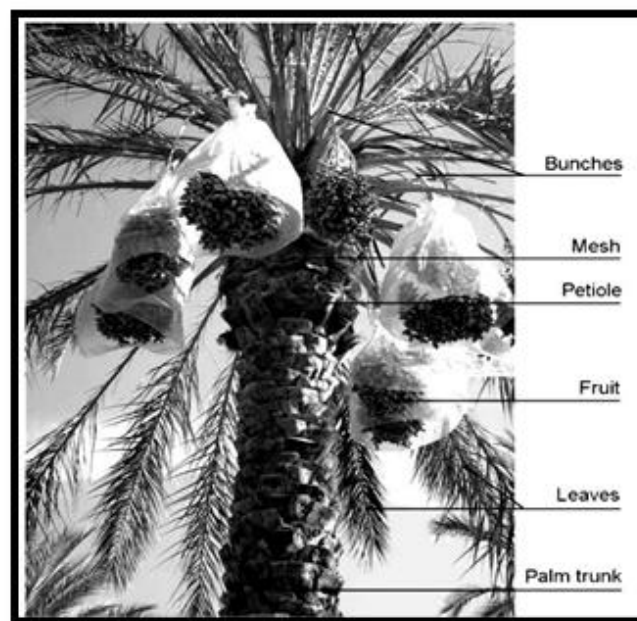


Figure III.7 : Description des principales parties du palmier dattier.

En Algérie, on dénombre environ 18.2 millions de palmier dattier dont 4.2 million dans la région de Biskra connue par sa variété de palmiers dattiers. Les palmiers de Deglet-Noor représentent 61,93% de cette diversité, suivi par les palmiers d'Elghres avec 12,90% (**Figure III. 8**). Chaque année, seulement à Biskra les palmiers dattier produisent environ 91 mille tonnes de palmes sèches au cours de sa croissance et de son évolution naturelle. La disponibilité en quantité importante des sous-produits renouvelable (la palme) des palmiers dattiers laisse envisager leur

utilisation comme renfort dans les matériaux composites. Le présent travail concerne l'extraction des fibres issues d'une palme mûre de palmier dattier types d'Elghres de la région de Biskra (Algérie). L'extraction réalisée dans plusieurs parties de la palme a permis d'élaborer à différentes fractions massiques des matériaux composites à base de résine époxyde qui a été soumis ultérieurement à la détermination expérimentale des propriétés physico-mécaniques. [40]

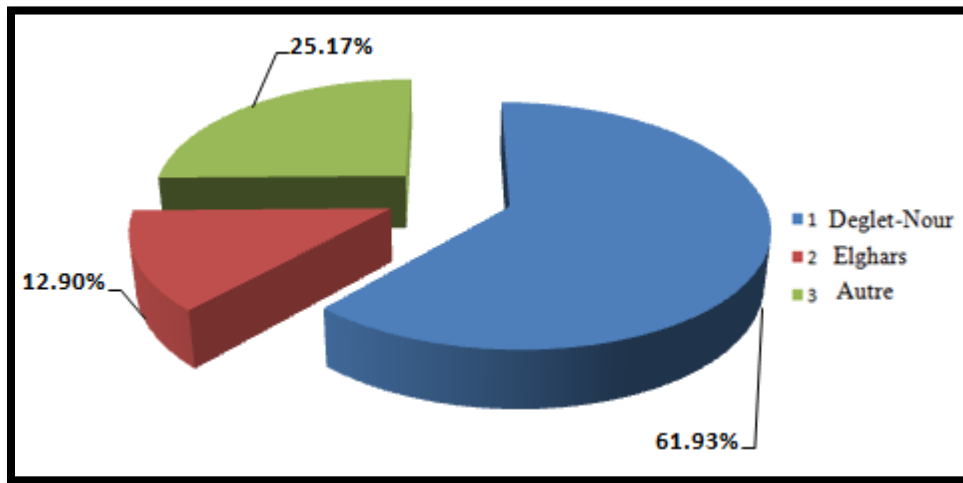


Figure III.8 : Proportion de variétés des palmiers dattiers à Biskra.

III.2.2. Déchets du palmier dattier

Une fois que les fruits de palmiers sont récoltés, de grandes quantités de rachis et des déchets de feuilles accumulés chaque année dans les terres agricoles de différents pays. Ces quantités de déchets de biomasse importants et précieux présentent un intérêt potentiel pour les différents pays car ils peuvent être considérés comme de nouvelles sources de fibres cellulosiques. Ainsi, des moyens novateurs de valoriser cette abondante ressource renouvelable devraient être trouvés. L'une de ces idées consiste à utiliser des fibres naturelles dans des composites adaptées à différentes applications industrielles. Cela peut être une façon de répondre à la demande croissante de matériaux renouvelables et biodégradables. Par conséquent, les résidus agricoles des palmiers dattiers principalement des rachis et des feuilles peuvent être considérés comme des sources de fibres renforçantes pour les matrices polymères en composite. La compétitivité des feuilles de palmier dattiers dans la formation de composites naturels adaptés aux applications industrielles automobiles a été démontrée.

D'autre part, plusieurs études ont prouvé que les feuilles de palmier dattiers ont le potentiel d'être un agent efficace dans les matériaux thermoplastiques et thermodurcissables pour être utilisés dans différentes applications industrielles. [41, 23]



Figure III.9 : Bois de palmier dattier (pétioles, feuilles et grappes) considéré souvent comme déchets agricoles sans valeur économique.

III.2.3. La palme

Les palmes appelée localement Djérid sont les feuilles du palmier constitués de rachis le long duquel sont déposés des folioles (**Figure III.10**). Elles sont longues de 4 à 7 mètres. [42] Chaque année, le palmier dattier produit un ensemble de palmes par le mouvement de bourgeon et débarrasse un nombre similaire de palmes par dessèchement. [43] L'ensemble des feuilles au sommet du stipe est appelé couronne ; elle peut faire de 6 à 10 mètres d'envergure. [42]

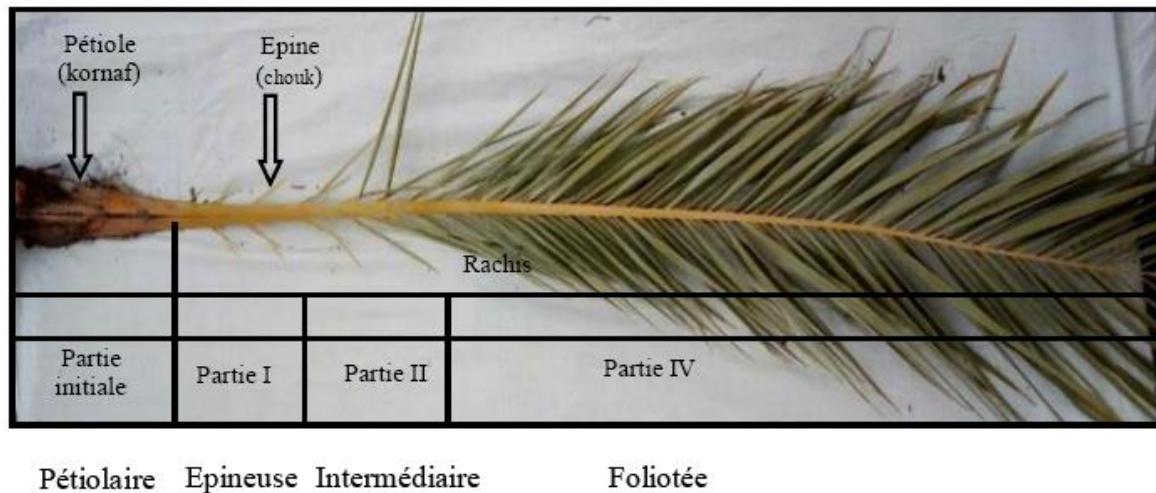


Figure III.10 : Différents parties de la palme.

III.2.4. Composition chimiques des fibres de palmier dattier [44]

La composition chimique des fibres de palmier dattier à partir des feuilles est indiquée dans le tableau suivant :

Constituent (%)	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine	Cendre	extractif
DPLF	40, 21	12,8	32,2	10,54	4,25

Tableau III.2 : composition chimique des fibres de palme

III.2.5. Effet de l’humidité

La nature hydrophile des fibres est un problème majeur pour toutes les fibres de cellulose si elles sont utilisées comme renforcement dans les composites. La teneur en humidité des fibres dépend du contenu des parties non cristallines et de la teneur en vide des fibres. Dans l'ensemble, la nature hydrophile des fibres végétales influe sur les propriétés mécaniques. [45]

C'est une préoccupation profonde car il y a des potentielles d’applications extérieures, où l’absorption d'humidité peut avoir une influence significative sur ces matériaux. Les liaisons entre les fibres naturelles (qui contiennent l'hydroxyle et d'autres groupes polaires) et les matrices relativement hydrophobes de polymère seraient affaiblies avec la prise d'eau élevée. L’interface

affaiblie va causer la réduction des propriétés mécaniques des composites. Par conséquent, l'effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques est essentiel pour les applications des composites renforcés par des fibres naturelles. À cet égard, la résistance à l'eau de ces matériaux a pu être améliorée par la modification des fibres. [46]

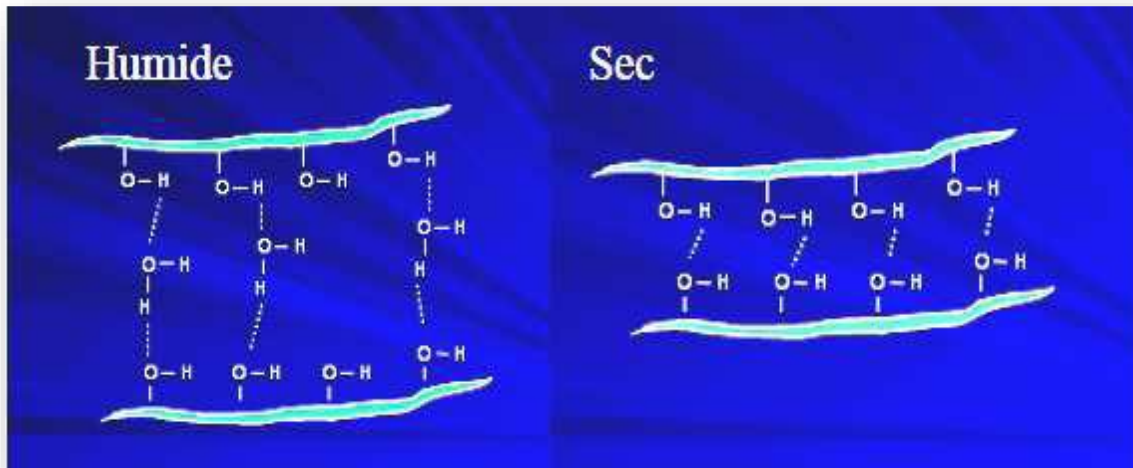


Figure III.11 : Modèle d'adhésion inter-fibres dans le cas des liaisons hydrogène en phase humide et sèche.

En amont de la fabrication du composite, plus le taux d'humidité des fibres sera élevé, plus le module élastique, la contrainte maximale et la stabilité thermique du composite diminueront ; ceci à cause de la formation de bulles, de la dégradation thermique, de la mauvaise adhésion fibres/matrice, etc. Généralement, les fibres doivent être les plus sèches possibles avant la mise en forme car l'eau sur la surface de la fibre agit comme agent de séparation dans l'interface avec une matrice polymère hydrophobe. La plupart des publications fait état d'un taux d'humidité inférieur à 8% mais il est conseillé de travailler avec un taux inférieur à 5%. [47]

Le taux d'absorption d'eau des matériaux composites dépend aussi de la température. L'augmentation de la température, accélère la mobilité des segments ce qui facilite la diffusion de l'eau dans le matériau. D'autre part, les résultats ont montré que le traitement des fibres contribue à une décroissance du taux d'absorption d'eau des composites. Ceci est dû à une diminution des groupements hydroxyles qui réagissent avec l'agent de couplage.

III.2.6. Le traitement chimique alcalin

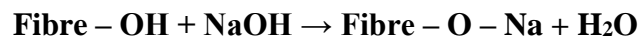
III.2.6.1. Traitement à la soude (NaOH)

Le traitement alcalin ou mercerisation est l'un des traitements chimiques les plus utilisés des fibres naturelles pour renforcer les thermoplastiques et les thermodurcissables.

La définition standard du mercerisage (proposée par la norme ASTM D 1965) est la suivante : procédé qui consiste à soumettre une fibre végétale à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important résultant en des changements dans la structure fine, la dimension, la morphologie et les propriétés mécaniques. [48]

Les modifications les importantes causées par ce traitement sont :

- La rupture de la liaison hydrogène dans la structure de réseau des fibres;
- L'augmentation de la rugosité de surface;
- L'élimination d'une certaine quantité de lignine, de cire et des huiles couvrants la paroi cellulaire de la fibre;
- Dépolymérisation de la cellulose; L'addition de l'hydroxyde de sodium (**NaOH**) à la fibre naturelle favorise l'ionisation du groupement hydroxyle selon le schéma suivant [49] :



Ainsi, le traitement alcalin influence directement sur les fibrilles cellulosiques, le degré de polymérisation, l'extraction de la lignine et des composés hémicellulosiques.

En plus, il augmente la quantité de cellulose exposée sur la surface de la fibre, augmentant ainsi le nombre de sites de réaction possible (**groupes -OH**). Par conséquent, le traitement alcalin a un effet durable sur le comportement mécanique des fibres, en particulier sur la résistance et la rigidité des fibres.

L'effet de la soude sur la fibre de cellulose est une réaction de gonflement, au cours de laquelle la structure cristalline naturelle de la cellulose relaxe. La cellulose native (telle qu'elle existe dans la nature) possède un réseau cristallin monoclinique de cellulose-I, qui peut être transformé en différentes formes polymorphes par des traitements chimiques ou thermiques. [48]

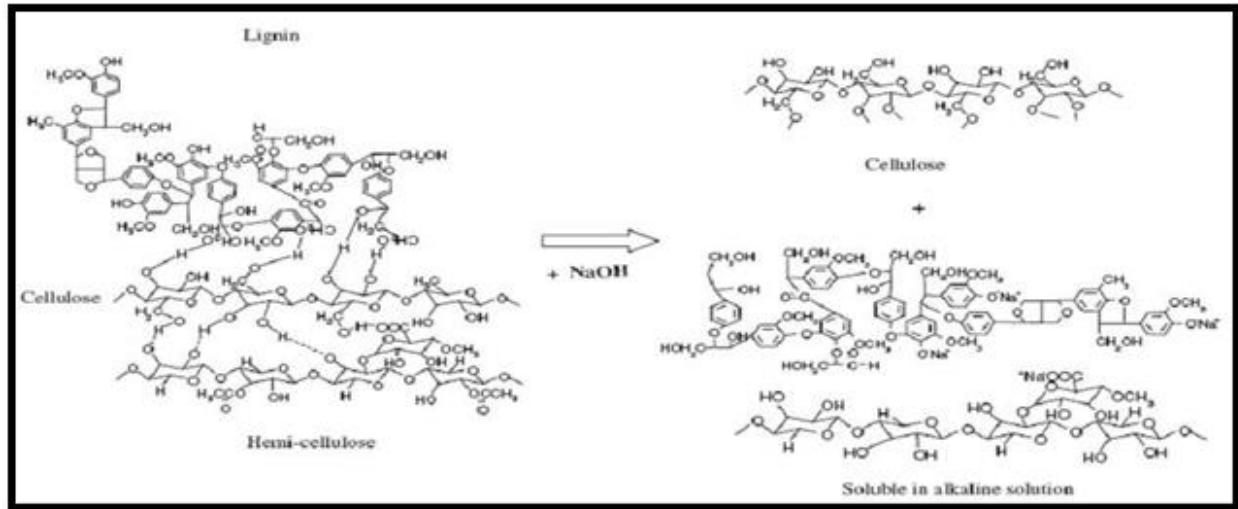


Figure III.12 : Réaction de traitement par la soude.

III.2.6.2. Traitement par les silanes

Grâce à leurs réactivités, les silanes peuvent se coupler chimiquement avec les groupements de la matrice polymère, la modification chimique des fibres par les silanes se fait par la réaction des alcoxy-silanes avec les groupements hydroxyles de la cellulose en milieu aqueux acide ou basique.

Les principes d'action des silanes sont présentés en quatre étapes (Figure III.13). [50]

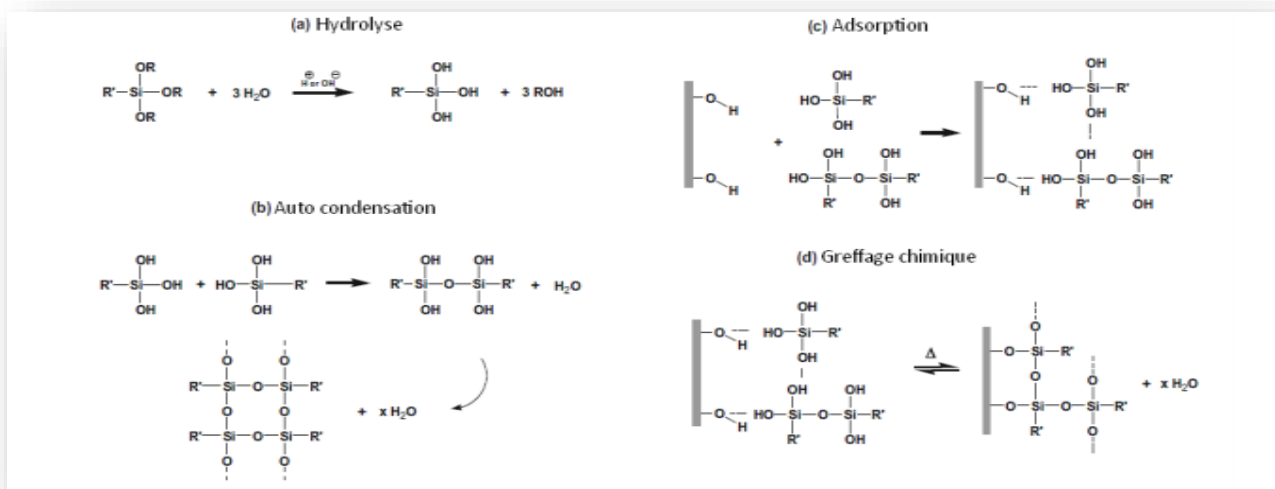


Figure III.13 : principe d'interaction fibre naturelles /silane.

Chapitre IV
Techniques expérimentales
de synthèse et
caractérisation

Chapitre IV : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisation

Introduction

Le chapitre est consacré à la description de la méthode de préparation des mélanges de polymères avec certains additifs (fibre de palmier dattier traitée et non traitée) suivie d'une présentation des différentes techniques d'analyses utilisées pour caractériser les composites étudiés (FTIR) et des tests d'absorption d'eau.

Notre étude s'intéresse uniquement aux fibres extraites des feuilles de palmier dattier qui sont appelées folioles des ulves, les rachis ne sont donc pas concernés. Les folioles étudiées ont été collectées à partir de palmiers dattiers de la région de Biskra.

Dans cette étude trois pourcentages de fibre de palmiers dattiers sont préparés. La modification chimique des fibres par la soude est utilisée, la surface de la fibre est modifiée par le 3 γ -méthacrylopropyl triéthoxysilane avant la mise en œuvre des matériaux composites.

IV.1. Préparation des fibres

IV.1.1. Préparation de fibre de palmier dattier

Après séchage des feuilles de palmier dattier, elles sont tout d'abord découpées en petits morceaux de 3 à 5 cm de longueur.

Ces feuilles ont subi plusieurs prétraitements :

1. Lavage des feuilles de palmier avec l'eau de robinet et le savon liquide puis avec l'eau pour assurer l'élimination des impuretés.
2. Séchage des feuilles de palmier à l'air libre pendant 24h (dans des conditions ambiantes selon le climat), puis séchées à l'étuve à une température de 80°C pendant 2h.
3. Les feuilles séchées sont lavées avec l'eau distillée pour éliminer les traces de sels minéraux.
4. Ces derniers sont ensuite séchées à l'air libre pendant 48h.

Les feuilles de palmier sont distribuées en trois parties

- Une partie de la DPLF reste non traitée.
- Une partie de la DPLF sera traitée par NaOH.
- Une partie de la DPLF sera traitée par le silane.

5. Broyage de la partie non traitée de DPLF à l'aide d'un moulin à grain électrique et la tamiser afin d'obtenir une poudre très fine.

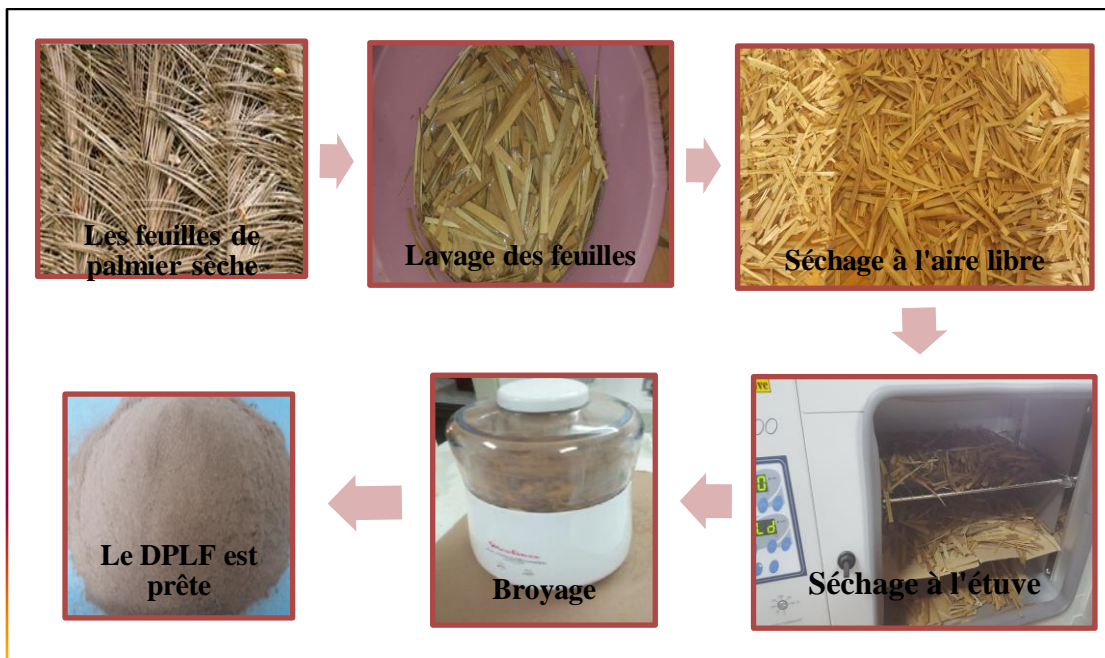


Figure IV.1 : Les étapes de préparation de la poudre de fibre DPLF.

IV.1.2. Traitement de la DPLF par NaOH

Nous avons besoin dans ce traitement d'une solution de NaOH et d'une solution diluée d'acide acétique.

IV.1.2.1. Préparation de la solution de NaOH à 6% :

Pourcentage en poids p/p%

$$\frac{p}{p} \% = \frac{\text{masse soluté}}{\text{masse solution}} * 100$$

1. On pèse une quantité de 60g de NaOH en pastilles à l'aide d'une balance électrique.
2. On place cette quantité dans une fiole jaugée de 1 litre.

3. On ajoute de l'eau distillée progressivement avec agitation jusqu'à atteindre le trait de jauge.
4. On prend soin de l'obtention d'une solution homogène (dissolution de NaOH).

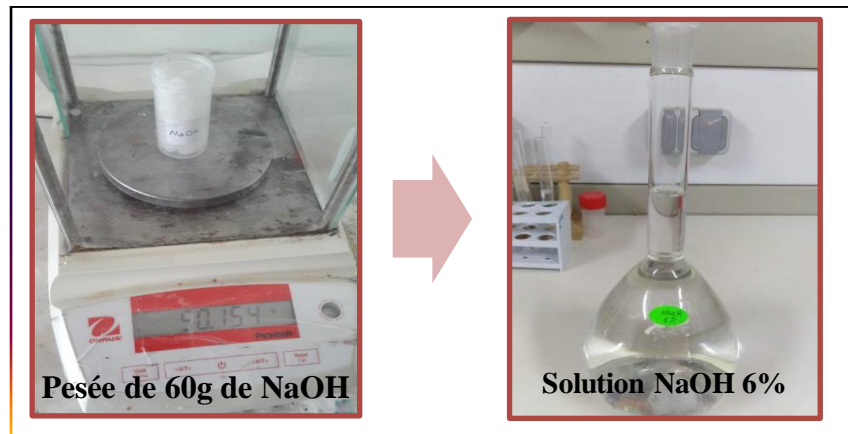


Figure IV.2 : Les étapes de préparation de la solution de NaOH à 6%.

Traitement de la fibre DPLF par NaOH :

1. Dans un cristallisateur ; on place les feuilles de palmier et on les fait tremper dans la solution préparée de NaOH à 6%.
2. On chauffe le mélange jusqu'à 30 C°.
3. Les fibres de DPLF sont maintenues immergées dans la solution alcaline pendant 24h.
4. On lave les fibres de DPLF traitée avec l'eau de robinet plusieurs fois dans le but d'éliminer toute adhérence de soude NaOH à la surface des feuilles.
5. Dans un cristallisateur ; on immerge la fibre DPLF dans de l'eau distillée puis on ajoute quelques gouttes d'acide acétique pour la neutraliser et enfin on lave de nouveau avec de l'eau distillée. Le pH final étant neutre maintenu à 7.
6. On sèche les fibres de DPLF à l'air libre pendant 48h, suivie par un séchage dans l'étuve à 80 °C pendant 48h.
7. Enfin, on fait broyer les fibres de DPLF obtenues à l'aide d'un moulin à grain électrique et on le tamise afin d'obtenir une poudre très fine.



Figure IV.3 : Les étapes de traitement de la fibre DPLF par NaOH.

IV.1.3. Traitement par 3- γ -méthacrylpropyl triéthoxysilane (MPS)

On dissout le MPS silane à 1% dans un mélange [méthanol / eau (90/10)] (w/w), le PH est ajusté à 4 par l'ajout de l'acide acétique, sous agitation continue pendant 10 mn et à température de 30°C.

Les fibres séchées auparavant sont immergées dans la solution préparée, sous une agitation pendant 3 heures et à température de 40°C, puis filtrées et séchées à 80°C pendant 24 heures. On obtient des fibres sèches et traitées.

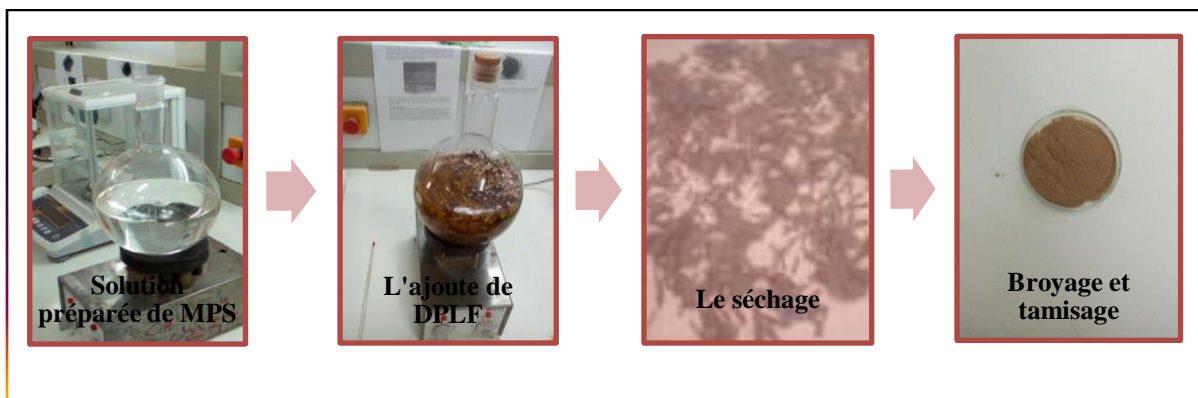


Figure IV.4 : Les étapes de traitement de la fibre DPLF par MPS.

IV.2. Préparation des plaques

IV.2.1. Matériaux utilisés

Le polyester est une résine thermodurcissable destinée à la réparation des fissures dans les bateaux de pêche par moulage au contact (**Figure IV.5**).



Figure IV.5 : Polyester insaturé.



Figure IV.6 : Durcisseur.

Le durcisseur est ajouté en raison de 1 à 3% et permet ainsi de réduire le temps de travail. Au delà d'un dosage de 4%, il risque de perturber les réactions de polymérisation. L'ajout du durcisseur se fait au moment de l'application. C'est l'agent qui provoque la réaction de polymérisation et le durcissement de la résine sous l'effet de l'échauffement. Les durcisseurs sont principalement des peroxydes organiques : peroxydes de benzoyle, peroxydes de méthyléthylcétone ou du peroxyde de cyclohexanone.

IV.2.2. Composite DPLF-POLYESTER

Les plaques composites à base de polyester et de fibre de palmier dattier sont élaborées au sein du laboratoire de recherche à l'université de Biskra, par le procédé de moulage manuel (**Figure IV.7**).



Figure IV.7 : Plaques de composites DPLF-POLYESTER.

La mise en œuvre des plaques débute par la préparation du moule de dimension $(205 \times 205 \times 2) \text{ mm}^3$.



Figure IV.8 : Présentation du moule des composites.

Nous préparons le moule par dépôt d'une couche de silicone sur toutes les faces intérieures du moule.



Figure IV.9 : Dépôt de silicone sur le moule.

On prépare le mélange de résine polyester insaturé avec la fibre de feuilles du palmier dattier selon différents pourcentage illustrés dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1 : Les différentes formulations choisies pour la préparation de nos échantillons.

Mélanges	polyester	DPLF	DPLF traitée Par NaOH	DPLF traitée Par MPS	Catalyseur (1%)
(PU/DPLF 0%)	92,65 g	-	-	-	0,926 g
(PU/DPLF 15%)	78,75 g	13,89 g	-	-	0,926 g
(PU/DPLF 30%)	64,85 g	27,79 g	-	-	0,926 g
(PU/DPLF traitée par NaOH 15%)	78,75 g	-	13,89 g	-	0,926 g
(PU/DPLF traitée par NaOH 20%)	74,12 g	-	18,53 g	-	0,926 g
(PU/DPLF traitée par MPS 15%)	78,75 g	-	-	13,89 g	0,926 g
(PU/DPLF traitée par MPS 30%)	64,85 g	-	-	27,79 g	0,926 g

Les différents échantillons de composites utilisés pour la détermination de la masse volumique sont de dimensions $(205 \times 205 \times 2)$ mm³. L'échantillon est pesé par une balance analytique de précision de 0,0001g.

Les étapes de préparation des plaques : Fibre/polyester insaturé :

1. À l'aide d'une balance électronique on pèse la fibre puis on pèse le polyester insaturé (selon les pourcentages utilisés).
2. On mélange les deux dans un bécher pendant 20 min puis on ajoute le durcisseur et on continue à mélanger pendant 5 min.
3. On met le moule préparé dans un niveau horizontal qui est confirmé à l'aide d'un niveau à bulle trapézoïdal avec aimant.
4. On verse le mélange résine renfort dans le moule. Le durcissement dure 48h suivi de l'opération de démoulage.

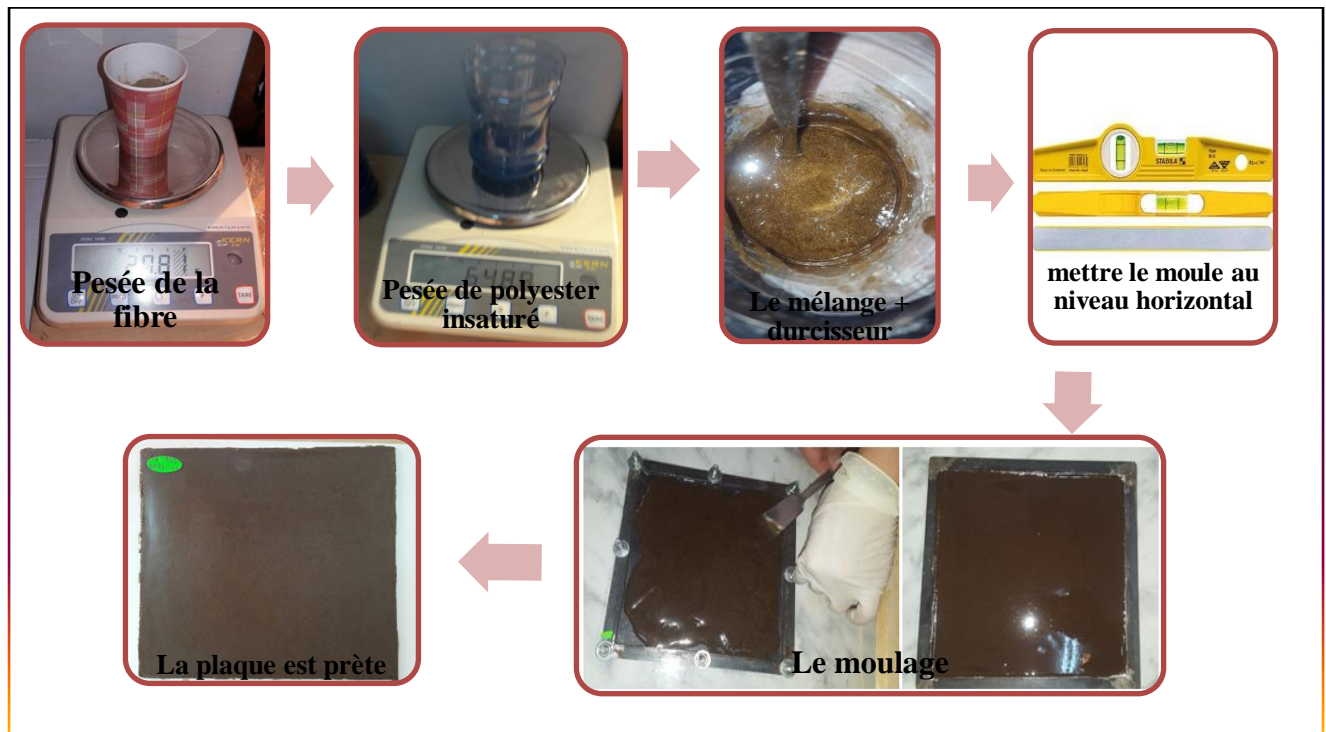


Figure IV.10 : Protocole de préparation des plaques.

IV.3. Techniques de caractérisation

IV.3.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie IRTF est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR (15600- 4000 cm^{-1}), le moyen (4000- 400 cm^{-1}) et l'IR lointain (400- 40 cm^{-1}). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables de données permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

Les spectres d'absorption infrarouge (IR) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU FTIR-8400S qui est installé au laboratoire de chimie de l'université de Biskra (**Figure IV.11**).



Figure IV.11 : Spectrophotomètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU FTIR-8400S(Univ. de BISKRA).

Les échantillons à analyser se présentent sous forme de pastilles. Elles sont préparées par un mélange de 0,2 g de KBr (desséché) et 0,001 g de l'échantillon qui est broyé dans un mortier en agate et ensuite comprimé par une presse hydraulique.

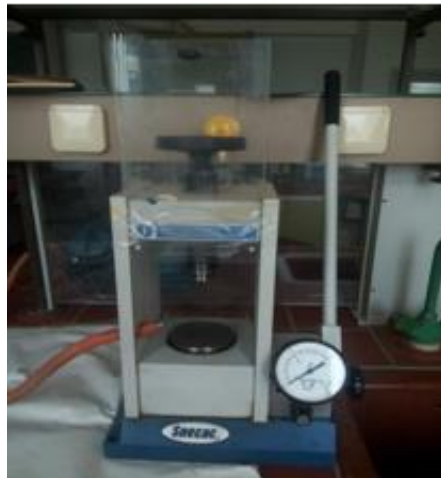


Figure IV.12 : Presse à vide.



Figure IV.13 : Mélange de KBr et de la fibre.

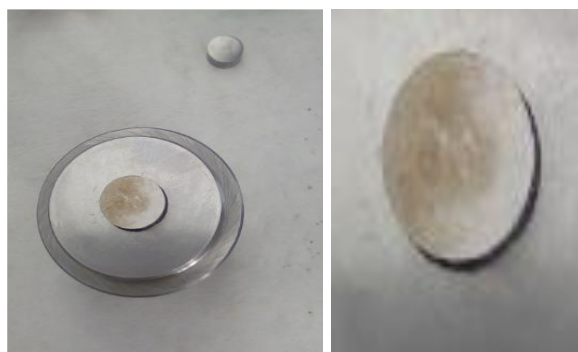


Figure IV.14 : Préparation des pastilles.

IV.3.2. Absorption d'eau

Le test d'absorption d'eau consiste à sécher des échantillons sous forme des carrés dans une étuve à 80 °C pendant 2h. Après séchage, on pèse les échantillons (m_0) dans une balance analytique de précision 0.0001g. Ensuite les éprouvettes ont été placées dans un bécher contenant de l'eau distillée maintenue à température ambiante.

Après une immersion pendant un temps bien précis, les éprouvettes ont été retirées hors de l'eau et essuyées de toute eau superficielle qui les recouvre, à l'aide d'un linge propre et sec. Chaque éprouvette a été pesée de nouveau dans la minute qui suit leur retrait de l'eau (masse m). Pour déterminer la saturation en eau, les éprouvettes ont été immergées et pesées de nouveau au bout de durées bien définies.

Calcul du pourcentage en masse d'eau absorbée.

Pour chaque éprouvette, on a calculé la variation relative de masse m_t (%) en pourcentage en masse, par rapport à la masse initiale, à l'aide de la formule appropriée suivante.

$$[(M-M_0)/M_0].100$$

Figure IV.15 : Formule de calcul de l'absorption d'eau

Où

M_0 → La masse de l'échantillon avant l'immersion en gramme.

M → La masse de l'échantillon après l'immersion en gramme.



Figure IV.16 : Immersion des plaques.

Chapitre V

Résultats et interprétation

Chapitre V : Résultats et interprétation

Dans ce chapitre on présente les résultats de l'étude expérimentale entreprise pour les différentes compositions.

V.1. L'analyse spectroscopique (infrarouge) FTIR

L'étude spectroscopique infrarouge a été faite dans le but d'une caractérisation structurale de la fibre traitée et non traitée, du polymère et d'une composition fibre + polymère.

Les spectres ont été tirés sous forme solide, pastilles en KBr. D'après l'allure de ces derniers, on notera l'existence des pics caractéristiques, des différents groupements contenus dans les structures, qui sont caractérisés par des valeurs de fréquences d'absorptions caractéristiques.

V.1.1. Analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier de UPR vierge

Le spectre infrarouge (**Figure V.1**) représente les bandes de vibration caractéristiques des différents groupements constituant la résine polyester insaturé vierge.

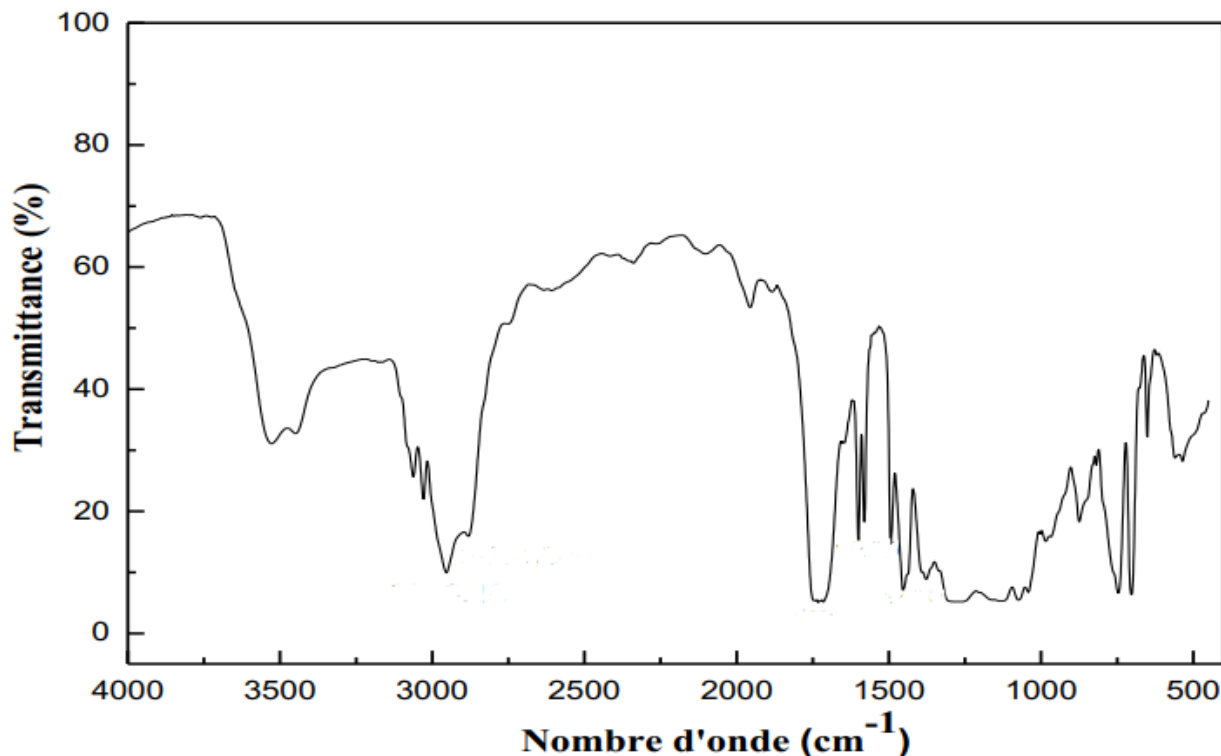


Figure V.1 : Spectre infrarouge de l'URP vierge.

Dans le **tableau (V.1)**, nous avons rassemblé les fréquences caractéristiques de l'UPR vierge.

Pour identifier les différentes bandes caractéristiques de ce spectre, nous avons utilisé les tables de spectres infrarouges en s'inspirant des données de valeurs caractéristiques.

Tableau V.1 : Fréquences caractéristiques de l'UPR vierge.

Fréquence (cm ⁻¹)	Liaison « mode de vibration »
3527 et 3449	O-H hydroxyle (alcool)
3069 et 3031	C-H aromatique
2958	O-H hydroxyle (acide)
2989	O-H hydroxyle (acide)
1071	C-O-C du éther
1731	C-O carbonyle (ester)
1600, 1504 et 1470	-CH, -CH ₂ et -CH ₃ du cycle aromatique
982	C=C du polyester
920	C=C du styrène

V.1.2. Analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier des fibres

Afin d'étudier les changements de la structure de la fibre de palmier dattier résultant des traitements effectués, on a réalisé une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**). L'interprétation se fait à l'aide des bandes associées aux fonctions les plus fréquemment rencontrées dans l'étude des fibres végétales par spectrométrie infrarouge (**Tableau V.2**).

Tableau V.2 : Attributions des principales bandes observées sur le spectre FTIR des fibres végétales. [51]

Fréquence (cm ⁻¹)	Attributions possibles	substance
3440	Liaison O-H (vibration d'élongation)	Polysaccharides et eau d'hydratation

2920	C-H (vibration d'élongation)	cellulose
1740	Groupe ester et acides C=O (élongation symétrique)	Xylanes (hémicelluloses)
1650	Liaison hydrogène H ₂ O adsorbée dans la cellulose cristalline	Eau
1505	C=C cycle aromatique (élongation symétrique)	Lignines
1430	Déformation dans le plan de groupes C-H et Vibration aromatique	Pectine, hémicellulose pectates de calcium lignine
1325	Déformation dans le plan de groupe CH ₂	Polysaccharides
1250	C -O cycle aliphatique	Cellulose
1162	C-O-C (élongation antisymétrique)	Cellulose, hémicelluloses
670	C -OH de déformation	Cellulose

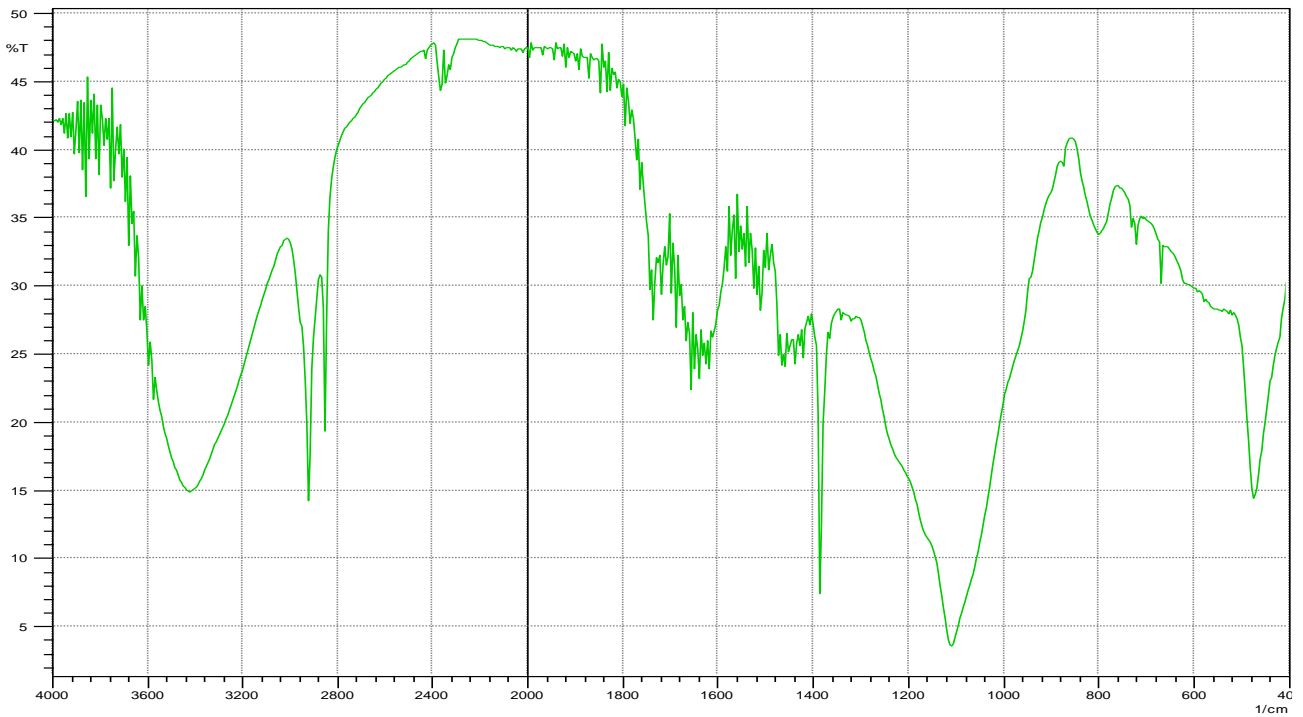


Figure V.2 : Spectre infrarouge de la fibre DPLF non traitée.

Chaque bande d'absorption qui apparaît sur le spectre correspond à une fonction ou groupement chimique. On observe à 3426 cm^{-1} une large bande de forte intensité correspondante à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles (-OH). Les bandes fines d'intensité moyenne centrées vers 2924 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} traduisent les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupe $-\text{CH}_2$ des segments de la cellulose et de la lignine.

Le spectre révèle aussi des bandes d'absorption à 1738 et 1234 cm^{-1} associées aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O et C-O présentes dans les hémicelluloses et lignine extractives [52]. La bande d'absorption à 1640 cm^{-1} assignée à la déformation (H-O-H) de l'eau adsorbée, due au caractère hydrophylique de la fibre cellulosique. La bande d'absorption à 1510 cm^{-1} qui traduit la vibration d'élongation symétrique des liaisons (C=C) du cycle aromatique présent dans la lignine. On note également l'apparition des bandes d'absorption entre 1460 et 1381 cm^{-1} qui sont essentiellement dues aux vibrations de déformation des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$, contenus dans les structures de la lignine et l'hémicellulose. [48] Le pic caractéristique à 1111 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation antisymétrique des liaisons C-O-C de la cellulose et de l'hémicellulose.

Enfin, un pic vers 672 cm^{-1} lié à la déformation du groupement (C -OH).

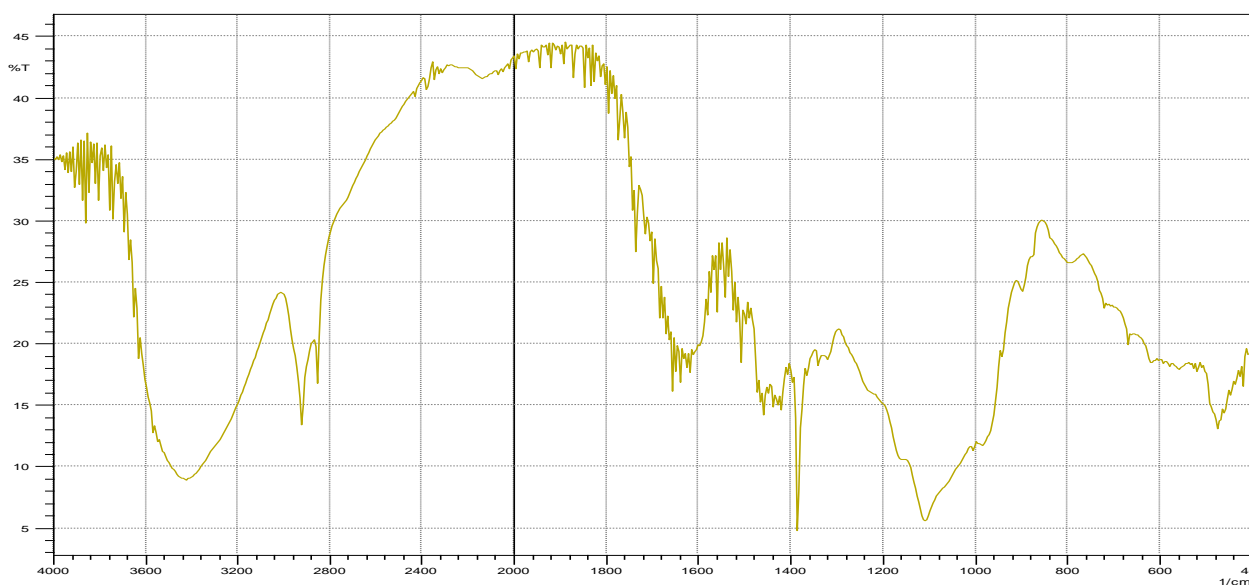


Figure V.3 : Spectre infrarouge de la fibre DPLF traitée par la soude NaOH.

Le traitement alcalin provoque un rongement de la fibre végétale donc une perte de masse plus marquée. Cette perte est d'autant plus importante que la concentration de la solution du traitement est plus élevée. Ainsi, le traitement alcalin influe directement sur les fibrilles et le degré de polymérisation de la cellulose. Il favorise aussi l'extraction de la lignine et de l'hémicellulose.

La réaction entre la cellulose et la soude [53] :



Pour le spectre de la DPLF traitée par la soude (**Figure V.3**), On observe une faible diminution de l'intensité de pic à 3437 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence des liaisons O-H. D'autre part, l'intensité des pics 2924 et 2852 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation C-H de la cellulose, subit une faible diminution après 24h de traitement à 6 % de NaOH. On note également la disparition de la bande à 1738 cm^{-1} associée à la vibration d'élongation des groupements carbonyles (C=O) des esters ou des groupes acétyles des hémicelluloses. L'intensité du pic à 1234 cm^{-1} caractéristique du groupe C-O de la lignine diminue aussi.

Une diminution de l'intensité du pic à la position 1640 cm^{-1} qui correspond à la liaison hydrogène H_2O adsorbée dans la cellulose cristalline. L'enlèvement de certaines impuretés aromatiques comme la lignine qui sont responsables de cette diminution. [54] Le spectre obtenu montre aussi un abaissement des pics à 1387 cm^{-1} (qui correspond à la vibration de déformation symétrique des liaisons C-H), 1234 cm^{-1} (qui correspond à l'élongation C-O des groupes acétyles de la lignine). On note également la diminution du pic à 1241 cm^{-1} assigné à l'élongation des groupements éthers (C-O-C) de la cellulose et de l'hémicellulose. L'explication est une hydrolyse partielle des hémicelluloses en milieu alcalin, caractérisée par la rupture des liaisons C-O-C entre deux monomères. [29] De même le pic à 672 cm^{-1} qui correspond à la déformation du groupement (C-OH), subit une diminution après 24h de traitement.

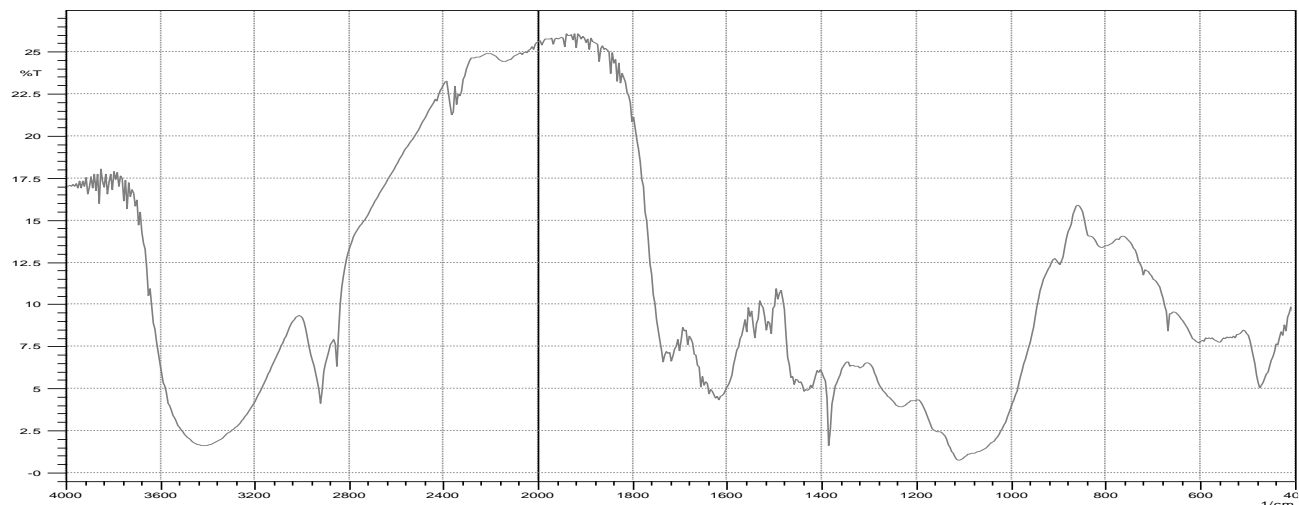


Figure V.4 : Spectre infrarouge de la fibre DPLF traitée par le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate

Pour le spectre de la DPLF traitée avec le (3-triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (**Figure V. 4**), On observe une large bande à 3437 cm^{-1} . Elle est due principalement aux groupements OH existants dans la structure des fibres. On remarque que l'amplitude de ce pic (3437 cm^{-1}) pour les fibres de palmier dattier non traitées est la plus importante. Ce qui confirme que le traitement chimique réduit les liaisons OH.

En effet, en ce qui concerne la fibre traitée par le silane, on observe l'apparition de nouveaux groupes dans la région entre 1050 et 1100 cm^{-1} qui peut être assignée aux groupements Si-O-cell ou Si-O-Si, le premier confirme la substitution des groupements -OH des hémicelluloses par des groupements silanols (obtenu, lors de l'hydrolyse des silanes) par réaction de condensation, signature de la réaction de greffage du silane sur la fibre et le deuxième, est une indication que la condensation intermoléculaire s'est produite entre les groupes silanols adjacents [55, 56]. Aussi la bande à 808 cm^{-1} pourra représenter la liaison Si-O qui viendrait de la réaction entre le silane et la fibre. On note également une faible diminution de l'intensité des pics à 2924 et 2852 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation C-H de la cellulose. Le pic correspondant aux groupements carbonyles C=O (1746 cm^{-1}) n'est plus observé.

D'autre part, l'intensité des pics à: 1641 cm^{-1} (l'eau absorbée), 1387 cm^{-1} (qui correspond à la déformation symétrique des liaisons C-H), 1234 cm^{-1} (qui correspond aux groupements (C-O)), 1512 cm^{-1} (du groupe C=C), 1111 cm^{-1} (du groupe C-O-C de la cellulose et de

l'hémicellulose) ont diminué. L'intensité du pic à 672 cm^{-1} lié à la déformation du groupement (C-OH) diminue aussi.

La réaction de salinisation de la DPLF avec le silane comme agent modifiant a bien été confirmée par l'analyse spectroscopique IRTF.

IV.2. L'absorption de l'eau distillée

Dans un but d'élucider le caractère de la fibre à pouvoir absorber l'eau dans le composite polyester- DPLF, une série de mesure du caractère absorbant a été réalisée.

IV.2.1. Influence du taux de fibre sur l'absorption

D'après la figure on constate clairement que le taux d'adjonction de la fibre au polymère influe sur le caractère absorbant (**Figure V.5**), la courbe en vert montre clairement le taux élevé de l'absorption. Ce phénomène trouve son explication dans le fait que la résine polyester possède une structure tridimensionnelle (Cas de réticulation moléculaire), donc taux d'absorption d'eau élevé avec l'accroissement du pourcentage de fibre.

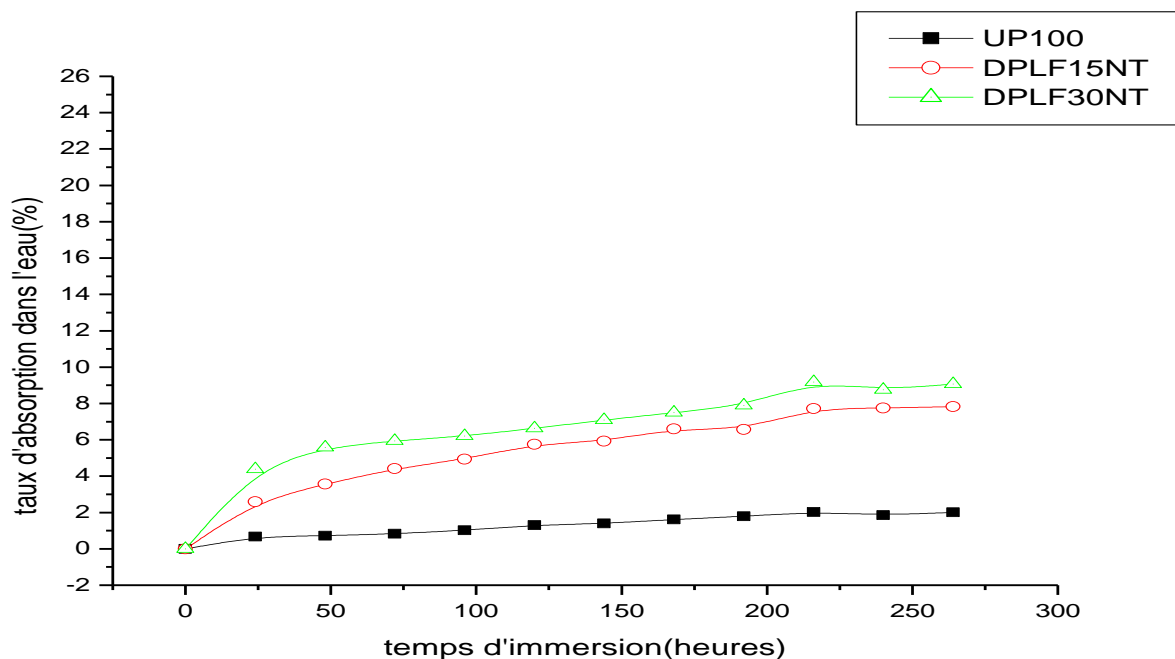


Figure V.5 : Courbes d'absorption d'eau des composites UP-DPLF : **a-** UP 100%,
b- DPLF-15%, **c-** DPLF-30% (non traité).

IV.2.2. Influence du traitement chimique sur l'absorption

Au niveau de la structure de la fibre DPLF, on note l'existence de substances cristallines et non cristallines (la cellulose et la lignine ainsi que l'hémicellulose) qui jouent un rôle dans le caractère d'absorption. Le traitement par la soude fait diminuer les groupements hydroxyyles et élimine la partie non cristalline de la fibre.

IV.2.2.1. Traitement par NaOH

Le traitement par NaOH montre qu'avec l'augmentation du taux de la fibre dans la composition polymérique le caractère de l'absorption augmente ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse spectroscopique IR.

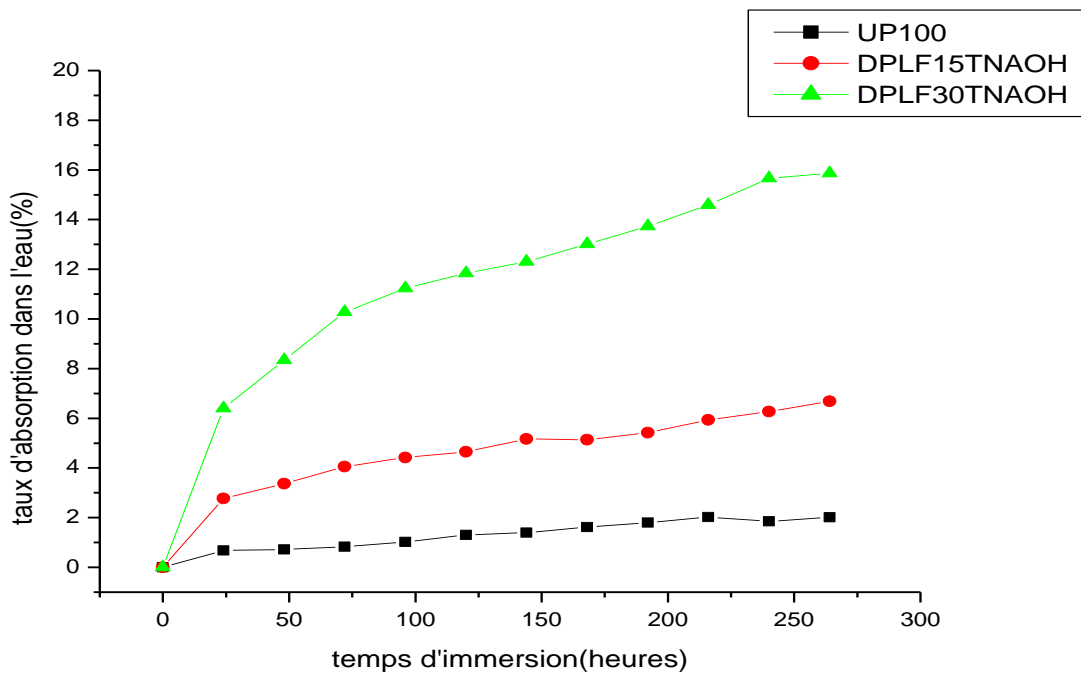


Figure V.6 : Courbes d'absorption d'eau des composites UP-DPLF : **a-** UP 100%,

b- DPLF-15%, **c-** DPLF-30% (traité par NaOH).

IV.2.2.1. Traitement par silane

Le traitement par le composé silane montre un effet d'absorption faible comparativement au traitement à la soude, la fibre traitée au silane absorbe mais le taux est faible ce qui s'explique par la formation des liaisons C-O-Si, le réseau tridimensionnel du polyester et les ponts créés par le silane rendent difficile l'absorption.

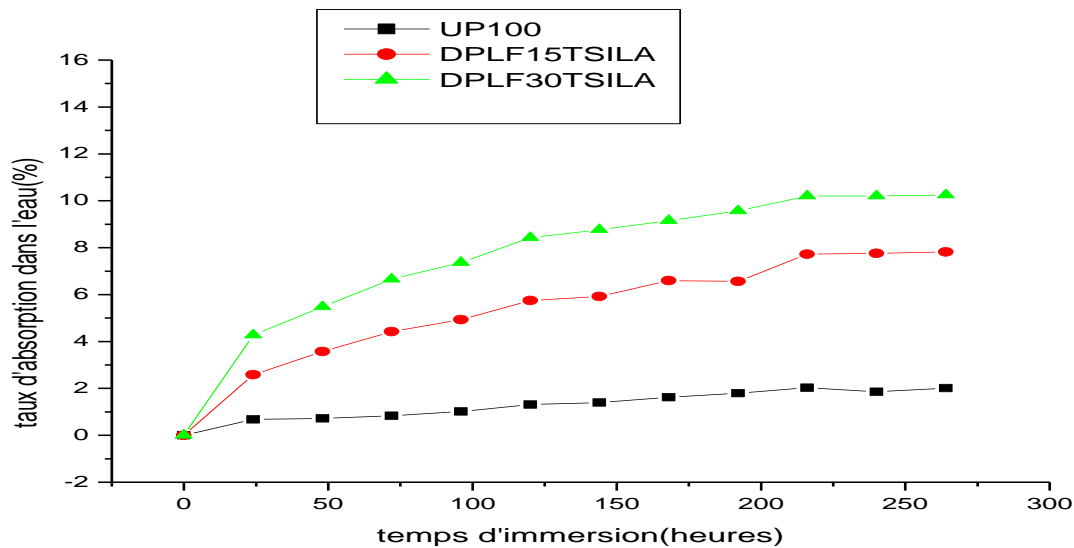


Figure V.7 : Courbes d'absorption d'eau des composites UP-DPLF : **a-** UP 100%,
b- DPLF-15%, **c-** DPLF-30% (traité par silane).

IV.2.2. Influence de la nature traitement

Pour les composites renfermant jusqu'à 30% de leur masse la fibre DPLF, on remarque que celle traitée par la soude NaOH présente la forte absorption d'eau du fait de l'existence de la fraction non cristalline Hémicellulose et lignine dans la composition. A l'encontre les composites à 15% de fibre, celle traitée par le silane possède la forte absorption d'eau ceci trouve son explication dans le fait que le traitement par le silane crée des ponts silanés C-O-Si et par suite une augmentation de l'absorption.

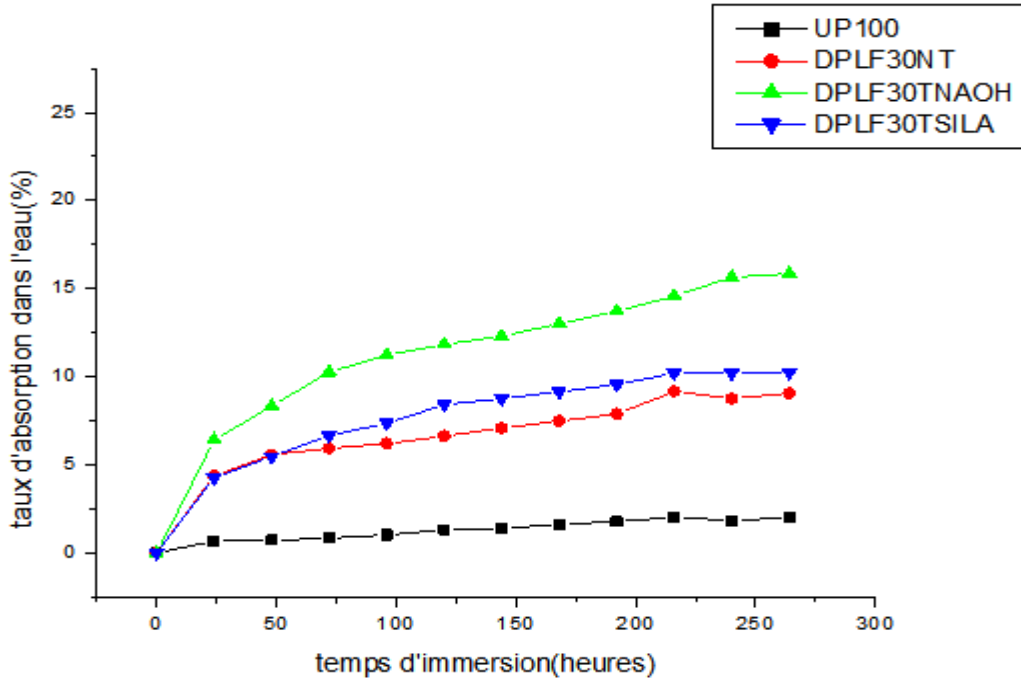


Figure V.8 : Courbes d'absorption d'eau des composites UP-DPLF : a- UP 100%, b- DPLF-30% (non traité), c- DPLF-30% (traité par NaOH), d- DPLF-30% (traité par silane).

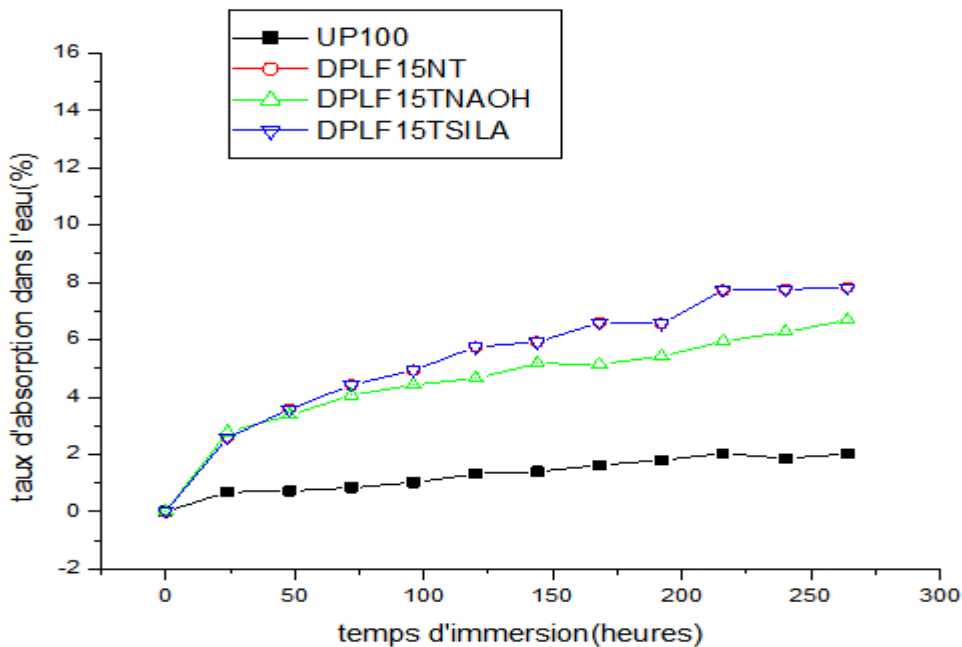


Figure V.9 : Courbes d'absorption d'eau des composites UP-DPLF : a- UP 100%, b- DPLF-15% (non traité), c- DPLF-15% (traité par NaOH), d- DPLF-15% (traité par silane).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude des composites obtenus par réactions au laboratoire polyester-fibre a été fait dans le but d'une valorisation d'un déchet naturel de la région de Biskra à savoir la fibre de palmier dattier DPLF.

Deux types de composites ont été synthétisés Polyester – DPLF 15 et 30% respectivement, non traitée et traitée par NaOH et le silane.

L'étude spectroscopique infrarouge FTIR a été menée dans le but d'une caractérisation structurale des fibres traitées et non traitées Les différentes vibrations des liaisons ont été identifiées.

L'analyse relative à l'absorption d'eau par les composites pendant des intervalles de temps déterminées a montré que :

- Le taux de fibre incorporée dans le polymère influe de manière significative sur le phénomène d'absorption.
- Le traitement préalable de la fibre DPLF par une solution de NaOH à 6% augmente le caractère absorbant du composite.
- Le traitement de la fibre DPLF par une solution de silane augmente aussi le caractère absorbant du composite mais à faible cadence.
- La nature et le taux de fibre incorporée au sein du polymère influent sur l'absorption d'eau par le composite.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] **Jouenne. S**, (2005), Option chimie et physicochimie des polymères. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- [2] **Wojtkowiak. B, Chabanel. M**, (1977), Spectrochimie Moléculaire, Technique et documentation, Paris, France.
- [3] **Allinger. M. C. N, De Jongh. D. C, Johnson. C. R, Lebel. N, Stevens. C**, (1983), chimie organique, Ediscience, Paris.
- [4] **Fontanille. M, Gnanou. Y**, (2010), Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, Paris.
- [5] **Rakem. D**, (2013), Elaboration et caractérisation de mélanges de polymères (PEMD-déchets automobile), Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.
- [6] **Dorlot. J.M, Bilon. J. P**, (2000), Des matériaux, troisième édition, Presses internationales polytechniques .
- [7] **Siddiqui. M. N**, (2015), Studies of Different Properties of Polystyrene-Asphaltene Composites, Macromolecular Symposia, 354(1), 184-190.
- [8] **Zoubir. I**, (2017), Elaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère-ZnO. Mémoire de master. Université de Tlemcen, Tlemcen.
- [9] **Zaidi. A**, (2014), Etude du comportement de matériaux composites à matrice polymère en fatigue (effet du vieillissement), Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou.
- [10] **Carrega. M, Verney. V. et coll**, (2002, 2007, 2012), Matières plastiques Propriétés, Mise en forme et application industrielles des matériaux polymères, Dunod, Paris.

- [11] **Belloul. N**, (2007), Procédé de fabrication de structures en composite verre/polyester, Mémoire de magister, Université M'hamed Bougara, Boumerdes.
- [12] **Ben Amara. A**, (2016), Étude de l'influence des paramètres de structure sur l'optimisation de la résistance des tubes en composites sous des sollicitations de torsion, Mémoire de magister, Université Mohamed Chérif Messaâdia, Souk-Ahras.
- [13] **Dehas, W**, (2018), Elaboration et caractérisation de composites à base de résines insaturées et de renforts d'origine minérales et organiques, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif.
- [14] **Yoann. L**, (2012), Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs : application aux composites SMC et BMC, Thèse de doctorat, École doctorale Matériaux de Lyon, France.
- [15] **Trotignon. J. P, Verdu, J, Dobraczynski. A, Piperaud. M**, (2006), Matière plastiques Structure-propriétés, Mise en œuvre, Normalisation, Nathan, Paris.
- [16] **Agtaib. M**, (2016), Influence de l'oxydation sur le comportement mécanique d'un matériau composite, Mémoire de master, Academia.edu.
- [17] **Houideg, A**, (2012), Transfert de charge et frottement Fibre/Matrice d'un matériau Composite (T300/914), Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran.
- [18] **Hamadi. Z**, (2012), Etude du comportement d'un composite verre/polyester sous sollicitation thermique, Mémoire de magister, Université M'hamed Bougara, Boumerdes.
- [19] **Saaidia, A**, (2012), Etude comparative du comportement mécanique de différents composites stratifiés, Mémoire de magister, Université 8 mai 1945, Guelma.
- [20] **Balhadj Ahmed. F**, (2016), Etude de la diffusion d'un matériau composite « résine époxy », Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran.
- [21] **Trotignon. J. P, Verdu. J, Dobraczynski. A, Piperau. M**, (1996), Matières plastiques, structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation, Nathan, Paris.

- [22] **Abdelmouleh. M, Boufi. S, Belgacem. M. N, Dufresne. A,** (2007), Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading, *Composites Science and Technology*, 67, 1627-1639.
- [23] **Masri. T,** (2018), Contribution au développement des matériaux de construction à base des sous-produits du palmier dattier, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [24] **Michaud. F,** (2003), Rhéologie de panneaux composites bois /thermoplastiques sous chargement thermomécanique: Aptitude au postformage thèse Phd, univ LAVAL+ BORDEAUX I, France.
- [25] **Zini. E, Scandola.M,** (2011), Green composites: an overview, *Polymer composites*, 32(12), 1905-1915.
- [26] **Magurno.A,** (1999), Vegetable fibres in automotive interior components, *Die Angew Makromol Chem*, 272, 99–107.
- [27] **Djebbloun.Y,** (2018), Contribution à la caractérisation des matériaux composites renforcés de fibres végétales, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [28] **Reddy. N, Yang.Y,** (2005), Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications, *Trends in Biotechnology*, 23(1), 22-27.
- [29] **Do thi. V. V,** (2011), Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, Thèse de doctorat, Université de Grenoble et de Université de Hochiminh ville, Vietnam.
- [30] **Elouaer. A,** (2011), Contribution à la compréhension et à la modélisation du comportement mécanique de matériaux composites à renfort en fibres végétales, Thèse de doctorat, Reims, France.
- [31] **Bledzki. A, Gassan. J,** (1999), Composites reinforced with cellulose based fibres, *Progress in Polymer science*, 24, 221-274.

[32] **Mokhtari. A**, (2016), Modélisation du comportement et de la rupture des composites a matrices thermoplastiques, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou.

[33] **Rokbi. M**, (2001), Comportement à la rupture et caractérisation mécanique de composites polyester-fibres de verre, Mémoire de magister, Université de Msila, Algérie.

[34] **Tlijani. M**, (2016), Contribution à la caractérisation thermophysique de matériaux bio-isolants: valorisation des déchets de bois de palmier, Thèse de doctorat, Université Paris Est, France.

[35] **Rouam. K**, (2013), Elaboration, caractérisation mécanique et hygrothermique d'un stratifié renforcé par des fibres naturelles. Mémoire de magister, Université de Boumerdès, Algérie.

[36] **Nenonene. A**, (2009), Élaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage, Thèse de doctorat, Université de Toulouse , INPT.

[37] **Chen. D, Li. J, Ren. J**, (2011), Influence of fiber surface-treatment on interfacial property of poly (l-lactic acid)/ramie fabric biocomposites under UV-irradiation hydrothermalaging, *Materials Chemistry and Physics*, 126(3), 524-531.

[38] **Almi. K, Benchabane.A, Lakel. S, Kriker. A**, (2015), Potential utilization of date palm wood as composite reinforcement, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 34(15), 1231-1240.

[39] **Agoudjil. B, Benchabane. A, Boudenne. A, Ibos.L, Fois. M**, (2011), Renewable materials to reduce building heat loss: Characterization of date palm wood, *Energy and buildings*, 43(2), 491-497.

[40] **Itidas**, (2012), Rapport sur la situation du secteur agricole, Institut Technique de Développement de l'Agronomie Saharienne, Biskra.

- [41] **AL-Oqla. F. M, Alothman. O. Y, Jawaid. M, Sapuan. S, Es-Saheb. M,** (2014), Processing and properties of date palm fibers and its composites, *Biomass and Bioenergy*, 1-25.
- [42] **Taallah. B,** (2014), Etude du comportement physico-mécanique du bloc de terre comprimée avec fibres, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [43] **Guettaf Tamém. T,** (2017), Modélisation du comportement mécanique des constituants du palmier dattier, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [44] **Berkouk .A,** (2019), Étude mécanique et dynamique de compositions polymériques à base de PVC, Mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [45] **Faruk. O, Bledzki. A. K, Fink. H.P, Sain. M,** (2012), Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, *Progress in polymer science*, 37(11), 1552-1596.
- [46] **Bessadok. A, Gouanvé. F, Marais. S, Colasse. L,** (2007), Effect of Chemical Treatments of Alfa (*StipaTenacissima*) Fibres on Water-Sorption Properties, *Composites Science and Technology*, 67, 685-697.
- [47] **Sombatsompop. N, Chaochanchaikul. K, Phromchirasuk. C, Thongsang. S,** (2003), Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes and thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites, *Polymer International*, 52(12):1847-1855.
- [48] **Boussehel. H,** (2018), Etude des moyens de stabilisation des composites à base de polystyrène, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [49] **Mouhoubi. S, Osmani. H, Bali. T, Abdeslam. S,** (2012), Elaboration et étude des propriétés des composites polyester/alfa traitée et non traitée, *Verres, Céramiques & Composites*, 2, 34-40.
- [50] **Harrache. R,** (2015), Elaboration et caractérisations des composites à matrice polymère et à renforts végétal et nanométrique lamellaire, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif -1-, Sétif.

[51] **Bourahali. M. H**, (2014), Caractérisation d'un composite verre / époxy, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Sétif.

[52] **Djidjelli. H, Boukerrou. A, Founas. R, Rabouhi. A, Kaci. M, Farenc. J, Martinez-Vega. J. J, Benachour, D**, (2007), Preparation and characterization of poly (vinyl chloride)/virgin and treated sisal fiber composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3630-3636.

[53] **Mwaikambo. L.Y, Ansell. M. P**, (1999), the effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 272, 108-116.

[54] **Min Zhi. R, Ming Qiu. Z, Yuan. L, GUI Cheng. Y, Han Min. Z**, (2001), The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites, *Composites Science and Technology*, 61,1437–1447.

[55] **Kaci. M, Djidjelli. H, Boukerrou. A, Zaidi. L**, (2007), Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites, *Express Polymer Letters*, 1, 467–473.

[56] **Bengtsson. M, Oksman. K**, (2006), the use of silane technology in crosslinking polyethylene /wood flour composites, *Composites Part a Applied Science and Manufacturing*, 37(5), 752–765.