

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : Des Sciences

DEPARTEMENT : De chimie

N° :...../21/07/2019



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Chimie

OPTION : Chimie Organique

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par

DEBABI Zahra

BOUGUERRA Afaf

Intitulé

**Effet des traitements chimiques sur la morphologie
structurale des fibres végétales utilisées dans un matériau
composite**

Soutenu le 21/07 /2019 devant le jury composé de :

Dr. DEGHEFEL NADIR
Mr. LAIB Nouri
Dr. BENYAHIA Azzedine

Université de M'Sila
Université de M'Sila
Université de M'Sila

Président
Rapporteur
Examineur

Année universitaire : 2018/2019

REMERCIEMENTS

Tous d'abord, nous tiens à remercier Dieu clément et miséricordieux de notre avoir donné la force et le courage de mener à terme ce modeste travail. Comme, c'est un plaisir de remercier tous ce qui ont contribué à la Réalisation de ce mémoire :

En premier lieu, nous voudrions exprimer notre remerciement les plus sincères à notre promoteur **Mr.LAIB Nouri** pour notre avoir guidé pour la réalisation de cette étude et le soutien scientifique et moral

Nos vifs remerciements iront aux membres de jury **Dr.DEGFEL Nadir** et **Dr.BENYAHIA Azzedine** qui nous ferons l'honneur de juger notre travail.

Nous voudrions aussi remercier **Mr N.ARIOUA**, pour leurs encouragements durant leurs passages au laboratoire.

Enfin, Nous tenons également à remercier à mes collègues de chimie organique pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble et de m'avoir procuré l'aide quand j'en avais besoin.

DÉDICACE

*Je dédie ce travail de fin d'études à mes
parents puisse ALLAH avoir pitié d'eux Et
tous mes frères surtout, ma sœur Souhàyla,
Mohamed et sa famille*

mes

amis surtout Afaf et soumia

*A Dieu à qui j'adresse mes remerciements
par sa grâce infinie pour moi.*

DEDICACE

*A la source de tendresse qui a planté en moi l'ambition et la
persévérance.....Mon cher père –‘Bouguerra yahia’*

A la source de tendresse qui est inépuisable...Ma chère mère’

Bouguerra Nouara’

*A ceux qui portent dans leurs yeux les souvenirs de mon enfance et de
ma jeunesse Mes frères et sœurs*

Aux lignes étroites de leur mémoire Vusahm mon cœur.....mes amis

*A ceux qui ont sacrifié leur liberté pour la liberté des
autres.....prisonniers et détenus*

A ceux d'entre nous.....martyrs AKram de statut de la Palestine

A tous les amoureux de la science et de connaissance

Bougurra afaf

Liste des Abréviations

ATG : analyses thermogravimétriques

A60 : Catalyseur

DRX : diffraction des rayons X

E : Module de Young

FDS : Flexion déchet sablé

FDW : Flexion déchet without sable

FLDS : Flexion luffa/ déchet sablé

FLDW : Flexion luffa / déchet without sable

FLVA5% : Flexion luffa végétale traité alcalin 5%

FLVCr : Flexion luffa végétale traité par Chromate De Potassium

FLVEJ : Flexion luffa végétale traité par Eau de Javel

FLVKMnO4 : Flexion luffa végétale traité par l'oxydation avec KMnO4

FLVNt : Flexion luffa végétale non traité

FLVSi : Flexion luffa végétale traité par Silane

FLV1.1 : Flexion luffa végétale traité par NaOH 1% pendant 1 heure

FLV1.5/FLV5.1 : Flexion luffa végétale traité par NaOH 5% pendant 1 heure

FLV1.9 : Flexion luffa végétale traité par NaOH 9% pendant 1 heure

FLV5.4 : Flexion luffa végétale traité par NaOH 5% pendant 4 heures

FLV5.8 : Flexion luffa végétale traité par NaOH 5% pendant 8 heures

FLV5.12 : Flexion luffa végétale traité par NaOH 5% pendant 12 heures

FLV524 : Flexion luffa végétale traité par NaOH 5% pendant 24 heures

FLV548 : Flexion luffa végétale traité par NaOH 5% pendant 48 heures

FSLs : Flexion déchet sablé / luffa/ déchet sablé

FWLW : Flexion without sable / luffa / déchet without sable

IP/Luffa : bio-composites Isophtalique /Luffa

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

RIP : Résine polyester Isophtalique

PRV : polyester renforcé de fibre de verre

σ : contrainte des flexions

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Exemples de composition chimique de fibres végétales	10
Tableau I.2: Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales utilisées comme renforts	11
Tableau II.1: Exemples de matériaux composites, pris au son large	18
Tableau IV.1 : caractéristique de résine isophthalique.	38
Tableau V.1: Vibration des groupes fonctionnels caractéristiques des fibres brutes étudiées	61
Tableau V.2: l'indice de cristallinité des fibres traité et non traité	65
Tableau V.3: Résultats des essais sur éprouvettes Selon les traitements	67
Tableau V.4: Résultats des essais sur éprouvettes selon le FLVNT renforce par les déchets sablés et sans sables	68
Tableau V.5: résultats de flexion et module de Young Selon les traitements	71
Tableau V.6: résultats de flexion et module de Young selon le FLVNT renforce par les déchets sablés et sans sables	71

Liste des Figures

Figure I.1: Classification générale des fibres naturelles	2
Figure I.2: Différents niveaux d'observation d'une fibre végétale	3
Figure I.3: de principe de la structure d'une fibre végétale	4
Figure I.4: Structure détaillée d'une fibre végétale	4
Figure I.5: Structure chimique de la cellulose	6
Figure I.6: Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires entre deux chaînes cellulosiques	6
Figure I.7: Structures chimiques des unités de base de l'hémicellulose	7
Figure I.8: Morphologie d'une microfibrille cellulosique	7
Figure I.9: Structure chimique des unités composant la lignine	8
Figure I.10: Exemple de structure tridimensionnelle de lignine	9
Figure I.11: luffa on états vert	12
Figure I.12 : luffa/squelette fibreux	12
Figure I.13 : tranche de luffa dont la texture rugueuse nettoie la peau et d'autres surfaces	12
Figure II.1 : Composition d'un matériau composite	17
Figure II.2 : Matériau composite	19
Figure II.3 : Différentes familles de matrice	20
Figure II.4 : Différents renforts existent	23
Figure II.5 : Renforts végétale (Luffa)	23
Figure II.6 : Tubes de composites (selon la composition)	27
Figure II.7 : Poutre chargée en traction	28
Figure II.8 : Poutre chargée en flexion trois points	29
Figure II.9 : Différents procédés de fabrication des composites à matrices polymériques	31
Figure III.1: Principe de traitement d'une fibre cellulosique avec de la soude	33
Figure III.2: principe du couplage chimique aux silanes	34
Figure III.3: principe du traitement au permanganate	35
Figure IV.1: Plan de travail expérimental	40
Figure IV.2 : traitement des fibres par NaOH (Effet des temps)	44
Figure IV.3: traitement des fibres par NaOH (Effet des concentrations)	44
Figure IV.4: traitement des fibres par NaOH (5% m / 6h)	45
Figure IV.5: traitement des fibres par KMnO ₄	46
Figure IV.6: traitement des fibres par K ₂ CrO ₄	47
Figure IV.7: traitement des fibres par NaClO	48
Figure IV.8: traitement des fibres par Silane	49
Figure IV.9: Compresseur manuelle	50
Figure IV.10: Préparation de la résine	50
Figure IV.11 : le moulage par contacte	51

Liste des Figures

Figure IV.12 : Les composites préparé	51
Figure IV.13 : Les éprouvettes	52
Figure IV.14 : l'essai de flexion sur une éprouvette	53
Figure IV.15: Broyeurs planétaire (FRITSCH)	54
Figure IV.16: l'appareil de l'ATG (équipement SHIMADZU TGA-51)	55
Figure IV.17: l'appareil d'IR (SHIMADZU FTIR- 8300)	56
Figure IV.18: L'appareil de DRX (X'Pert PRO MPD)	58
Figure IV.19: la machine YL25 / le logiciel TESTESTENGTH	59
Figure V.1: Courbe FTIR de luffa Selon l'effet des Temps	62
Figure V.2 : Courbe FTIR de luffa Selon l'Effet des concentrations	62
Figure V.3: Courbe FTIR de luffa Temps et concentration constantes	63
Figure V.4: Spectre ATG de luffa (K ₂ CrO ₄ /Silane/FLVNt)	64
Figure V.5: Spectre ATG de luffa (effet de temps)	64
Figure V.6: spectre DRX des Luffa	66
Figure V.7 : Courbe de flexion FLVA5%	69
Figure V.8 : Courbe de flexion FLVK ₂ CrO ₄	69
Figure V.9 : Courbe de flexion FLVEJ	69
Figure V.10 : Courbe de flexion KMnO ₄	69
Figure V.11 : Courbe de flexion FLVSi	69
Figure V.12 : Courbe de flexion FLVNt	69
Figure V.13 : Courbe de flexion FDS	70
Figure V.14 : courbe de flexion FDW	70
Figure V.15 : Courbe de flexion FLDS	70
Figure V.16 : Courbe de flexion FLDW	70
Figure V.17 : Courbe de flexion FSLS	70
Figure V.18 : Courbe de flexion FWLW	70
Figure V.19 : Module de Young Selon les traitements	72
Figure V.20 : Module de Young selon le FLVNt renforcé par les déchets sablé et sans sables	72

Résumé :

Le but et l'objectif de l'étude est l'exploitation des fibres végétales parce qu'il possède et caractérise une des propriétés physiques et mécaniques, nous avons étudié l'effet du traitement chimique sur les fibres et leur propriétés par plusieurs méthodes nous les mentionnons le traitement par NaOH (effet du temps et concentration) et traitement d'oxydation (silane, $KMnO_4$, NaClO et K_2CrO_4) tous cela pour développer et de caractériser un nouveau matériau composite à base de polyester de isophthalique renforcé par les fibres de luffa par ces différents traitements.

Parmi les analyses utilisées afin d'identifier l'étendue de l'effet du traitement chimique, nous rappelons test (FTIR .ATG) et L'analyse par la diffraction des rayons X a montré une augmentation de l'indice de cristallinité et la taille des cristallites des fibres après modification.

Mots Clés: Composites, luffa, polyester d'isophthalique.

Abstract:

The purpose and objective of the study is the operation of fibers vegetals because It has features physical and mechanical properties, we studied the effect of chemical treatment on the fiber and our properties by many methods we mention them treatment with NaOH (time effect and concentration) and treatment with (silane, $KMnO_4$, NaClO and K_2CrO_4) all this for developpe and characterize a new luffa/ fiber reinforced isophthalic composite material by these differents treatments.

Among the tests used to identify the extent of the effect of the chemical treatment, we recall test (FTIR .ATG) who is used to strengthen industrial polymer and analysis by. X-ray diffraction analysis showed an increase in the crystallinity index and the size of the crystallites of the fibers after modification.

Key words: Composites, luffa, polyester.

ملخص :

تهدف هذه المذكرة لاستغلال الالياف النباتية لما تتمتع به من خصائص فيزيائية و ميكانيكية , ولقد قمنا بدراسة تأثير المعالجة الكيميائية على هاته الالياف وخصائصها بعدة طرق نذكر منها المعالجة بـ NaOH (بفعل الزمن والتركيز) والمعالجة بالأكسدة (السيلان ,برمنغنات الصوديوم , ماء الجفيل و كرومات البوتاسيوم) كل هذا من اجل تطوير وتوصيف مادة مركبة جديدة مقواه بالالياف وحل مشكلة عدم توافق واجهة الالياف النباتية / المصفوفة البوليميرية بواسطة هاته المعالجات المتنوعة

كما أظهر ايضا تحليل (FTIR و ATG) من بين التحاليل المطبقة قصد معرفة مدى تأثير المعالجات الكيميائية على الالياف حيود الأشعة

. الكلمات الدالة : المركبات والليفة والبوليستر ايزوفتاليك

Remerciements

Dédicace

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Résumé

Sommaire

Introduction Générale

Chapitre I : Les Fibres végétales

Introduction	1
I.1. Les fibres naturelles	2
I.2. Généralités sur les fibres végétales	2
I.3. Classification des fibres végétales	2
I.4. Structure d'une fibre végétale	3
I.5. Composition chimique	5
I.5.1. La cellulose	5
I.5.2. Les hémicelluloses	7
I.5.3. Les lignines	8
I.5.4. Les pectines	9
I.5.5. Les extractibles	9
I.5.6. Les cendres	9
I.6. Avantages et inconvénients dans l'utilisation des fibres végétales	10
I.7. Le luffa	11
I.7.1. Origines Historique	12
I.7.2. Botanique	13
I.7.3. Intérêt culinaire	13

Références Bibliographiques Chapitre I

Chapitre II : Les matériaux composites

II.1. Introduction	14
II.2. Historique	15
II.3. Définition des matériaux composites	16
II.4. Caractéristiques générales des matériaux composites	17
II.5. Constitution d'un matériau composite	20
II.5.1. Matrice	20
II.5.1.1. Les matrices thermodurcissables	21
II.5.1.2. Les matrices thermoplastiques	21
II.5.1.3. Matrices thermostables	21
II.5.2. Les renforts	22
II.5.2.1. Fibres de verre	23
II.5.2.2. Fibres de carbone	24
II.5.2.3. Fibres aramides	24
II.5.2.4. Fibres céramiques	24
II.6. Classification des matériaux composites	25
II.6.1. Classification suivant la forme des constituants	25
II.6.1.1. Composites à fibres	25
II.6.1.2. Composite à particules	26
II.6.2. Classification suivante la nature des constituants	26
II.7. Caractéristiques des matériaux composites	27
II.7.1. Caractéristiques mécaniques spécifiques	27
II.7.2. Caractéristiques mécaniques des matériaux	27
II.8. Les charges et additifs	29
II.8.1. Les charges	29
II.8.2. Les additifs	30
II.9. Procèdes de mise en œuvre des composites	30

Références Bibliographiques Chapitre II

Chapitre III : méthodes de modification de la surface des fibres

Introduction	32
III.1. Traitement des fibres	32
III.1.1. Traitement alcalin	32
III.1.2. Couplages chimiques	33
III.1.2.1. Les agents de couplage organiques	33
III.1.2.2. Les agents de couplage inorganiques	34
III.1.2.3. Les agents de couplage organiques-inorganiques	34
III.1.3. Traitement au permanganate	34

Références Bibliographiques Chapitre III

Chapitre IV : Matériels et méthodes

Siege de stage	36
Maghreb PIPE Industrie	36
Ce quoi le PRV ?	36
Avantages du PRV	37
RÉSINE POLYESTER ISOPHTALIQUE	38
L'objectif	38
IV.1. Traitement de luffa	39
IV.1.1. Organigramme	40
IV.1.2. Matériaux et produits utilisés	41
Protocole	43
IV.1.3. Prétraitement de fibre	43
IV.1.3.1. Traitement alcalin par NaOH	43
IV.1.3.2. Traitement par KMnO_4	45
IV.1.3.3. Traitement par K_2CrO_4	47
IV.1.3.4. Traitement par l'eau de javel NaClO	48
IV.1.3.5. Traitement par le silane	49

IV.2. Préparation des composites :	50
IV.2.1. Préparation de la résine	50
IV.2.2. Préparation des matériaux composites	51
IV.2.3 Essai de flexion	52
IV.3. L'appareillage	54
IV.3.1. Broyage	54
IV.3.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG)	55
IV.3.3. L'essai spectrométrique (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF)	56
IV.3.4. Unité de diffraction des rayons X	57
IV.3.5. Test flexion	59

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Analyse spectroscopique par infrarouge	60
V.1.1. Selon l'effet des Temps	62
V.1.2. Selon l'Effet des concentrations	62
V.1.3. Temps et concentration constantes	63
V.2. Etude thermique par thermogravimétrie (ATG)	63
V.3. Diffraction des rayons X	65
V.4. Les résultats de flexion	67
V.5. Courbes de flexion	69
V.6. Module de Young	71

Conclusion Générale	73
----------------------------	-----------

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La conception et le développement de nouveaux matériaux est le souci permanent de nombreux secteurs industriels. L'environnement est la préoccupation majeure de l'industrie contemporaine que ce soit de haute technologie (aéronautique ...) ou dans le domaine du quotidien (automobile, habitat...). Donc, l'intégration de nouveaux matériaux à caractère écologique est une nécessité inévitable. Actuellement les fibres synthétiques sont largement dominantes dans les produits à grande diffusion. Cependant, leur utilisation soulève de plus en plus de problèmes environnementaux. L'énergie de production et l'émission de composés nocifs sont des inconvénients majeurs. Pour le moment, aucune solution n'est viable et économique pour le recyclage des composites à fibres traditionnelles, sans pollution. L'utilisation des fibres naturelles s'avère une alternative plus respectueuse de l'environnement. La substitution des fibres synthétiques par des fibres biodégradables et issues de ressources renouvelables contribue à la protection de l'environnement.

Les fibres naturelles telles que le chanvre, le lin, le jute, le sisal, le bambou ou encore le palmier l'alfa et luffa sont introduits dans l'industrie des composites. Par conséquent de lourds investissements sont faits dans le secteur de production agricole de ces fibres.

L'utilisation des fibres végétales prend de plus en plus d'ampleur. Les propriétés spécifiques intéressantes, la faible densité et la biodégradabilité de ces fibres ouvrent des perspectives prometteuses. Ces nouveaux matériaux ont connu un essor très important au cours de ces dernières décennies. De nombreux travaux ont mis en valeur les avantages et les limitations intrinsèques de ces matériaux. Malgré le développement des composites à fibres naturelles, de nombreuses incompatibilités des fibres cellulosiques avec certains polymères. Cette incompatibilité provient de la nature hydrophile des fibres végétales et au caractère plus hydrophobe de la matrice. Cela constitue une difficulté majeure sachant que l'interface est le lieu privilégié du transfert des charges entre le renfort et la matrice. De façon plus générale, l'amélioration de la qualité de l'interface fibre/matrice est le focus des activités de recherche menées sur les composites à base de fibres naturelles.

-L'incompatibilité des fibres cellulosiques avec certains polymères. Cette incompatibilité provient de la nature hydrophile des fibres végétales et au caractère plus hydrophobe de la matrice. Cela constitue une difficulté majeure sachant que l'interface est le lieu privilégié du transfert des charges entre le renfort et la matrice. De façon plus générale,

INRODUCTION GENERALE

l'amélioration de la qualité de l'interface fibre/matrice est le focus des activités de recherche menées sur les composites à base de fibres naturelles.

-La seconde difficulté provient de la très grande diversité et la variabilité des fibres naturelles. Leurs caractéristiques physico mécaniques sont très délicats à maîtriser. De plus, les propriétés mécaniques des fibres d'origine végétale varient considérablement dans la même espèce et d'une espèce à l'autre.

De différents traitements pouvant améliorés l'adhésion et la maitrise de la dispersion des fibres sont proposés. Ce sont des traitements mécaniques, physiques ou chimiques.

La fibre naturelle LUFFA est choisie pour la réalisation de ce travail. Le luffa possède des caractéristiques mécaniques intéressantes en termes de résistance à la traction et à la flexion. De plus, le luffa importé est à l'état brut ou traité.

Notre travail en deux parties présentées comme suit :

Une partie théorique :

Le premier chapitre est consacré, à l'étude bibliographique sur les fibres végétales (le luffa).

Le deuxième chapitre est généralité sur les matériaux composites

La troisième chapitre est représenté les méthodes de modification de la surface des fibres

Une Partie expérimental :

Le quatrième chapitre est représenté la partie expérimentale traitement de luffa La préparation des composite, l'appareillage qui nous avons utilisées Et l'essai de flexion a trois points).

Et dernièrement le cinquième chapitre nous avons exposé les courbes et les résultats expérimentaux obtenus par traitement et l'essai de flexion.

chapitre **I**

 les fibres végétales

Introduction :

Le début de XXIème siècle a marqué le retour des industries - européennes - aux fibres végétales. Avec l'intérêt croissant à l'environnement et l'encouragement des gouvernements et des institutions à l'investissement durable, la tendance est de s'orienter vers ce type de fibres écologiques et fonctionnelles. Ce retour est d'autant plus important, que les ressources pétrolières sont de plus en plus rares et coûteuses.

L'utilisation des fibres naturelles et en particulier de fibres végétales comme renfort de matériaux composites, présente deux principaux avantages. Tout d'abord, ces fibres sont largement disponibles à faible coût et leur utilisation en construction constitue de nouveaux débouchés pour les matières agricoles. D'autre part, la valorisation des fibres végétales permet la réduction des impacts environnementaux par rapport aux composites conventionnels puisque ce sont des matières premières renouvelables, biodégradables, neutres vis-à-vis des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) et demandant peu d'énergie pour être produites. Dans les pays peu industrialisés, les fibres végétales constituent donc une alternative à faible coût économique et surtout écologique aux fibres synthétiques conventionnelles (fibres métalliques, minérales ou polymériques) [1].

Une FIBRE est une formation élémentaire, végétale ou animale, d'aspect filamenteux, se présentant généralement sous forme de faisceaux. On emploie également ce terme par extension pour désigner certains matériaux minéraux ou synthétiques ayant le même aspect.

Les fibres sont présentées à l'état naturel un peu partout dans l'univers. Elles sont généralement l'ossature des végétaux (lin, coton...). On les rencontre aussi dans certains minéraux (amiante).

Bien évidemment, l'homme, par l'intermédiaire des industries, fabrique de nombreuses variétés de fibres synthétiques, semi-synthétiques, ou à partir d'éléments naturels, mais ne possédant pas ces formes (nylon, fibre optique...).

Les fibres peuvent être classées selon leur origine, leur longueur, leur consistance ou même selon leur utilisation [2].

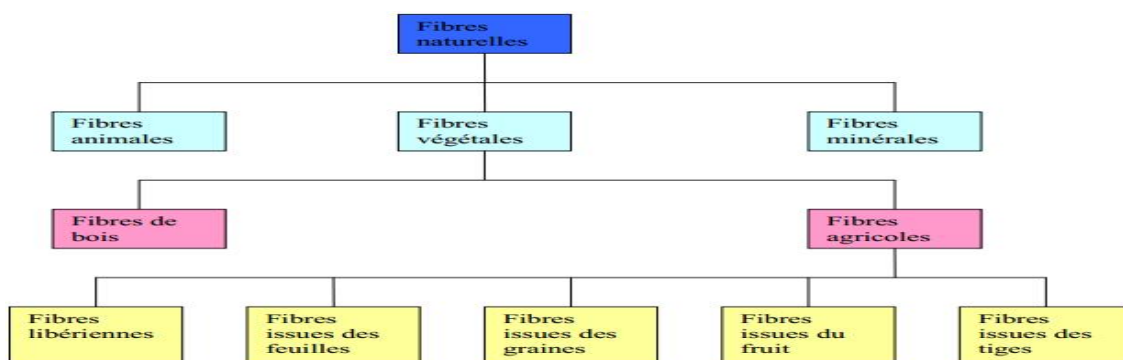


Figure I.1: Classification générale des fibres naturelles.

Les fibres végétales sont issues de la biomasse, elles peuvent être extraites du fruit, de la tige ou de la feuille d'une plante. Elles sont principalement composées de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines et de pectines. Elles sont surtout utilisées pour leurs avantages inégalés : leur faible densité, leur pouvoir d'isolant thermique, leurs propriétés mécaniques, et notamment pour leur biodégradabilité et atouts écologiques. Cette catégorie de fibres sera étudiée en détails dans ce chapitre.

I.1. Les 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 (Figure I.1) [3,4].

I.2. Généralités sur les fibres végétales

Les fibres végétales, dites encore fibres lignocellulosiques, sont des structures rigides [5] principalement composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine et en proportions relativement réduites d'extractibles, de protéines, de lipides et de matières minérales.

I.3. Classification des fibres végétales

Les fibres végétales peuvent être classées selon l'organe dont elles sont issues, dans ce cas elles comprennent :

- les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok)

- les fibres libériennes extraites de tiges de plantes (lin, chanvre, jute, ramie, jonc) renferment des libers.

- les fibres dures extraites de feuilles (sisal, alfa, folioles de palme), de tronc (chanvre de manille), d'enveloppes de fruits (noix de coco) [6].

Les fibres peuvent être classées suivant leur teneur en cellulose, en hémicellulose et en lignine. On distingue alors les fibres ligneuses (dures et rigides telles que celles provenant du Développement de bio-composites à base de fibres végétales et de colles écologiques bois) et les fibres non ligneuses (douces et souples dérivées de végétaux non ligneux souvent annuels tels que le jute et le sisal). Une troisième classification peut se faire suivant la longueur :

- Les fibres longues et douces (fibres libériennes)
- Les fibres longues, dures et rigides (provenant des feuilles et des troncs d'arbres)
- Les fibres courtes, dites encore étoupes, elles sont associées aux fibres longues [7].

I.4. Structure d'une fibre végétale

La fibre végétale peut être assimilée à un matériau composite dont le renfort est assuré par les fibrilles de cellulose enrobées d'une matrice formée d'hémicellulose et de lignine (Figure I.1). Les fibrilles sont organisées en hélice et forment un angle avec l'axe de la fibre appelé « angle microfibrillaire » (Figure I.2) [8,9].

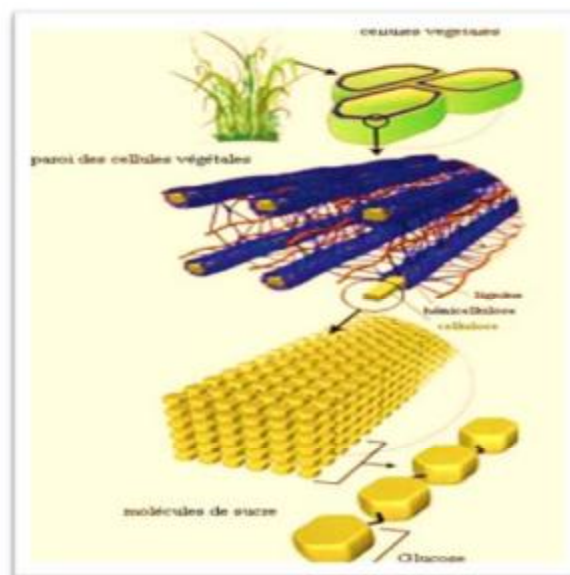


Figure I.2: Différents niveaux d'observation d'une fibre végétale [9].

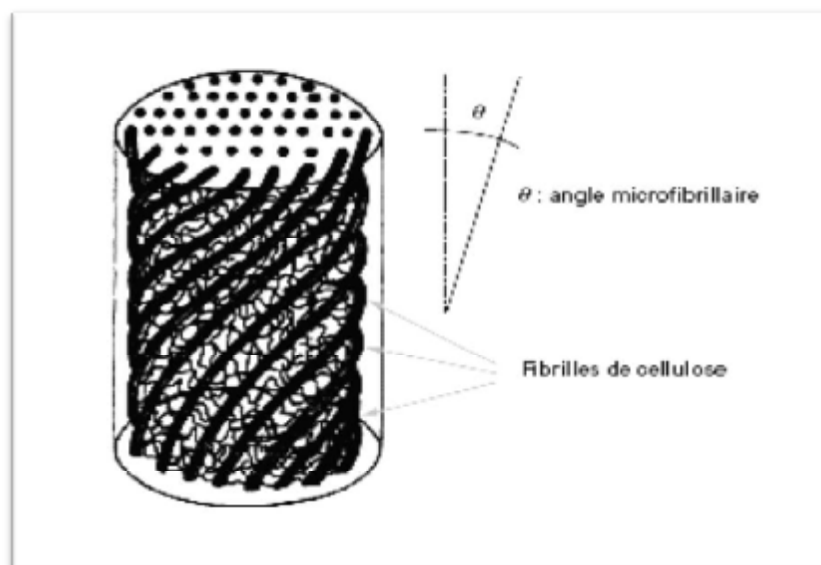


Figure I.3: de principe de la structure d'une fibre végétale [8].

La structure détaillée de la fibre végétale est donnée dans la Figure I.4.

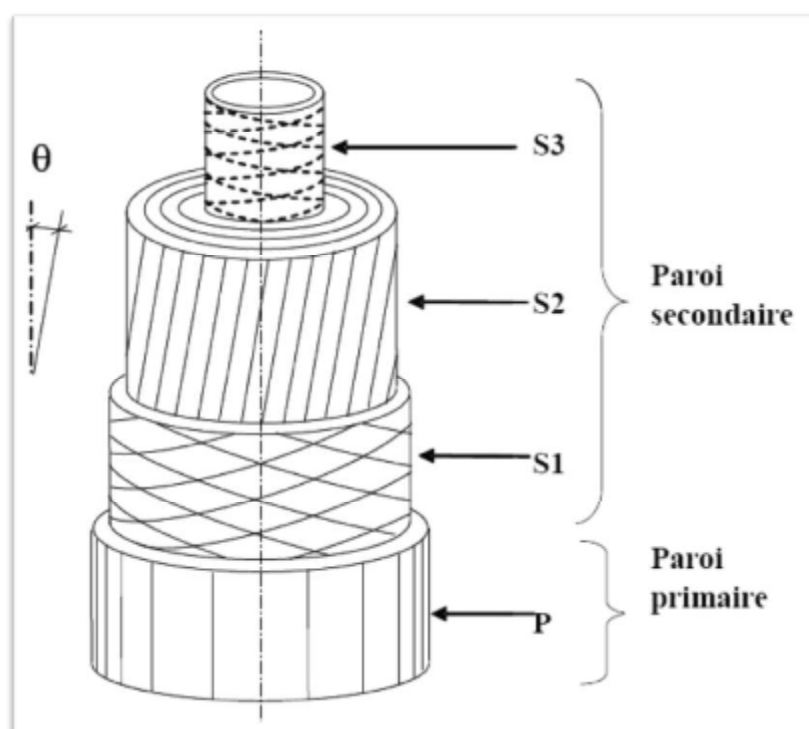


Figure I.4: Structure détaillée d'une fibre végétale [8].

- La lamelle moyenne est la couche intercellulaire. Elle constitue un ciment formé de pectine d'où le caractère hydrophile et polyanionique de cette enveloppe. Son épaisseur varie entre 0,5 et 1,5 μm [10].

- La paroi primaire dont l'épaisseur varie entre 1 à 3 μm renferme de l'eau (90 %), de la cellulose (80 %), d'hémicellulose, de lignine (parfois), d'extractibles ainsi que de substances pectiques. Les microfibrilles cellulosiques enchevêtrées forment un réseau poreux. Cette paroi constitue une continuité à la lamelle moyenne et présente une grande élasticité [8,10].

- La paroi secondaire est rigide et inextensible à cause de l'absence de pectines et la présence d'une structure fibrillaire très compacte due au degré de cristallinité élevé de la cellulose. Elle est riche en lignine, en cutine et en subérine, par contre, elle est peu hydratée (< 20 %). Cette paroi est formée de trois sous-couches qui sont :

- La couche S1 est constituée de microfibrilles croisées formant un angle compris entre 60° et 80° par rapport à l'axe de la cellule. Son épaisseur est comprise entre 0,1 et 0,35 μm .

- La couche S2 est la partie la plus volumineuse de la paroi. Les microfibrilles se présentent en hélice en formant un angle de 5° à 50° par rapport à l'axe de la cellule. Son épaisseur varie entre 1 et 10 μm . Elle présente 15 à 85 % de l'épaisseur totale de la couche.

- La couche S3 présente une épaisseur entre 0,5 et 1,1 μm . Dans cette couche, les microfibrilles sont orientées suivant un angle variant entre 60° et 90° par rapport à l'axe de la cellule.

I.5. Composition chimique

La cellulose, l'hémicellulose et la lignine constituent les composés majeurs des fibres végétales. Leurs teneurs varient d'une espèce à une autre. Pour le même type de fibre, la composition chimique dépend de l'état de la maturité de l'espèce, de l'organe de provenance de la fibre, des conditions climatiques et des conditions d'extraction utilisées pour l'obtention des fibres [11,12].

I.5.1. La cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant dans la nature. 830 millions de tonnes de cellulose sont produits annuellement par photosynthèse. Il s'agit d'un

homopolymère formé par l'enchaînement d'unités de cellobiose (formé de 2 unités de glucose) liées entre elle par une liaison glucosidique β -(1 4) (Figure I.5) [13].

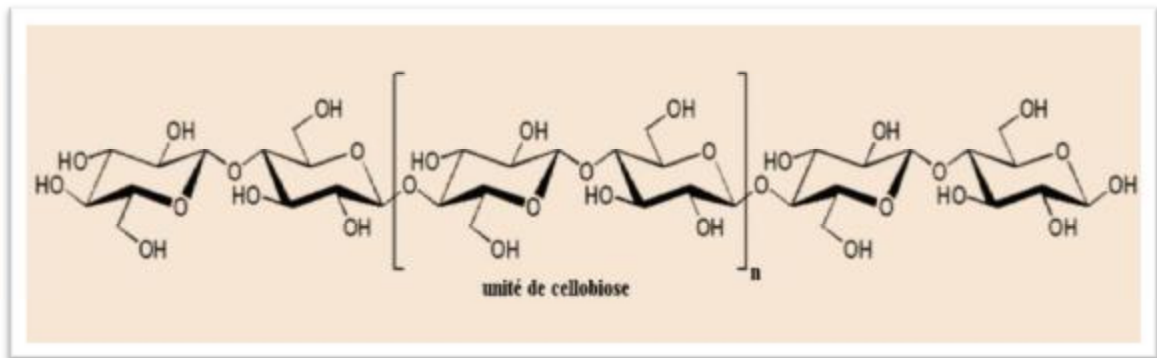


Figure I.5: Structure chimique de la cellulose [14].

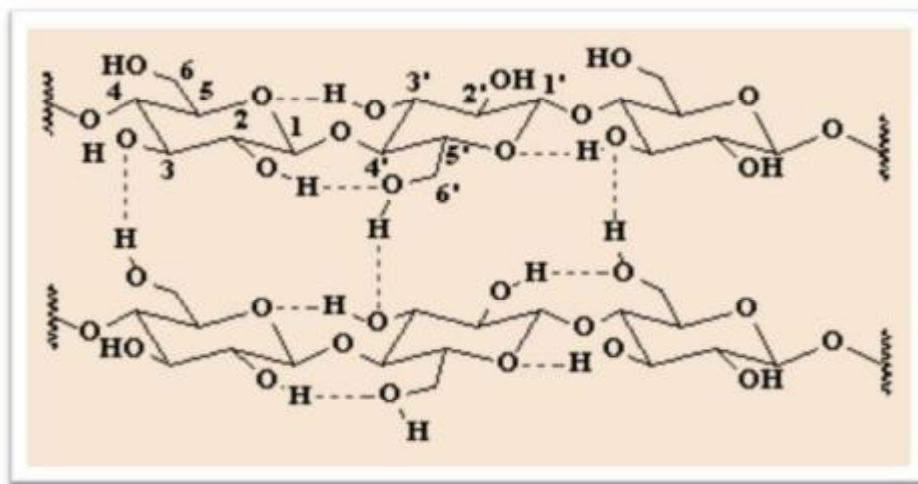


Figure I.6: Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires entre deux chaînes cellulosiques [14].

L'orientation des molécules de la cellulose ainsi que la présence des groupements hydroxyles libres permettent la formation des liaisons hydrogènes inter et intra-caténares, ce qui est à l'origine de formation des « microfibrilles » (Figure I.6). Le repliement de ces dernières donne les macrofibrilles [10]. Les liaisons hydrogènes jouent également un rôle important dans la formation des zones cristallines. Plus la densité de la cellulose est élevée, plus les zones cristallines sont formées. Les microfibrilles de cellulose présentent donc des régions bien ordonnées et cristallines et des régions désordonnées, dites amorphes (Figure I.7). La plupart des plantes cellulosiques présentent 80 % de régions cristallines de leur

structure. Le degré de polymérisation (DP) varie entre 10000 et 150000 selon l'espèce végétale [13].

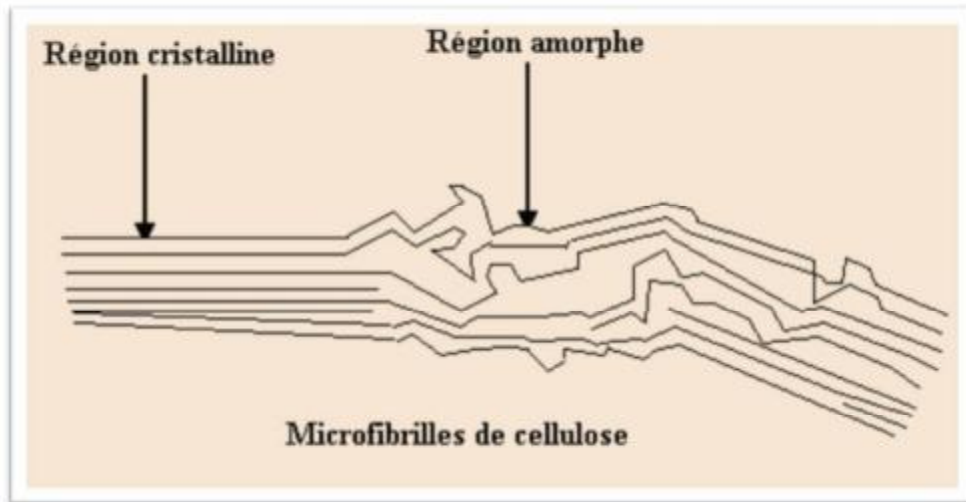


Figure I.7: Structures chimiques des unités de base de l'hémicellulose [15].

La cellulose n'est pas hydrosoluble mais est fortement hydrophile. Elle est insoluble dans la plupart des solvants mais en même temps elle est sensible à l'hydrolyse acide ce qui conduit à des sucres solubles dans l'eau [16,17].

I.5.2. Les hémicelluloses

Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose est un polysaccharide formé d'unités saccharidiques de nature différente. Elle est composée principalement de xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose et d'acide uronique (Figure I.8). Sa structure diffère selon l'origine végétale [13].

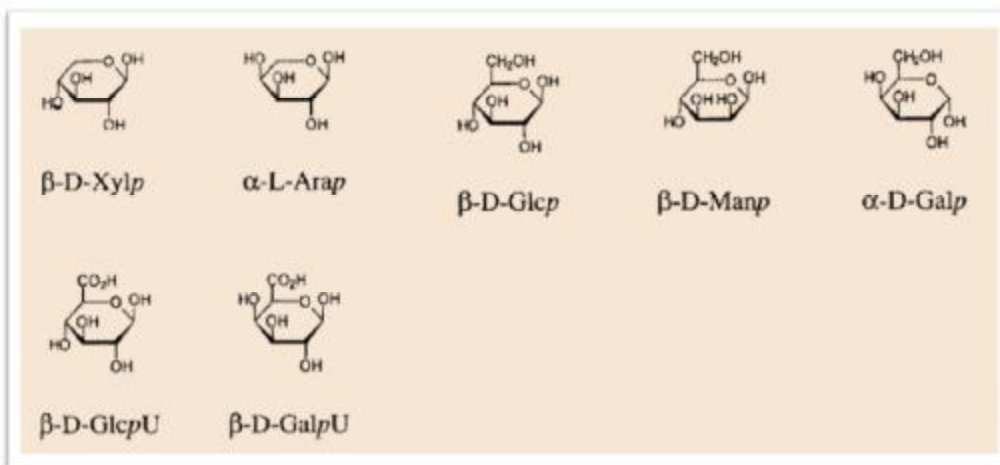


Figure I.8: Morphologie d'une microfibrille cellulosique [14].

Les hémicelluloses se caractérisent également par leurs chaînes moléculaires courtes et ramifiées ($50 < DP < 300$), d'où leur caractère amorphe. Les hémicelluloses forment une matrice de soutien pour la cellulose. Elles sont hydrophiles, solubles dans les solutions alcalines et facilement hydrolysables par les acides [16].

I.5.3. Les lignines

De polymères tridimensionnels résultant de la copolymérisation de trois monomères aromatiques qui sont : l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure I.9). La structure de la lignine est variable selon la nature de l'espèce végétale. On donne un exemple de structure de lignine sur la figure I.10. La proportion majeure de lignine se trouve au niveau de la paroi secondaire (70 %), le reste se trouve au niveau de la lamelle moyenne. C'est le constituant qui confère la rigidité aux parois des plantes en incrustant la cellulose et l'hémicellulose [13]. La lignine est une macromolécule de poids moléculaire élevé, totalement amorphe et hydrophobe. C'est un polymère thermoplastique ayant une température de transition vitreuse égale à 90°C et une température de fusion aux alentours de 170°C . Il est résistant à l'hydrolyse acide, soluble dans les solvants alcalins à chaud, oxydable et condensable avec le phénol [16]. En général, les fibres ayant une faible teneur en cellulose possèdent au contraire une teneur élevée en lignine [12].

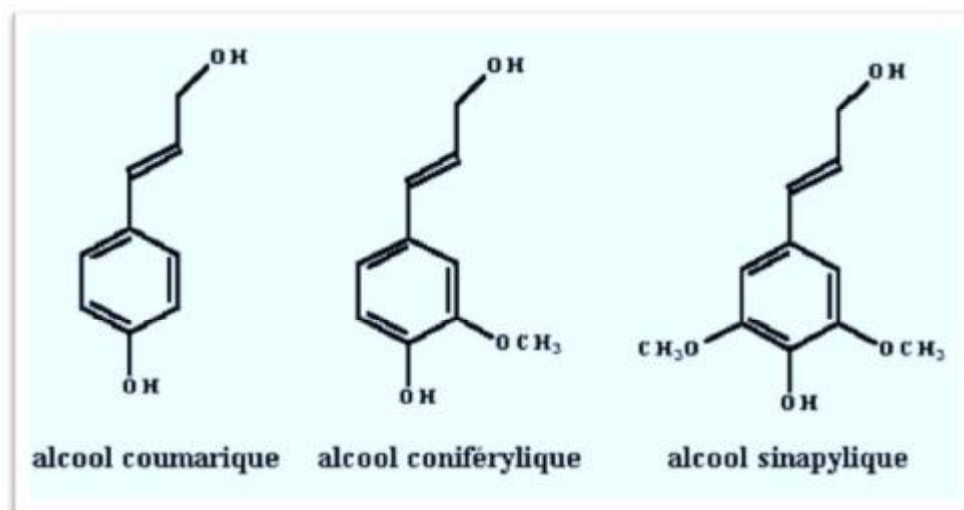


Figure I.9: Structure chimique des unités composant la lignine [14].

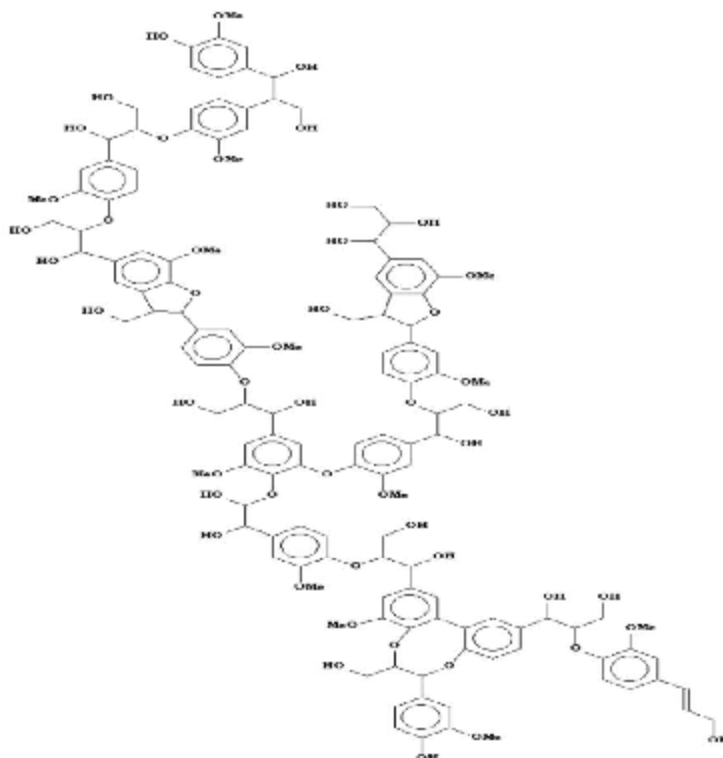


Figure I.10: Exemple de structure tridimensionnelle de lignine [14].

I.5.4. Les pectines

Elles caractérisent les premières assises formées dans la paroi cellulaire ainsi que la substance intercellulaire qui consolide les parois des cellules contiguës chez les dicotylédones et dans une moindre mesure chez les monocotylédones. Les pectines sont des polysaccharides très hydrophiles et l'eau qu'elles introduisent dans la paroi cellulaire rend la paroi plastique [18].

I.5.5. Les extractibles

Ce sont des composés chimiques constitutifs de la paroi cellulaire. Ils renferment essentiellement des matières grasses, d'acides gras, d'alcool gras, des phénols, des terpènes...etc. ils peuvent être extraits par différents types de solvants [19].

I.5.6. Les cendres

C'est le résidu en sels minéraux et en matières inorganiques obtenu après combustion de la fibre à température égale à $575 \pm 25^\circ\text{C}$. La teneur en matière minérale peut être élevée dans les plantes contenant une quantité importante de silice [19]. Le tableau I.1 présente la composition chimique de quelques fibres végétales [11].

Tableau I.1: Exemples de composition chimique de fibres végétales [13].

	Cellulose %	Lignine %	Hémicellulose %	Cendres %
Riz	28-48	12-16	23-28	15-20
Orge	31-45	14-15	24-29	5-7
Seigle	33-50	16-19	27-30	2-5
Bagasse	32-48	19-24	27-32	1.5-5
Bambou	26-43	21-31	15-26	1.7-5
Alfa	33-38	17-19	27-32	6-8
Chanvre	57-77	9-13	14-17	0.8
Ramie	87-91	-	5-8	-
Abaca	56-63	7-9	15-17	1-3
Sisal	43-62	7-9	21-24	0.6-1
Coton	85-96	0.7-1.6	1-3	0.8-2
Maïs	40-43	13-15	28-30	-
Canne à sucre	32-48	19-24	27-32	-
Bois conifères	40-45	26-34	7-14	<1
Bois feuillus	38-49	23-30	19-26	<1

I.6. Avantages et inconvénients d'utilisations des fibres végétales

L'utilisation des fibres végétales comme renfort dans les matériaux composites connaît un intérêt croissant en raison du rôle important qu'elles jouent dans le développement de composites de hautes performances et respectueux de l'environnement et de l'écologie. En effet, ces matières premières sont renouvelables, ont un faible coût, une densité peu élevée, sont non-toxiques et recyclables [20]. Toutefois, l'emploi des fibres naturelles comme agent de renfort présente certaines limitations:

- Les fibres présentent une faible résistance à la flexion et à la compression,
- Elles sont également assez sensibles à certains facteurs environnementaux comme la température et l'humidité. En effet, une augmentation de la teneur en humidité des fibres
- Un autre inconvénient que peut présenter l'utilisation des fibres naturelles dans le entraîne la diminution des propriétés mécaniques et de la stabilité dimensionnelle des composites [21][22]. Les constituants chimiques de la fibre végétale, à savoir, l'hémicellulose, la lignine et les pectines sont thermiquement instables et tendent à se dégrader à des températures relativement basses (inférieures à 500°C) [23]

• Un autre inconvénient que peut présenter l'utilisation des fibres naturelles dans le renforcement des matériaux composites est la faible adhérence interfaciale fibre/matrice, or l'efficacité de renforcement des fibres naturelles dépend surtout de la capacité de transférer l'effort de la matrice aux fibres et par conséquent de la bonne adhésion à l'interface fibres naturelles/ matrice.

Le tableau I.4 résume les intérêts et les limites de l'utilisation des fibres naturelles comme renforts dans les composites.

Tableau I.2: Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales utilisées comme renforts [8].

Avantages	inconvénients
Coût faible	Absorption d'eau
Propriétés mécaniques spécifiques importantes (résistance et rigidité)	Faible stabilité dimensionnelle
Biodégradabilité	Biodégradabilité
Non abrasif pour les outillages	Faible tenue thermique (200 à 230°C max)
Neutre pour l'émission de CO2	Fibres anisotropes
Demande peu d'énergie pour être produite Par de résidus après incinération	Variation de qualité en fonction du lieu de croissance, de la météo...
Par d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres	Pour des applications industrielles, demande la gestion de stocks Renfort discontinu
Bonne isolation thermique et acoustique	
Ressource renouvelable	

I.7. Le Luffa

L'okra chinois ne s'apparente pas à l'okra véritable : bien qu'il en soit proche en apparence et ne texture, il s'en distingue par une saveur plus fade et des crêtes caractéristique. Utilisé dans nombreuses recettes asiatiques, il est particulièrement apprécié en inde [24].



Figure I.11: luffa on états vert.



Figure I.12 : luffa/squelette fibreux.



Figure I.13 : tranche de luffa dont la texture rugueuse nettoie la peau et d'autres surfaces.

I.7.1. Origines Historique

Également connu sous le nom «luffa » ou de «pipangaille» l'okra chinoise est originaire d'inde. Il est aujourd'hui cultivé en Inde, en Asie du sud-Est , en Chine et au Japon, tout comme *Luffa cylindrica* dont il est voisin, il est souvent cultivée pour servir de textile voir d'éponge, car sa chair est fibreuse et spongieuse [24].

I.7.2. Botanique

L'okra chinois appartient à la famille du potiron (cucurbitacées). C'est une plante grimpante tropicale vigoureuse dont les fruits cylindriques, allongés, à côtes saillantes, de couleur vert foncé ou vert clair, atteignent 30 à 60 cm. Comme l'okra, l'okra chinois est muni de côtes saillantes longitudinales qui donnent à sa section une jolie forme en étoile. Ses feuilles sont arrondies et velues et il porte des fleurs jaunes, mâles ou femelles qui s'ouvrent en fin d'après-midi pour rester épanouies toute la nuit. Elles ne sont réceptives qu'une seule journée et doivent être pollinisées à la main dans les zones où les insectes ne sont pas abondants. L'okra se porte mieux sous un climat chaud ; il est souvent cultivé comme plante ornementale [24].

I.7.3. Intérêt culinaire

La chair de l'okra chinois est plutôt fade, voire légèrement amère. Lorsqu'il mesure moins de 10 cm de long et reste tendre. Il est généralement cuit à la vapeur, sauté à la poêle ou braisé, mais il peut aussi être préparés comme les courages ou les courgettes. Dès qu'il n'est plus très jeune, le fruit doit être pelé avant cuisson pour en réduire l'amertume. Il est souvent sauté en Chine, et frit ou associé aux curries en Inde. En Indonésie, il est cuit à la vapeur et utilisé comme légume d'accompagnement, ou tranché puis cuit dans du lait de coco avec d'autres ingrédients. A Hong Kong, les jeunes okras, cuit brièvement, accompagnent le ragout de mouton. A la Jamaïque, ils accompagnent les Curries [26].

- [1] Magniont C, « Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un écomatériau de construction à base d'agroressources ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2010), 343 p.
- [2] Hatsch D, "Introduction hôte/pathogène : étude du modèle cumulus lupulus Fusarium graminearum Identificatio, génomique et transcriptomique du pathogène, " thèse de doctorat de l'université de Louis Pasteur Strasbourg 1, Sciences du vivant- Aspects moléculaires et cellulaires de biologie.2004.
- [3] Martin N, Mouret N, Davies P et Baley C, « Influence of the degree of retting of flax fibers on the tensile properties of single fibers and short fibre/polypropylene composites ». Industrial crops and products, (2013), Vol. 49, pp. 755– 767.
- [4] Li X, Tabil L.G, Oguocha I.N ET Panigrahi S, « Thermal diffusivity, thermal conductivity, and specific heat of flax fiber–HDPE biocomposites at processing temperatures ». Composites science and technology, (2008), Vol. 68, pp. 1753–1758.
- [5] Brudieux V. Extraction, modification enzymatique et caractérisation chimique de nouvelles structures pectiques. Application de la relation structure/activité à la dermocosmétique, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007, pp1-220.
- [6] Glossaires des matériaux composites renforcés de fibres d'origine renouvelable, C.A.R.M.A., Décembre 2006, 3-12, consulté sur : <http://gaetanmabille.free.fr/ecoconception/glossaire%20composites%20biodegradables%20CARMA.pdf>, le 30/05/2010).
- [7] Nenonene A.Y. Elaboration 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, 2009, pp 1- 178.
- [8] Baley C. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites, Techniques de l'ingénieur, 2005, pp AM 5 130-1- AM5 130-12.
- [9] Brosse N. Fibres, matériaux Fibreux et Eco-matériaux, The Canadian Conférence On Industrial Bioproduct Innovation (BIOP), 2008, présentation power point, pp 1-19.

- [10] Le Digabel-Houllier F. Incorporation de co-produits de paille de blé dans des matrices thermoplastiques : approche de la compatibilité charge-matrice et propriétés des composites, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardene, 2004, pp 1-177.
- [11] Bledzki A.k; Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres, Progress In polymère Science, 1999, 24, 221-274.
- [12] Reddy N; Yang Y. Biofibers from agricultural Byproducts for Industrial applications, TRENDS in Biotechnology, 2005, 23, 22-27.
- [13] Rowell R.M; Han J.S; Rowell J.S. Characterization and Factors Effecting Fiber Properties, Natural Polymers and agrofibers Composites, 2000, 115- 134.
- [14] Thiebaud S. Valorisation chimique de composites lignocellulosiques: Obtention de nouveaux matériaux, these de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1995, pp 1-194.
- [15] Lechien V. Etude des propriétés physicochimiques de celluloses fossiles non-biodégradables, Thèse de doctorat, Université de Liège, 2009, pp1- 132.
- [16] Jacob John M; Thomas S. Biofres and biocomposites, Carbohydrate Polymers, 2008, 71, 343-364.
- [17] Sedan D. Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007, pp 1- 129.
- [18] Raven P.H; Evert R.F; Eichhorn S.E; Freeman W.H. Biology of plants, 6ème Edition, New York, 1999, pp1- 927.
- [19] Jebrane M. Fonctionnalisation chimique du bois par transesterification des esters d'enol, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2009, pp 1- 125.
- [20] Van de Weyenberg I; Ivens J; De Coster A; Kino B; Baetens E; Verpoest I. Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites, Composites Science and Technology, 2003, 63, 1241-1246.
- [21] Joffe R; Andersons J; Wallström L. Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibers with different surface treatments, Composites: Part A, 2003, 34, 603–612.

[22] Rout J; Misra M; Tripathy S.S; Nayak S.K; Mohanty A.K. The influence of fibre treatment on the performance of coir-polyester composites, *Composites Science and Technology*, 2001, 61, 1303–1310.

[23] Rachini A; Le Troëdec M; Peyratout C; Smith A. Comparison of the thermal degradation of natural, alkali-treated and silane-treated hemp fibers under air and inert atmosphere, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112, 226-234.

[24] Delachaux ; Niestlé, 500 PLANTES COMESTIBLES, 2003,201.

chapitre **II**

*les matériaux
composites*

II.1. Introduction

Les matériaux composites sont vieux comme le monde. Il y a plusieurs millénaires, les artisans de l'Égypte ancienne augmentaient déjà les propriétés mécaniques des briques par une adjonction de paille courte à l'argile fraîche. Certains matériaux naturels comme le bois (fibre de cellulose dans une matrice de lignine) et l'os (mélange complexe de collagène et de phosphate de calcium) sont des matériaux composites.

Il n'existe pas de définition simple d'un matériau composite. En effet, un grand nombre de matériaux modernes sont des alliages. Ils sont constitués d'un mélange à l'échelle microscopique de plusieurs phases, de structure et de composition chimiques ou mécaniques des matériaux. D'une manière stricte, certains alliages (ex. polystyrène chargé par des substances minérales divisées ($\text{TiO}_2\text{-CaCO}_3$)) constituent également des matériaux composites ou des céramiques comme la porcelaine.

On réserve de plus en plus la dénomination matériaux composites aux matériaux constitués d'une matrice continue renforcée par des fibres. Ces fibres résistantes sont noyées dans une matrice qui les maintient en place et assure la cohésion de l'ensemble. Les propriétés mécaniques des composites fibreux dépendent de la quantité, de la dimension et surtout de l'orientation des fibres. Nous n'aborderons ici que l'étude des composites à matrice organique qui sont, actuellement, les plus utilisés. Nous aborderons également l'étude des structures sandwichs qui combinent à une plus grande échelle, l'ensemble des matériaux pour former des structures fonctionnelles.

Les matériaux composites à base de fibres permettent de fabriquer des objets, des éléments de machine, des structures qui ne seraient pas réalisables avec les matériaux traditionnels. La plupart des matériaux de base des composites organiques fibreux (fibres de renfort et matrices) étaient déjà connus et utilisés au début des années 80. Ce qui a amené le développement de ce type de matériau dans les années 90, c'est, en grande partie, le résultat de la révolution informatique qui est à la base de la conception et de la fabrication assistées par ordinateur (C.F.A.O.) ainsi que l'introduction de la commande numérique sur les machines-outils. Certes, ces nouvelles méthodes de travail s'appliquent à tous les types de matériaux, mais c'est avec les matériaux composites qui sont presque toujours fabriqués sur mesure pour des applications spécifiques qui ces méthodes trouvent leur pleine application.

L'importance technologique des matériaux composites à base de fibres n'a cessé de croître durant la dernière décennie. Leur introduction a révolutionné certains domaines notamment ceux liés aux sports, aux loisirs et aux technologies avancées. Des composants structuraux pour avions commerciaux et des cellules complètes pour avions de tourisme sont maintenant fabriqués en composites à base de fibres. Toutefois, les composites ne se sont pas substitués aux alliages d'aluminium comme matériaux structuraux de base comme le prévoyaient certaines études prospectives des années 80. Ce n'est que dans le cas des avions de tourisme que l'on fait un appel massif à ces matériaux avancés pour réaliser l'ensemble de la cellule. De même, dans le domaine spatial, pour les satellites en particulier, on utilise massivement ces matériaux. Même l'automobile, domaine plutôt traditionnel, s'ouvre progressivement aux composites pour certaines pièces structurales (ressorts de suspension) ou de carrosserie (portières de hayon) [1].

II.2. Historique

Les matériaux composites sont vieux comme le monde. Il y a plusieurs millénaires, les artisans de l'Égypte ancienne augmentaient déjà les propriétés mécaniques des briques par une adjonction de paille courte à l'argile fraîche. Certains matériaux naturels comme le bois (fibre de cellulose dans une matrice de lignine) et l'os (mélange complexe de collagène et de phosphate de calcium) sont des matériaux composites [2].

D'ailleurs, en 1823, Charles Macintosh créa l'imperméable avec du caoutchouc sur des tissus comme le coton, François Hennebique dépose le brevet du béton armé, en 1892. En effet, les composites bois-plastique (WPCs) ont apparu en Italie en 1970, puis popularisé en Amérique du Nord au début des années 1990. Les matériaux composites à base des fibres végétales sont largement utilisés dans divers domaines d'application, Aéronautique, automobile, construction et ameublement [3].

L'étude et la conception des matériaux composites suscitent depuis près d'un siècle un grand intérêt dans les domaines multiples et variés de la chimie moderne. Structures hétérogènes isotropes, ou anisotropes, ils présentent des performances souvent bien supérieures à celles des matériaux homogènes (propriétés chimiques, mécaniques, optiques, thermiques ou diélectriques) qui leur offrent des perspectives d'utilisation fort prometteuses [4].

II.3. Définition des matériaux composites

Dans un sens large «composite» signifie «constitué de deux ou plusieurs parties différentes». En fait, l'appellation matériau composite ou composite est utilisée dans un sens beaucoup plus restrictif, que sera précisé tout au long de ce chapitre, Nous en donnons pour l'instant la définition générale suivante, Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux de natures différentes se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Des exemples de matériaux composites pris au sens large sont donnés au tableau II.1 [5], Page3.

Le terme « matériau composite » désigne un matériau solide et hétérogène, formé de plusieurs composants distincts, dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants considéré ne possède séparément [6].

La réalisation d'un matériau composite nécessite donc l'association d'au moins deux composants : Le composé principal est appelé matrice. Le second, étant le renfort, qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser. Pour cela, un agent de liaison, appelé interface, est nécessaire [4]. Les matériaux composites sont des matériaux à très hautes performances mécaniques, qui peuvent être façonnés, qui peuvent être façonnés à volonté au gré du concepteur, de manière à obtenir les propriétés à manière à obtenir les propriétés souhaitées en faisant un choix approprié des constituants. Ainsi, la possibilité de façonner à la carte les matériaux composites modifie considérablement l'approche conventionnelle du dimensionnement des structures habituellement utilisée pour les matériaux traditionnels. Les matériaux composites se développent aujourd'hui dans pratiquement tous les domaines et sont à l'origine de formidables challenges dans diverses réalisations de hautes technologies.

Le développement de l'utilisation des matériaux composites dans les structures nécessite de mettre en place les outils nécessaires à la modélisation du comportement mécanique des matériaux composites et à l'analyse des structures stratifiées ou sandwiches. L'objet de cet ouvrage est d'établir une synthèse du fondement de l'analyse du comportement mécanique et de la théorie des plaques stratifiées ou sandwiches, et d'en appliquer les développements aux problèmes de flexion, de flambement et de vibrations des structures en matériaux composites [7].

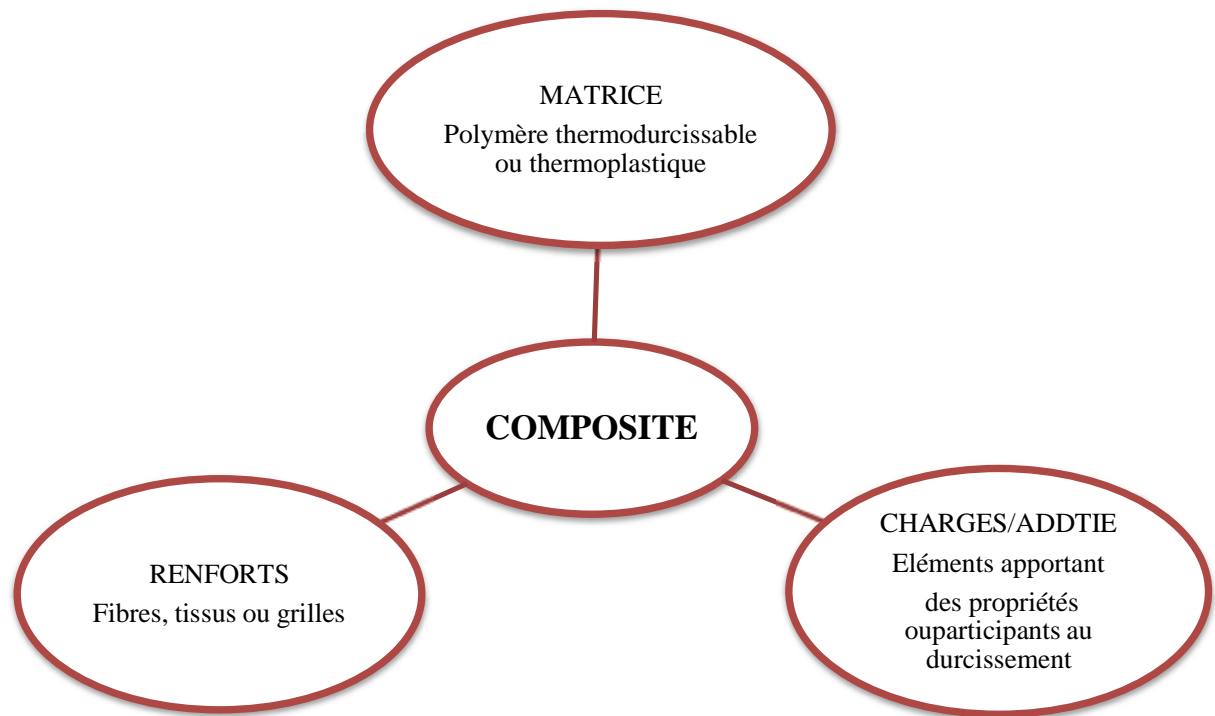


Figure II.1: Composition d'un matériau composite.

II.4. Caractéristiques générales des matériaux composites

Un matériau composite consiste dans le cas le plus général d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes, le composite est dit hybride. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue. La phase continue est appelée la matrice. La phase discontinue est appelée le renfort ou matériau renforçant (figure II.2). Une exception importante à la description précédente est le cas de polymères modifiés par des élastomères. Pour ce type de matériau, les caractéristiques statiques du polymère (module d'Young, contrainte à la rupture, etc.) ne sont pratiquement pas modifiées par l'adjonction de particules élastomères, lors que les caractéristiques au choc sont améliorées.

Les propriétés des matériaux composites résultent :

- des propriétés des matériaux constituants ;

- de leur distribution géométrique ;
- de leurs interactions, etc.

Tableau II.1 : Exemples de matériaux composites, pris au son large.

<i>Type de composite</i>	<i>constituants</i>	<i>Domaines d'application</i>
1. Composites à matrice organique		
Papier, carton	Résine/charges/fibres Cellulosiques	Imprimerie, emballage, etc.
Panneaux de particules	Résine/copeaux de bois	Menuiserie
Panneaux de fibres	Résine/fibres de bois	Bâtiment
Toiles enduites	Résine souples/tissue	Sports, bâtiment
Matériaux d'étanchéité	Elastomères/bitume/textiles	Toiture, terrasse, etc.
Pneumatiques	Caoutchouc/toile/acier	Automobile
Stratifiés	Résine/charges/fibres de verre, de carbone, etc.	Domaines multiples
2. Composites à matrice minérale		
Béton	Ciment/sable/granulats	Génie civil
Composite carbone-carbone	Carbone/fibres de carbone	Aviation, espace, sports,
Composite céramique	Céramique/fibres céramiques	biomédecine, etc. Pièces thermomécaniques
3. Composites à matrice métallique		
	Aluminium/fibres de bore Aluminium/fibres de carbone	Espace
4. Sandwiches		
{ Peaux Ames	Métaux, stratifiés, etc.	Domaines multiples
	Mousses, nids d'abeilles, balsa, Plastiques renforcés, etc.	

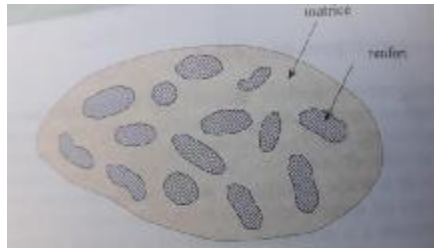


Figure II.2: Matériau composite.

Ainsi, pour accéder à la description d'un matériau composite, il sera nécessaire de spécifier :

- la nature des constituants et leurs propriétés ;
- la géométrie des renforts, sa distribution ;
- la nature de l'interface matrice-renfort.

La géométrie du renfort sera caractérisée par : sa forme, sa taille, la concentration du renfort, sa disposition (son orientation), etc. Si l'ensemble de ces paramètres concourt à déterminer les propriétés du composite, les modélisations descriptives ne tiendront compte que de certains paramètres, du fait de la complexité des phénomènes mis en jeu. Par exemple, la forme du renfort sera schématiquement approchée soit par des sphères, soit par des cylindres.

La concentration du renfort est habituellement mesurée par la fraction volumique (fraction en volume) ou par la fraction massique (fraction en masse). La concentration du renfort est un paramètre déterminant des propriétés du matériau composite.

Pour une concentration donnée, la distribution du renfort dans le volume du composite est également un paramètre important. Une distribution uniforme assurera une « homogénéité » du matériau : les propriétés du composite seront indépendantes du point de mesure. Dans le cas d'une distribution non uniforme du renfort, la rupture du matériau sera initiée dans les zones pauvres en renfort, diminuant ainsi la résistance du composite.

Dans le cas de matériaux composites dont renfort est constitué de fibres, l'orientation des fibres détermine l'anisotropie du matériau composite. Cet aspect constitue une des caractéristiques fondamentales des composites : la possibilité de contrôler l'anisotropie du

produit fini par une conception et une fabrication adaptées aux propriétés souhaitées. [5], page [3-4-5].

II.5. Constitution d'un matériau composite

II.5.1. Matrice

La matrice permet de lier les fibres du renfort entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). Elle est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres. Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère [8].

On peut décomposer les matières plastiques en deux grandes classes : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Cette distinction se base sur leurs structures moléculaires et leur comportement sous l'effet d'une forte température [9].

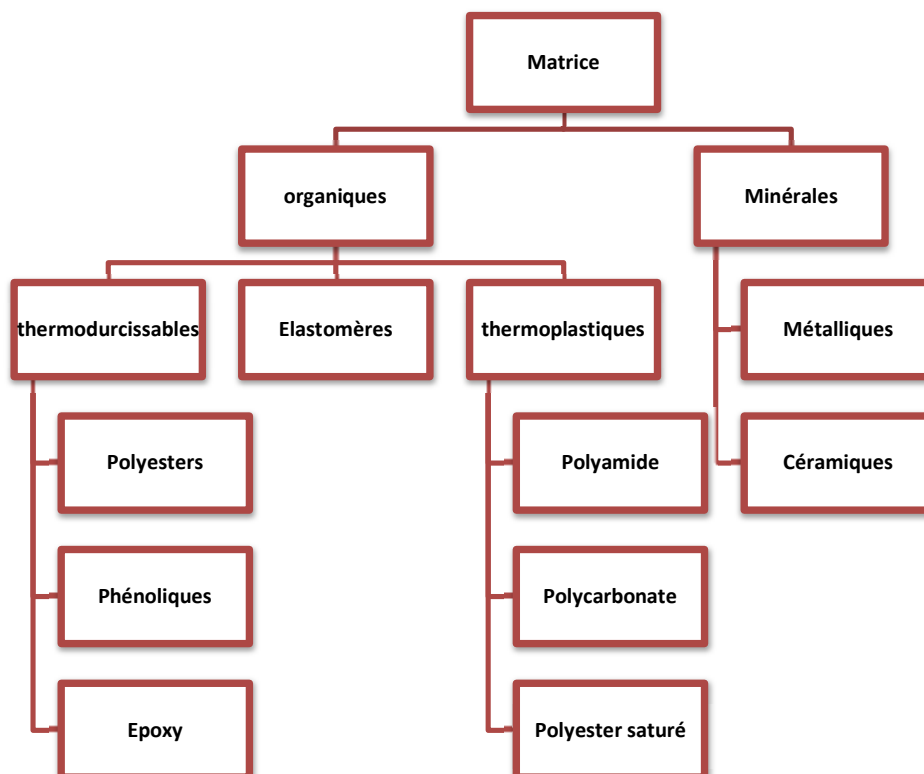


Figure II.3: Différentes familles de matrice.

II.5.1.1. Les matrices thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables ou thermodurcis sont constitués d'un réseau tridimensionnel de macromolécules. Ils sont obtenus à partir de monomères polyfonctionnels par polycondensation ou polyaddition. Les monomères réagissent entre eux ou avec de petites molécules servant de liant [10].

Les thermodurcissables durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible. Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production de matériaux composites. On trouve les résines polyester qui, associées à des fibres de verre ont une bonne tenue à la température et aux agents chimiques, les résines époxy qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, et les résines phénoliques qui résistent bien au feu [11].

II.5.1.2. Les matrices thermoplastiques

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires ou branchées qui ne sont liées entre elles que par des liaisons faibles (van der Waals ou hydrogène). Il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer. Cette opération est réversible. Elles ont de faibles propriétés mécaniques; un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle [12]. Les matrices thermoplastiques les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle) que l'on trouve dans les colles et adhésifs, le polyéthylène dont on se sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles de shampoing ou les sacs de supermarchés, le polypropylène pour les boîtes alimentaires ou les revêtements de sols, le polystyrène qui intervient dans les meubles, emballage, électroménager, l'automobile, la construction, les radios, les téléviseurs, jouets, Articles de maison et couverts jetables.

II.5.1.3. Matrices thermostables

Ce sont des polymères présentant des caractéristiques mécaniques stables sous des pressions et des températures élevées (>200°C) appliquées de façon continue. Cette propriété est mesurée en déterminant la température que peut supporter la résine durant 2000 heures sans perdre la moitié de ses caractéristiques mécaniques [13].

Mais tout comme les résines élastomères, les thermostables ne sont pas très employés dans l'industrie des composites.

II.5.2. Les renforts

Les renforts permettent d'améliorer les propriétés physico-chimiques des matériaux (par exemple, la résistance aux acides et bases pour le stockage de produits chimiques), mais aussi les propriétés mécaniques (résistance à la compression, à l'impact, à l'abrasion...), électriques (résistance électrique, conductivité, ...). Elle permet aussi de faciliter la mise en œuvre et de réduire le coût de fabrication d'un matériau. Les différentes familles de charges peuvent être décomposées et classées suivant leur type :

- **Les charges particulières** : qui se divisent en deux sous-familles :
 - Les charges renforçantes qui ont une action bénéfique sur les propriétés de la matrice.
 - Les charges inertes qui n'ont pas d'effet sur les propriétés mais qui permettent de diminuer le prix de revient du mélange.

- **Les charges fibreuses** :

assurent les propriétés mécaniques du matériau composite et un grand nombre de fibres sont disponibles sur le marché en fonction des coûts de revient recherchés pour la structure réalisée. Les renforts constitués de fibres se présentent sous les formes suivantes : linéique (fils, mèches), tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel ou plus).

La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée dans l'organigramme ci-dessous (Figure II.4).

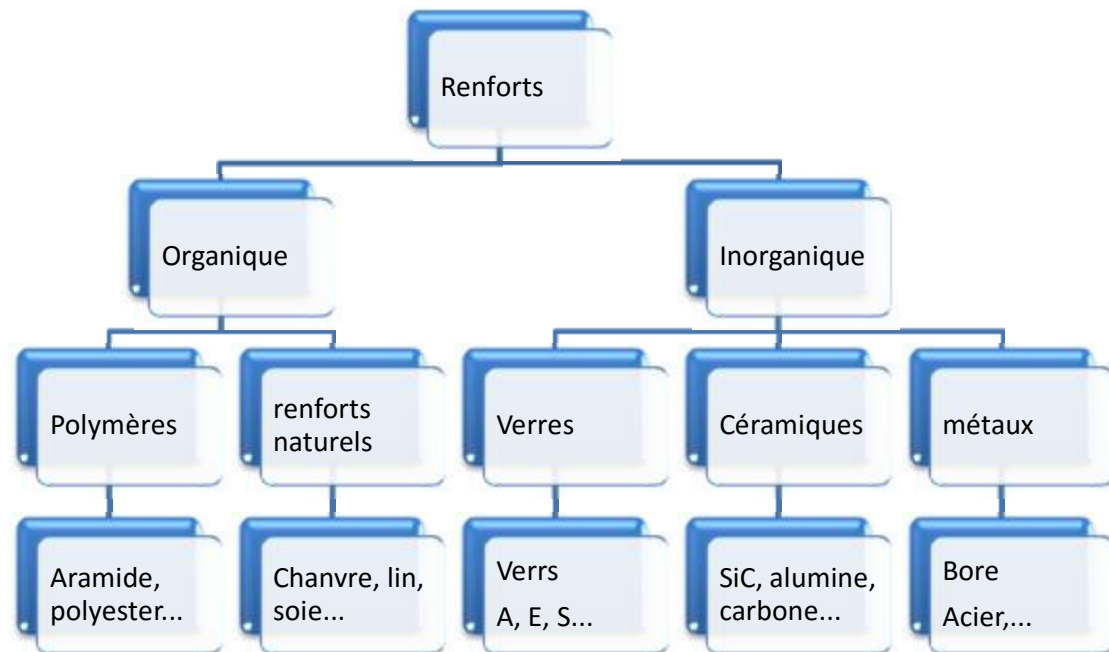


Figure II.4 : Différents renforts existent [14].



Figure II.5: Renforts végétale (Luffa).

II.5.2.1. Fibres de verre

Les fibres de verre ont un excellent rapport performance prix qui les placent de loin au premier rang des renforts utilisés actuellement dans la construction de structures composites.

II.5.2.2. Fibres de carbone

Les fibres de carbone ont de très fortes propriétés mécaniques et sont élaborées à partir d'un polymère de base, appelé précurseur. Actuellement, les fibres précurseurs utilisées sont des fibres acryliques élaborées à partir du polyacrylonitrile (PAN). La qualité des fibres de carbone finales dépend fortement des qualités du précurseur. Le principe d'élaboration est de faire subir aux fibres acryliques une décomposition thermique sans fusion des fibres aboutissant à une graphitisation. Le brai qui est un résidu de raffinerie issu du pétrole ou de la houille est également utilisé pour produire des fibres de carbone. Quelques exemples de fibres de carbone classiquement rencontrées : T300, T800, MR40, TR50, IM6, IM7, GY, M55J.

II.5.2.3. Fibres aramides

Les fibres aramides ont des propriétés mécaniques élevées en traction comme les carbonés mais leurs résistances à la compression est faible. La faible tenue mécanique en compression est généralement attribuée à une mauvaise adhérence des fibres à la matrice dans le matériau composite. Pour y remédier, des enzymages des fibres peuvent être utilisés. L'utilisation de composites à fibres hybrides permet également de remédier aux faiblesses des composites à fibres aramides. Des renforts hybrides de type verre kevlar ou carbone-kevlar sont largement utilisés dans le domaine des loisirs (ski, raquette de tennis). Quelques exemples de fibres aramides : KEVLAR (Dupont de Nemours, USA), TWARON (Akzo, Allemagne-Hollande), TECHNORA (Teijin, Japon).

II.5.2.4. Fibres céramiques

Les matériaux composites de type céramiques sont souvent constitués de renforts et de matrice en céramique. Les fibres sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil support. Ces fibres sont rencontrées dans des applications où la température est très élevée entre 500°C et 2 000°C. Ces matériaux sont utilisés notamment dans les parties chaudes des moteurs d'avions. Quelques exemples de fibres céramiques :

– fibres de Carbone de Silicium

- fibres de Bore
- fibres de Bore carbure de silicium

II.6. Classification des matériaux composites

Les composites peuvent être classés suivant la forme des composants ou suivant la nature des composants.

II.6.1. Classification suivant la forme des constituants

En fonction de la forme des constituants, les composites sont classés en deux grandes classes : les matériaux composites à particules et les matériaux composites à fibres.

II.6.1.1. Composites à fibres

Un matériau composite est un composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues, soit sous forme de fibres discontinues : fibres coupées, fibres courtes, etc.

L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites, pour obtenir des matériaux allant de matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotropes dans un plan. Le concepteur possède donc là un type de matériau dont il peut modifier et moduler à volonté les comportements mécanique et physique en jouant sur :

- la nature des constituants ;
- la proportion des constituants ;
- l'orientation des fibres ;

Suivant le cahier des charges imposées.

L'importance des matériaux composites à fibres justifie une étude exhaustive de leurs comportements mécaniques. En conséquence, le présent ouvrage sera essentiellement consacré par la suite à l'étude de ce type de matériaux.

II.6.1.2. Composite à particules

Un matériau composite est un composite à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée.

Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait, etc. Dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau, sans en diminuer les caractéristiques.

Le choix de l'association matrice-particules dépend des propriétés souhaitées.

Par exemple, des inclusions de plomb dans des alliages de cuivre augmenteront leur facilité d'usinage. Des particules de métaux fragiles, tels le tungstène, le chrome et le molybdène, incorporé dans des métaux ductiles, augmenteront leurs propriétés à températures élevées, tout en conservant le caractère ductile à température ambiante.

Les cermets sont également des exemples de composites métal-céramique à particules, adaptés à des utilisations à températures élevées. Par exemple, les cermets à base d'oxydes sont utilisés pour les outils de coupe à vitesse élevée, et pour les protections à hautes températures.

Egalement, des particules d'élastomère peuvent être incorporées dans des matrices polymères fragiles, de manière à améliorer leurs propriétés à la rupture et au choc, par diminution de la sensibilité à la fissuration.

Ainsi, les composites à particules recouvrent un domaine étendu dont le développement s'accroît sans cesse. Toutefois, compte tenu de leurs diversités, ce type de matériaux ne sera pas étudié dans le cadre de cet ouvrage.

II.6.2. Classification suivante la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés suivant des composites à matrice organique, à matrice métallique ou à matrice minérale.

Divers renforts sont associés à ces matrices. Seuls certains couples d'associations ont actuellement un usage industriel, d'autres faisant l'objet d'un développement dans les laboratoires de recherche. Parmi ces composites, nous pouvons citer :

Composites à matrice organique (résine, charges), avec :

- des fibres minérales : verre, carbone, etc. ;
- des fibres organiques : kevlar, polyamides, etc. ;
- des fibres métalliques : bore, aluminium, etc.

Composites à matrice métallique (alliages légers et ultralégers d'aluminium, de magnésium, de titane), avec :

- des fibres minérales : carbone, carbure de silicium (SiC) ;
- des fibres métalliques : bore ;
- des fibres métallo-minérales : fibres de bore revêtues de carbure de silicium (BorSiC).

Composites à matrice minérale (céramique), avec :

- des fibres métalliques : bore ;
- des particules métalliques : cermets ;
- des particules minérales : carbures nitrures, etc.

Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans le domaine des températures ne dépassant pas 200 à 300 °C, alors que les matériaux composites à matrices métallique ou minérale sont utilisés au –delà : jusqu'à 600°C pour une matrices métallique, jusqu'à 1 000°C pour une matrice céramique [5].

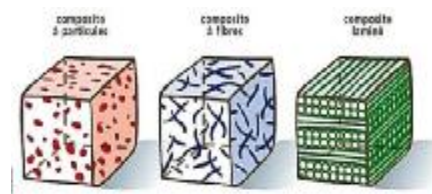


Figure II.6: Tubes de composites (selon la composition).

II.7. Caractéristiques des matériaux composites

II.7.1. Caractéristiques mécaniques spécifiques

Considérons une poutre chargée en traction par une charge F (Figure II.7). La relation entre la charge et l'allongement Δl de la poutre est :

$$F = \frac{ES}{l} \Delta l$$

Où E est le module d'Young du matériau, S la section de la poutre et l sa longueur.

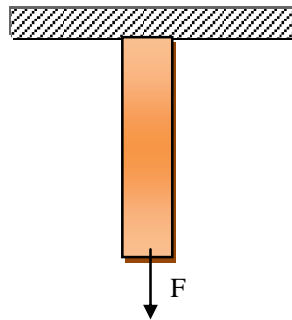


Figure II.7: Poutre chargée en traction.

II.7.2. Caractéristiques mécaniques des matériaux

Partant des considérations précédentes, il reste à rechercher les matériaux les plus performants : module élevé, masse volumique faible. Il est évident également que l'élaboration de ces matériaux ne doit pas aboutir à un coût prohibitif, qui dépend d'ailleurs du domaine d'utilisation. Par exemple, dans le domaine de l'espace, de l'aviation, de hautes performances sont recherchées, et le coût matériau a une incidence faible. En revanche, dans le domaine de l'automobile, l'amélioration des performances ne peut pas se faire au détriment du coût du produit fini. L'incidence du coût matériau est élevée [5].

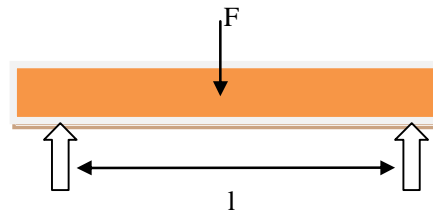


Figure II.8: Poutre chargée en flexion trois points.

II.8. Les charges et additifs

Différents produits peuvent être incorporés à la résine pour lui conférer des caractéristiques particulières ou en réduire le coût. La quantité des produits ajoutés peut varier de :

- quelques dizaines de % dans le cas de charges ;
- à quelques % et moins dans le cas d'additifs.

L'addition de ces produits a pour fonction soit d'améliorer les caractéristiques mécaniques et physiques du produit fini, soit d'en faciliter la mise en œuvre. Nous donnons dans ce paragraphe des exemples de charges et d'additifs.

II.8.1. Les charges

L'objet de la charge renforçant est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine, ou diminuer le coût des résines en conservant les performances des résines. En générales ces charges sont des microbilles ou des particules (poudre).

Les principales charges utilisées sont :

- microbille en (verre, carbone, époxyde, phénolique, polystyrène, etc. ...)
- des poudres ou paillettes métalliques : (cuivre, fer, aluminium, etc. ...)
- des particules de carbone (noir de carbone).

II.8.2. Les additifs

Ils sont nécessaires pour assurer une adhérence suffisante entre le renfort fibreux et la matrice et de modifier l'aspect ou les caractéristiques de la matière à laquelle ils sont ajoutés. Les additifs se trouvent en faible quantité (quelques % et moins) et interviennent comme :

- lubrifiants et agents de démoulage.
- pigments et colorants.
- agents anti -retraits.
- agents anti -ultraviolets.
- accélérateur.
- catalyseur.

Les additifs se trouvent en faible quantité (quelques % et moins) et interviennent comme :

- lubrifiants et agents de démoulage ;
- pigments et colorants ;
- agents anti-retrait ;
- agents anti-ultraviolets.

II.9. Procèdes de mise en œuvre des composites

Une exigence essentielle dans le choix du procédé de mise en œuvre d'un composite est qu'il permette de réduire au minimum la formation de vides. Une autre exigence, tout aussi importante, est qu'il doit assurer une distribution uniforme de la résine et des fibres dans le moule. Ces deux exigences sont généralement couplées avec le coût et la flexibilité dans la fabrication de différents types de composites.

Face aux avantages des composites en termes de rigidité, de résistance et de réduction de poids, l'augmentation correspondante des coûts des matériaux et des procédés de fabrication doit être prise en compte. Plusieurs techniques de fabrication sont disponibles pour mettre en œuvre une grande variété de renforts et de résines, dont les principaux sont regroupés dans la Figure II.9 [15].

Les données du marché des composites de l'UE en 2010 ont montré que jusqu'à 30% des composites à fibres végétales étaient fabriqués avec des matrices thermodurcissables, le reste utilisant des matrices thermoplastiques. Ces données montrent la tendance générale à favoriser l'utilisation de matrices thermoplastiques puisque ces dernières donnent lieu à des procédés plus propres, sans produits toxiques tout en facilitant le recyclage de la pièce fabriquée. Les matrices thermoplastiques sont aussi caractérisées par un coût plus faible pour une production à haut volume [16].

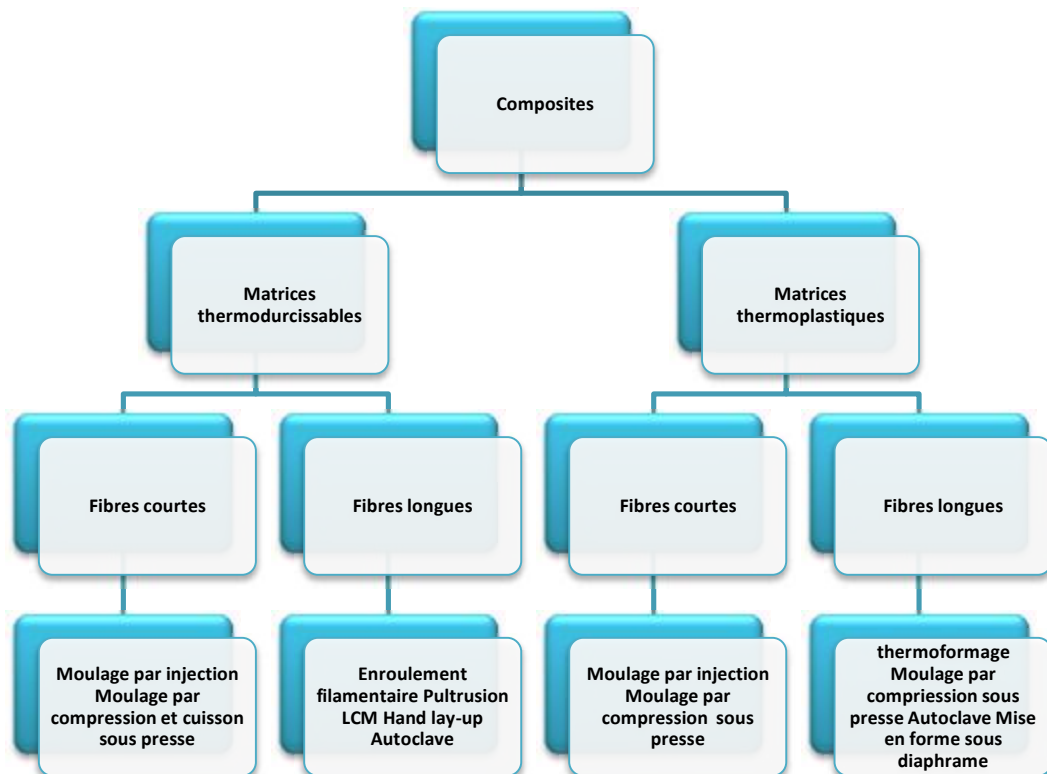


Figure II.9: Différents procédés de fabrication des composites à matrices polymériques.

- [1] Jean P Mercier Gérald Zambelli Wilfried Kurz, Introduction à la science des matériaux, troisième édition, entièrement revue et augmentée, Presses polytechniques et universitaires romandes, Page 457-458.books.google.dz. Chapitre 16
- [2] DO THI Vi Vi, Matériaux composites fibres naturelles/ polymère biodégradables ou non, thèse de Doctorat, L'université De Grenoble, 2006.
- [3] HAMMICHE DALILA, Synthèse d'un Nouvel Agent de Couplage PVC-g-MA et son Utilisation dans les Composites PVC / Alfa, mémoire de magister, université de BEJAIA, (2010).
- [4] Naghmouchi I, F.X Espinach, P. Mutjé, S Boufi, Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties, *Materials & Design*, 2015; 65: 454–461.
- [5] Jean-Marie Berthelot. *Mécanique des Matériaux et Structures Composites*. Institut Supérieur des Matériaux et Mécaniques Avancés. Le Mans. France.
- [6] Gharbi A, Hessen R.B, Boufi S, Composite matériels from unsaturated polyester résine and olive nuts residue: The affect of silane treatment, *Industrial Crops and Products* 2014; 62: 491–498.
- [7] Matériaux composites, Jean-Marie Berthelot, Edition TEC et DOC ? Paris, 1999, decitre.fr, article
- [8] Djidjelli H , Boukerrou A, Founas R, Rabouhi A, Kaci M, Farenc J, Martinez-Vega J.J, Benachour D, Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/virgin and treated sisal fiber composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007; 103: 3630-3636
- [9] Madhuban G, Bhaduri S.K, Sao K.P, Acetylation of Jute and Infrared Spectra of Acetylated Jute, *Indian Journal of Textile Research*, 1985; 10: 68–70.
- [10] Bledzki Gassan K, Composites reinforced with cellulose based fibres, Review, *J Progress in Polymer Science*, 1999; 24: 221-274.
- [11] Zhou F, Cheng G, Jiang B, Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers, *Applied Surface Science*, 2014 ; 292 : 806- 812.

[12] Jähn A , Schröder M.W , Fütting M , Schenzel K, Diepenbrock W, Spectrochimica Acta. Part A, Characterization of alkali treated flax fibres by means of FT Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2002; 58: 2271- 2279

[13] Châtain M, Matériaux composites: Présentation générale (AM 5000). Tech l'Ingénieur, 20niques de 05

[14] Hammoui Y, Molina-Boisseau S, Duval A , Djerrada N , Adjeroud N , Remini H, Dahmoune F , Madani K, Preparation of plasticized wheat gluten/olive pomace Powder biocomposites: Effect of Powder content and chemical modifications, Materials and Design, 2015; 87: 742–749.

[15] Charles E. Harris J.H. S, and Mark I. Shuart, "Design and manufacturing of Aerospace composite structures: state-of-the-art assessment, "Journal of Aircraft, vol. 39, pp. 545-560., 2002.

[16] Carus M and Gahle C, "Natural fibre reinforced plastics-material with future, "Huerth: nova-Institut gmbh, 2008.

Chapitre **III** *méthodes de modification*
de la surface des fibres

Introduction :

Pour améliorer les performances mécaniques, accroître l'adhésion à l'interface fibre végétale/matrice et éviter la mauvaise dispersion des fibres dans la matrice et la formation d'un matériau hétérogène, plusieurs approches ont été étudiées visant la modification de la surface des fibres végétales. Dans le paragraphe suivant nous développons les méthodes de modification citées dans la littérature.

III.1. Traitement des fibres

Il existe de nombreuses techniques afin de rendre compatible les fibres et les polymères, permettant ainsi la mise en place de liaisons chimiques au niveau de l'interface. Ces diverses techniques peuvent être divisées en deux catégories: les méthodes de modification physiques et les méthodes chimiques. Le but de ces modifications est l'amélioration de l'adhésion par la création de liaisons. La surface est donc élément important de l'adhésion et subit les modifications [1]. Ces modifications ont pour objectif de:

- ✓ Créer des liaisons fortes entre la fibre et la matrice;
- ✓ Abaisser le caractère hydrophile des fibres végétales.

III.1.1. Traitement alcalin

Le traitement alcalin est la méthode couramment employée pour produire des fibres de haute qualité et ce par l'élimination d'une certaine quantité de lignine, des pectines, de cires et d'huiles naturelles couvrant la surface externe de la paroi cellulaire des fibres [2]. Ceci entraîne ainsi la fibrillation du faisceau de fibres et donne une topographie de surface rugueuse à la fibre (Figure III.1).

En d'autres termes, le traitement alcalin réduit le diamètre des fibres et augmente ainsi le facteur de forme (L/d). Par conséquent, on assiste à une meilleure adhésion à l'interface fibre-matrice et à une amélioration des propriétés mécaniques. Par l'élimination des impuretés et de certains composés cimentaires, la quantité de la cellulose exposée à la surface sera plus importante, ce qui accroît le nombre de sites de réaction possibles [3] ainsi que leur accessibilité [4].

Le traitement des fibres naturelles par une solution aqueuse de soude favorise la réaction suivante (Figure III.1) :



Figure III.1: Principe de traitement d'une fibre cellulosique avec de la soude [5].

Le mercerisage influe sur la composition chimique des fibres, le degré de polymérisation et l'orientation moléculaire des cristallites de cellulose en raison de l'élimination de la lignine et de l'hémicellulose. Il conduit également à une augmentation de la quantité de la cellulose amorphe au détriment de la cellulose cristalline et la destruction des liaisons hydrogènes dans la structure du réseau [3].

En effet, l'alcali fait gonfler les fibres au cours de cette réaction, la structure cristalline naturelle de la cellulose entre en relaxation et la structure moléculaire de la cellulose-I change de formes polymorphes pour donner essentiellement la cellulose-alcaline et la cellulose-II [6].

La nature de la base (KOH, LiOH, NaOH) et sa concentration influencera le degré de gonflement ainsi que le degré de transformation en cellulose II [6]. Toutes ces modifications ont un effet permanent sur le comportement mécanique des fibres et en particulier sur leur résistance et leur [3]. La présence de sites réactifs dégagés et le gonflement des fibrilles sont des facteurs favorables à la réticulation de la résine à l'intérieur de la [4]. Le mercerisage augmente également la mouillabilité des fibres [7] et doit être réalisé à des concentrations et des températures modérées [8].

III.1.2. Couplages chimiques

La méthode de couplage chimique est considérée parmi les méthodes de modification les plus importantes. Elle repose sur la formation de ponts chimiques entre les fibres cellulosiques et le polymère synthétique par le traitement de la surface avec un composé. On distingue trois grandes catégories d'agents de couplage :

III.1.2.1. Les agents de couplage organiques

Ils possèdent des groupes fonctionnels qui interagissent avec les groupes polaires de la cellulose et de la lignine pour former des liaisons covalentes ou hydrogènes. On cite comme exemples d'agents de couplage organiques :

- Le traitement avec un composé contenant des groupes méthylols (-CH₂-OH).
- Les traitements aux isocyanates.
- Le traitement aux anhydrides comme l'anhydride maléique et l'anhydride succinique [9].

III.1.2.2. Les agents de couplage inorganiques

Ce type d'agent, comme les silicates, agit comme un agent dispersif qui contrebalancerait la polarité de la surface des fibres [9].

III.1.2.3. Les agents de couplage organiques-inorganiques

Ce sont des composés à structure hybride dont la fonctionnalité organique régit l'efficacité de couplage. Les silanes et les titanates sont deux exemples d'agent de couplage organique-inorganique (Figure III.2) [7,9].

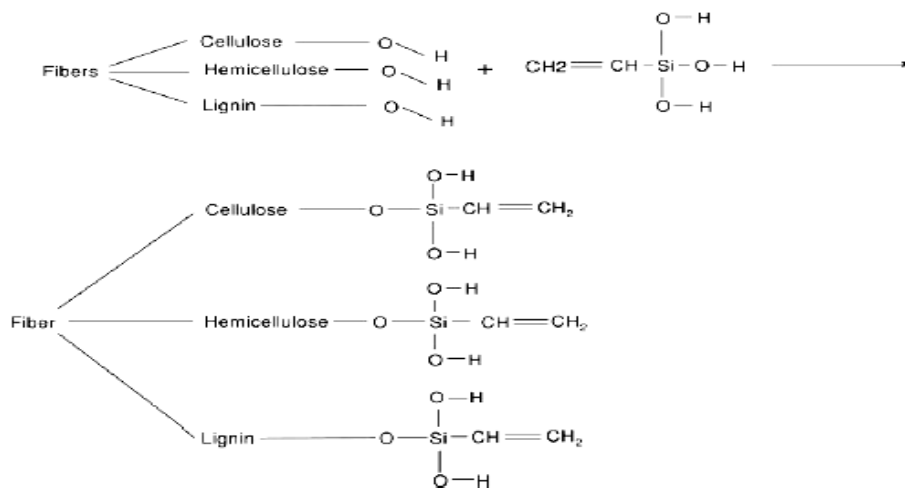


Figure III.2: principe du couplage chimique aux silanes [7].

III.1.3. Traitement au permanganate

Le traitement au permanganate conduit à la formation de radicaux de cellulose par la formation des ions MnO₃⁻, ce qui améliore la liaison à l'interface fibre-polymère. Le schéma de la réaction est donné par la figure III.3 [10].

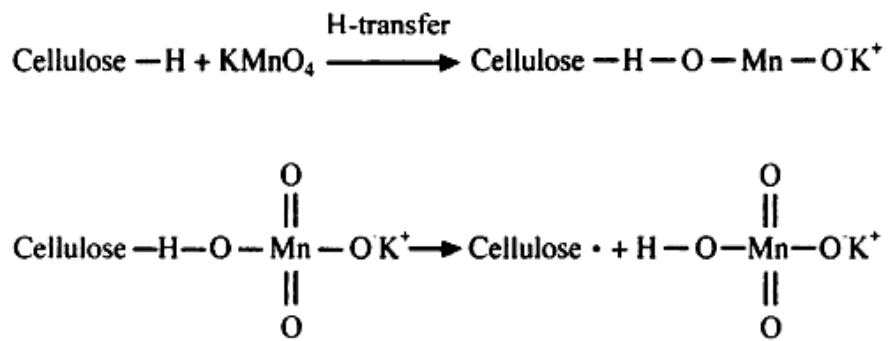


Figure III.3: principe du traitement au permanganate [10].

- [1] Laine J et Troussier J, « Les fibres naturelles utilisées en plasturgie.», CoursScience des Polymères, Institut Supérieur De Plasturgie D'Alencon, 2006.
- [2] Mwaikambo L.Y; Ansell M.P. Chemical Modification of Hemp, Sisal, Jute, and Kapok Fibers by Alkalization, Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84, 2222–2234
- [3] Bogoeva-Gaceva G; Avella M; Malinconico M; Buzarovska A; Grozdanov A, Gentile G. Natural Fiber Eco-composites, Polymer Composites, 2007, 28, 98-107.
- [4] Mwaikambo L.Y; Ansell M.P. The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999, 272, 108-116.
- [5] Li X; Tabil L.G; Panigrahi S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review, Journal of Polymers and the Environment, 2007, 15, 25-33.
- [6] Jacob John M; Anandjiwala R.D. Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites, Polymer Composites, 2008, 29, 187-207.
- [7] Susheel Kalia, B.S. Kaith, Inderjeet kaur, Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in Polymer composites-A Review, 2009,49(7), 1253-1272.
- [8] Razera I.A.T; Frollini E. Composites Based on Jute Fibers and Phenolic Matrices: Properties of Fibers and Composites, Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91, 1077–1085.
- [9] Michaud F. Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique: aptitude au postformage, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2003, pp 1-235.
- [10] Kozlowski R; Wladyka-Przybylak M. Uses of natural fiber reinforced plastics, chapitre 14 (Natural fibers, Plastics and Composites), Kluwer Academic Publishers, 2004, pp 1-371. Consulté sur:
- [http://books.google.tn/books?hl=fr&lr=&id=QdjzOCnrED0C&oi=fnd&pg=PR5&dq=permanganate+treatment+AND++natural+fiber+&ots=Gacb4YMBE6&sig=k_CxLOWbpCkLxGU3iA9rdU-lcQ&redir_esc=y#v=onepage&q=permanganate%20treatment%20AND%20%20natural%20fiber&f=false, le24/01/2011\).](http://books.google.tn/books?hl=fr&lr=&id=QdjzOCnrED0C&oi=fnd&pg=PR5&dq=permanganate+treatment+AND++natural+fiber+&ots=Gacb4YMBE6&sig=k_CxLOWbpCkLxGU3iA9rdU-lcQ&redir_esc=y#v=onepage&q=permanganate%20treatment%20AND%20%20natural%20fiber&f=false, le24/01/2011).)

Chapitre ***IV***

Matériels et méthodes



Siege de stage

Maghreb PIPE Industrie

L'usine Maghreb Pipe Industries est la référence nationale pour la fabrication des systèmes de canalisation en PRV (polyester renforcé de fibre de verre). Les procédés de fabrication utilisés par Maghreb Pipe Industries font appel aux dernières technologies appliquant les normes et les standards les plus stricts.

Ce quoi le PRV ?

Compositions :

Les principales matières premières utilisées pour la fabrication des systèmes de canalisation en PRV sont la résine, la fibre de verre et sable siliceux.

Maghreb Pipe Industries emploie habituellement trois types de résine :

- Polyester isophtalique
- Polyester orthophtalique
- Vinylester

Les résines présentent plusieurs caractéristiques intéressantes telles que :

- Durcissement à température ambiante
- Propriétés mécaniques élevées
- Inertie chimique
- Liaison très forte avec les fibres de verre.

La résine isophtalique et la résine orthophtalique ont une température de service maximum de 50° C environ. La résine d'ester de vinyle (Vinylester) combine une inertie

chimique très bonne et des propriétés des résines sont mesurées chaque fois qu'il est nécessaire groupe simple selon le contrôle de interne de Maghreb Pipe industries et le plan d'inspection

Avantages du PRV

- Résistance à la corrosion
- Rapport résistance-poids
- Propriétés électriques
- Stabilité dimensionnelle
- Un matériau flexible
- Résistance chimique

RÉSINE POLYESTER ISOPHTALIQUE**Tableau IV.1** : caractéristique de résine isophthalique.

CARACTÉRISTIQUES	PROCEDURE STANDARD	UNITE	VALEUR	TOLE-RANCE
Masse spécifique du liquide à 25°C	ASTM D1298	gr/cu.cm	1.06	±0.02
Masse spécifique du solide à 25°C	ASTM D792	gr/cu.cm	1.16	±0.02
Viscosité à 25°C	ASTM D2393	MPa*sec	400	±100(a)
Temps de gel	ASTM D2471	min	7	±3(b)
Temps du pic de gel	ASTM D2471	min	15	±3(b)
Température de pic	ASTM D2471	C°	170	±15(b)
Indice d'acidité	ASTM D1639	mgKOH/gr	17	±3
Teneur en styrène		%poids	41	±2
Retrait volumique	ASTM D2566	%	9	±0.5
Transition vitreuse	ASTM D3418	C°	130	±10
H.D.T.	ASTM D648	C°	93	±20(c)
Dureté Barcol	ASTM D2583	°Barcol	40	±5
Résistance à la traction	ASTM D638	MPa	63	±10
Module de traction	ASTM D638	MPa	3.100	±100(d)
Allongement à la rupture	ASTM D638	%	6.5	±0.5(d)
Résistance à la flexion	ASTM D790	MPa	90	±10
Module de flexion	ASTM D790	MPa	3.900	±1005(d)
Absorption d'eau	ASTM D570	%poids	0.9	/

L'objectif

Pour optimiser la technique d'élaboration des bio-composites, une campagne d'essais sur des bio-composites IP/Luffa est menée suivant des paramètres bien étudiés. Pour cela, nous avons suivi les étapes suivantes :

- Traitement et analyse physico-chimique de la fibre de Luffa ;
- Compression de Luffa ;
- Proposition des paramètres d'élaboration des biocomposites ;
- Elaboration des bio-composites ;
- Caractérisation mécanique du bio-composites ;

IV.1. Traitement de luffa

Le but de cette étude est l'élaboration et la caractérisation la plante Luffa l'inconvénient majeur que l'on rencontre est l'incompatibilité entre la charge de nature polaire hydrophylique et le polymère non polaire hydrophobique. Pour pallier cet inconvénient, la surface de la charge de Luffa a été modifiée chimiquement par un traitement alcalin

- par une solution de NaOH une concentration de (5 (m%) et Temps constante (6 heure)
- par l'effet de temps (1-4-8-12-24-48-72) heure avec une concentration constant 5(m %)
- par l'utilisation d'un agent de couplage du type silane : (AminopropyltriéthoxySilane) à une concentration **0.5 %**.
- l'oxydation par KMnO_4 **0.02N**
- par eau de javel
- et par K_2CrO_4 **0.1N**

IV.1.1. Organigramme

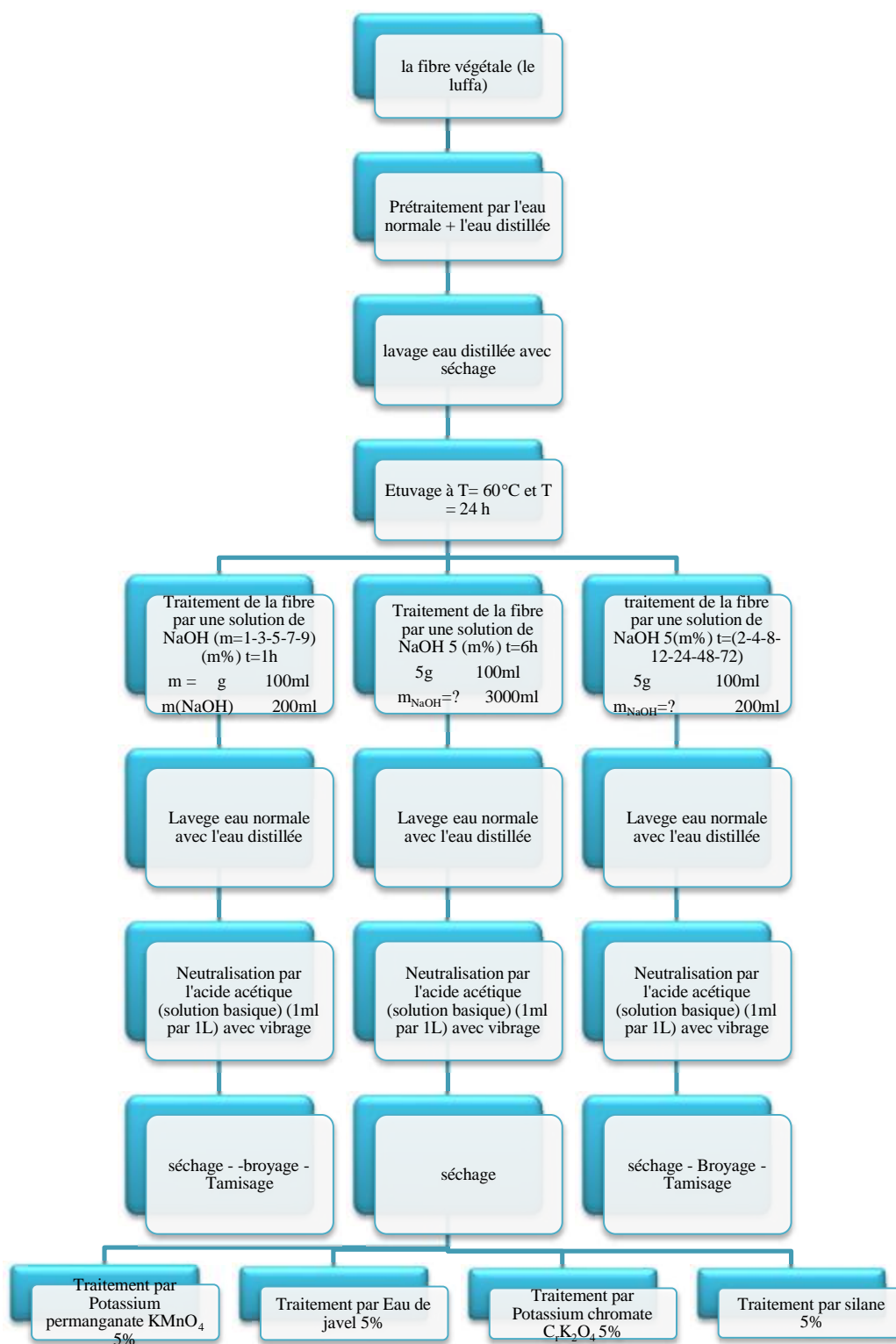


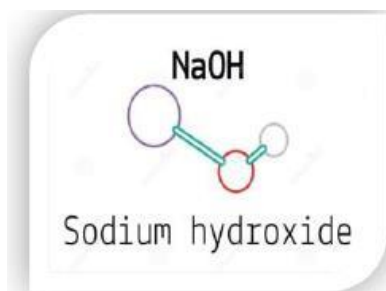
Figure IV.1: Plan de travail expérimental .

IV.1.2. Matériaux et produits utilisés**L'hydroxyde de sodium**

Formule chimique: NaOH

M = 40 g·mol⁻¹

Etat et couleur: solide de formes variables, blanc

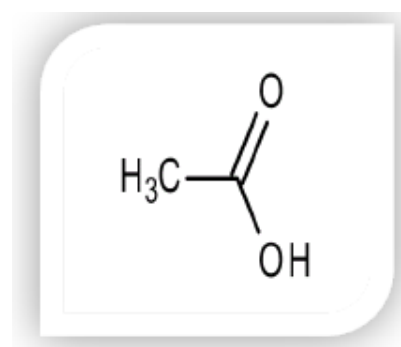
**L'acide acétique**

Formule chimique: C₂H₄O₂

M = 60.04 g/mol

Etat et couleur: liquide incolore

Densité (à 20°C) : 1.0480 à 1.051

**La phénolphtaléine**

Masse molaire : 362,28 g/mol

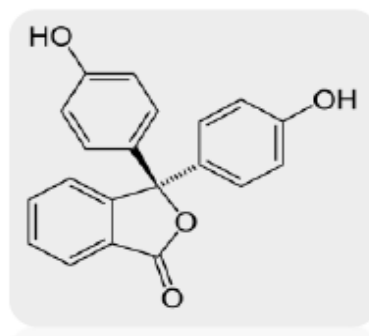
Formule : C₂₀H₁₄O₄

Nom IUPAC: 3,3-bis (4-hydroxyphényl)-2-benzofuran-1(3H)-one

Densité : 1,300 g/cm³

Etat et couleur: cristaux blancs

Point de fusion : 258 à 263 °C



Permanganate de potassium

Masse molaire : 158,034 g/mol

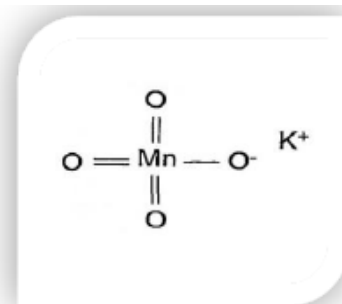
Formule : KMnO_4

Nom IUPAC : Potassium manganate(VII)

Densité : 2,7 g/cm³

Etat et couleur: cristaux violet foncé

Point de fusion : 240 °C

**Silane**

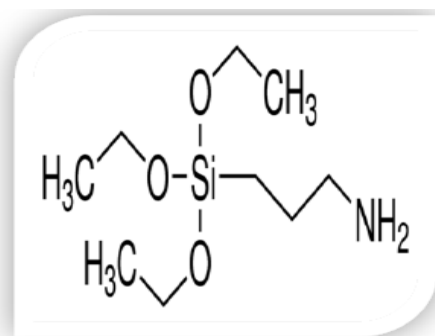
Nom: 3-AminopropyltriéthoxySilane;

Formule: $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$

$M = 221.37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Etat et couleur: liquide, transparent ;

Densité : 0.971.

**Acide sulfurique**

Nom UICPA : acide sulfurique sulfate d'hydrogène

Formule brute H_2SO_4

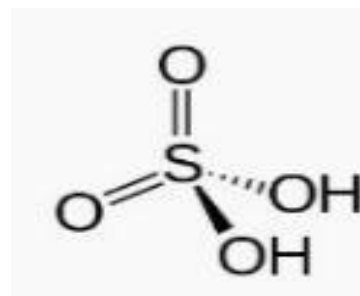
Masse molaire = 98.078 g/mol

T° fusion 100% : 10.31°C

T° ébullition 337°C

Miscibilité : Miscible avec l'eau et l'alcool (réaction exothermique)

Masse volumique = 1.83 g.cm⁻³



Chromate De Potassium

Formule moléculaire: K_2CrO_4

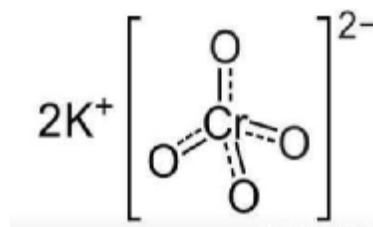
Apparence : Cristaux jaunes

Masse molaire = 194.19 g/mol

La densité : 2.37 g/cm³

T° fusion : 965°C

T° ébullition : 1000°C



Protocole

IV.1.3. Prétraitement de fibre

Le prétraitement de la fibre a été fait par lavage en utilisant comme solvant l'eau distillée. Après les fibres a été lavées avec de l'eau distillée, puis séchée dans une étuve à 60°C pendant quelque heurs.

IV.1.3.1. Traitement alcalin par NaOH

- **Effet des temps**

Mode Opérateur

Les fibres de Luffa été immergée dans une solution de NaOH à une concentration de (5)%m, pendant 2, 4, 8, 12, 24,48, et 72 h et à la température ambiante. Ensuite, les fibres ont été lavées complètement avec de l'eau pour enlever l'excès du NaOH. Puis elle a été immergée dans une solution d'acide acétique, avec agitation pendant 3 minutes et après 3eme rinçage avec l'eau distillée et ajouter 2 gouttes phénol phtaléine (coloration rose indique la présence de NaOH) .sécher les échantillons a la température ambiante pendant 24 heures .Enfin sécher les échantillons dans l'étuve à 60C° pendant 24 heures.



Figure IV.2 : traitement des fibres par NaOH (Effet des temps).

- **Effet des concentrations**

- Mode Opérateur**

Les fibres de Luffa été immergée dans une solution de NaOH à une concentration de (1.3.5.7.9)%m, pendant 1 h et à la température ambiante. Ensuite, les fibres ont été lavées complètement avec de l'eau pour enlever l'excès du NaOH. Puis elle a été immergée dans une solution d'acide acétique, avec agitation pendant 3 minutes et après 3eme rinçage avec l'eau distillée et ajouter 2 gouttes phénol phtaléine (coloration rose indique la présence de NaOH) .sécher les échantillons a la température ambiante pendant 24 heures .Enfin sécher les échantillons dans l'étuve à 80 C° pendant 24 heures.



Figure IV.3: traitement des fibres par NaOH (Effet des concentrations).

- **temps et concentration constantes**

Mode Opérateur

Les fibres de Luffa été immergée dans une solution de NaOH à une concentration de (5)%m, pendant 6 h et à la température ambiante. Ensuite, les fibres ont été lavées complètement avec de l'eau pour enlever l'excès du NaOH. Puis elle a été immergée dans une solution d'acide acétique, avec agitation pendant 3 minutes et après 3eme rinçage avec l'eau distillée et ajouter 2 gouttes phénol phtaléine (coloration rose indique la présence de NaOH) .sécher les échantillons a la température ambiante pendant 24 heures .Enfin sécher les échantillons dans l'étuve à 80 C° pendant 24 heures.



Figure IV.4: traitement des fibres par NaOH (5% m / 6h).

IV.1.3.2. Traitement par $KMnO_4$ **Mode Opérateur**

Calcule la masse de $KMnO_4$

On a

La normalité $N=0.02$

$M= 158.03$ g/mol

$V=2L$ (eau distille)

$Z=5$

Alors

$$m = \frac{N.M.V}{Z}$$

$$m = \frac{0.02 * 158.03 * 2}{5}$$

$$m = 1.26 \text{ g}$$

On pose l'échantillon de luffa dans une solution de 0.02N de $KMnO_4$ avec 2L d'eau distillée et 2mL d'acide acétique pendant 3 min. sécher l'échantillon à température ambiante.



Figure IV.5: traitement des fibres par $KMnO_4$.

IV.1.3.3. Traitement par K_2CrO_4 **Mode Opérateur**

Calcule la masse de K_2CrO_4

On a :

La normalité $N = 0,1$

$M=194.192$ g/mol

$V=3L$ (eau distillé)

$Z=6$

Alors

$$m = \frac{N.M.V}{Z}$$

$$m = \frac{0.1 * 194.192 * 3}{6}$$

$$m = 9.70 \text{ g}$$

On pose l'échantillon de luffa dans une solution de 0.1N de K_2CrO_4 avec 3L d'eau distillée et 3mL d'acide acétique pendant 3 min. sécher l'échantillon à température ambiante.

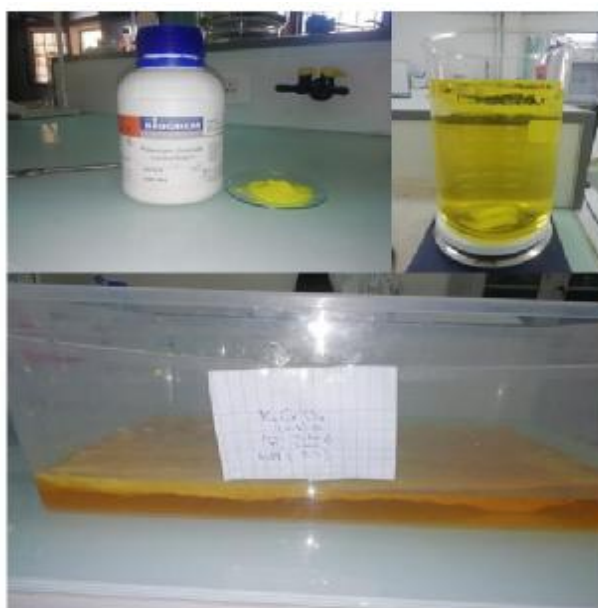


Figure IV.6: traitement des fibres par K_2CrO_4 .

IV.1.3.4. Traitement par l'eau de javel NaClO**Mode Opérateur**

On a :

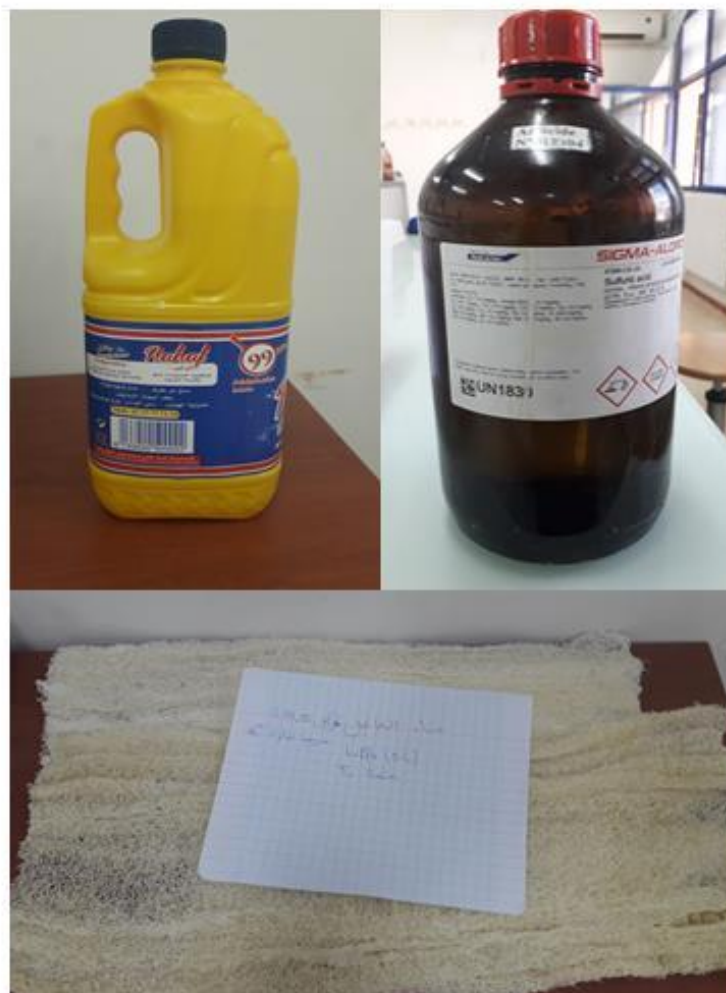
D° d'pureté =12°

2L Eau de javel NaClO

2 ml Acide sulfurique

Alors

On pose l'échantillon de luffa dans une solution de 2L d'eau de javel NaClO avec 2 ml d'acide sulfurique pendant 5 min. sécher l'échantillon à température ambiante.



FigureIV.7: traitement des fibres par NaClO.

IV.1.3.5. Traitement par le silane

Mode Opérateur

Une concentration de 0,5% volumique de silane a été diluée dans une 2Litre d'eau distillé (le PH ajusté entre 3 et 4 par l'acide acétique), la solution a été agitée pendant 1h. Ensuite, la fibre (FLV5.6) a été immergée dans cette solution pendant 24h, Après lavage la fibre a subis un étuvage à $T = 60^{\circ}\text{C}$ pendant 24h. La modification par les silanes est une des Techniques beaucoup étudiées dans la bibliographie la modification directe des fibres cellulosiques.

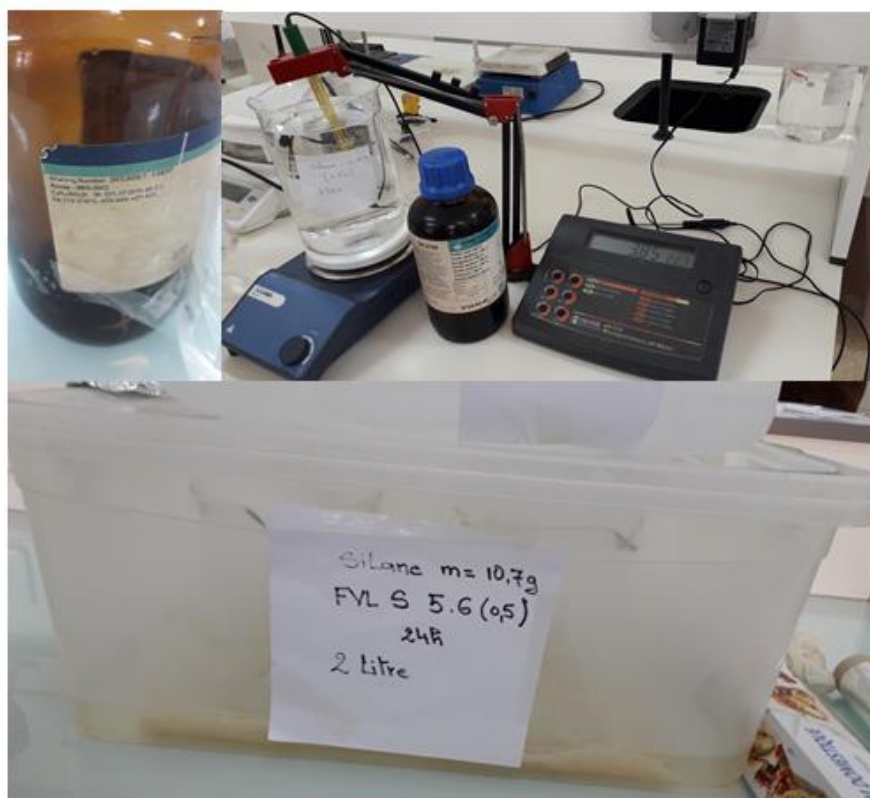


Figure IV.8 : traitement des fibres par Silane.

IV.2. Préparation des composites

Dans cette partie les figures représenteront le travail expérimental :

Après le séchage de chaque luffa traité nous avons coupé les échantillons selon des normes connues $15*12*1 \text{ cm}^3$ et placé le luffa dans un appareil de compression manuelle quelque jours.



Figure IV.9 : Compresseur manuelle.

IV.2.1. Préparation de la résine

On prend une quantité de la résine 80% selon la masse de échantillon de luffa 20% et ajouter Jusqu'à 1 de catalyseur A60 avec l'agitation pendant 10min voir les figures.



Figure IV.10 : Préparation de la résine.

IV.2.2. Préparation des matériaux composites

- On prend des moules a bois 12*15* 1cm³
- Appliquer les moules avec une substance grasse.

On a Place le luffa dans les moules après verser la résine sur le luffa les figures qui si dessus explique Plus.



Figure IV.11 : le moulage par contact.

Séchage pendant 24h puis on lève le composite pour on trace les éprouvettes.



Figure IV.12 : Les composites préparé.

Après on couper les plaques a des éprouvette (11cm 1.6) après tracer les démentions pour L'essai de flexion comme la figure suivant.



Figure IV.13 : Les éprouvettes.

IV.2.3. Essai de flexion

Les essais de flexion trois points sont effectués à température ambiante sur des échantillons élaborés suivant la norme ISO 178 qui précise les dimensions de l'éprouvette, la distance L entre les appuis et la vitesse d'essai.

Figure IV.15 Clarifie comment fait l'essai de flexion sur une éprouvette (IP/luffa). Le principe de cet essai est de mesurer un déplacement (flèche « y ») à partir d'un effort (F) placé au milieu de deux appuis. Des relations issues de la résistance des matériaux permettent de faire le lien entre ces deux grandeurs (y et F), la géométrie de la pièce (L, h et b) et les caractéristiques du matériau (σ , ϵ et E). L'éprouvette parallélépipédique, supportée comme une poutre, est soumise à une flexion, au milieu de la portée (flexion 3 trois points), à une vitesse constante 5KN, jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Les appuis de flexiomètre sont de forme Hémisphérique de diamètre 36 mm pour les deux appuis inférieurs et 11 mm pour le poinçon.



Figure IV.14 : l'essai de flexion sur une éprouvette.

IV.3. L'appareillage

IV.3.1. Broyage

Après le traitement, les Fibres de Luffa ont été laissées pour quelques jours afin de réduire leur taux d'humidité. Ensuite, ont été coupées en petit morceau, étuvées à une température de 60°C pendant 24 heures, enfin ont subi un broyage en utilisant un broyeur figure III.9 de la marque FRITSCH (PULVERISETTE 6 classic line) made in Allemagne.

La vitesse de rotation : 200 tour/min

Nombre de tour : 5

Temps de chaque tour : 10 min

- **Principe :**

Les broyeurs planétaires permettent le broyage de l'échantillon grâce à des chocs à grande vitesse qui lui sont soumis via des billes dans un bol de broyage en rotation. Les broyeurs planétaires premiums line FRITSCH atteignent des vitesses de rotation jusqu'à 1100 tours/min. Les avantages pour vous : des temps de broyage courts et des finesses de broyage très élevées allant jusque dans la plage nanométrique. Les broyeurs planétaire classique line sont largement polyvalents et traitent des échantillons secs ou humides, de dureté moyenne ou élevée, de nature cassante ou fibreuse.



Figure IV.15: Broyeurs planétaire (FRITSCH).

IV.3.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont réalisées à l'aide d'un équipement SHIMADZU TGA-51 thermogravimetric analyzer made in japon Figure III.10 Toutes les caractérisations sont menées sur des échantillons des composites avec une vitesse de montée en température de 10°C/min, de 25°C à 600°C et sous azote. Cette méthode permet de déterminer la température de dégradation des matériaux et donc la stabilité thermique des composites. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous air (60 ml/min) et sous azote (40 ml/min) pour un programme de température allant de 30°C à 600°C et pour une vitesse de chauffage égale à 20°C/min. Les thermo grammes sont traités par le logiciel TA Universal analyses.

- **Principe :**

L'analyse thermogravimétrique est une technique analytique de mesure continue de la variation de masse d'une substance soumise à une variation de température Programmée et sous atmosphère contrôlée. Cette technique permet d'évaluer des Pertes de masse associées à une émission de vapeur (teneur en eau) ou à une dégradation Thermique. La masse est mesurée grâce à une microbalance et la température Par un thermocouple. L'enceinte étanche dans laquelle sont placés l'échantillon et La référence permet de contrôler l'atmosphère. L'appareil est placé sur une plaque Anti-vibrations afin d'éviter le bruit lié aux vibrations mécaniques



Figure IV.16: l'appareil de l'ATG (équipement SHIMADZU TGA-51).

IV.3.3. L'essai spectrométrique (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF)

Pour appliquer cette technique dans le cas d'échantillons solides, il est nécessaire, au préalable, une quantité de farine finement broyée (traitées ou non). La spectroscopie IR est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement IR, excite des modes de vibration des molécules organiques et inorganiques à partir de leur (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. Les différents spectres montrant la transmittance(%) en fonction du nombre d'onde (cm-1) ont été obtenus Pour la poudre brute, non traitée et traitée.



Figure IV.17: l'appareil d'IR (SHIMADZU FTIR- 8300).

- **Principe :**

IRTF-RTA (angl. ATR-FTIR) Le nom de cette méthode d'analyse est « la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier par une Réflexion Totale Atténuée » (angl. Attenuated Total Réflexion – Fourier Transform InfraRed spectroscopy). En général la spectroscopie infrarouge est très puissante et capable de déterminer les liaisons et les groupes fonctionnels dans un échantillon et ainsi sa composition. L'IRTF est une version de la spectroscopie infrarouge classique qui capte le signal d'une autre façon, de sorte que les mesures sont faites plus rapidement.

Le spectromètre détecte ces absorptions d'énergie et enregistre la quantité absorbée pour chaque nombre d'onde correspondant. L'absorption d'énergie est ensuite transformée en une diminution de l'intensité du rayon infrarouge. Avec cette intensité et le nombre d'onde le spectre est constitué. Comme le spectre mesuré est celui de la combinaison air-échantillon, il faut également enregistrer le spectre de l'air. La soustraction de ces deux spectres donne celui de l'échantillon. Le spectre est analysé en identifiant les pics parce que chaque pic correspond à une liaison ou une configuration caractéristique. En combinant l'information de chaque pic, les composants différents d'un échantillon hétérogène peuvent être déterminés. La spectroscopie infrarouge est un moyen puissant pour des analyses qualitatives. Evidemment il existe également des inconvénients dont le fait qu'une analyse quantitative, c'est-à-dire la détermination des taux de chaque composant, est impossible. La spectroscopie infrarouge permet seulement de déterminer si un certain composant est présent ou absent dans un échantillon à base de la présence ou l'absence des pics correspondants. De cette façon il est possible de comparer deux échantillons. Si un des deux a un grand pic et le pic correspondant dans l'autre spectre est presque invisible, il est probable que le taux du composant considéré soit plus faible dans le deuxième échantillon. Un deuxième inconvénient de la spectroscopie infrarouge est que seulement certaines liaisons sont réactives sous un rayon infrarouge, parce qu'il faut un moment dipôle, c'est-à-dire une répartition des électrons asymétrique. Par contre, un avantage est qu'il ne faut pas travailler sous vide car l'oxygène et l'azote dans l'atmosphère ne possèdent pas un tel moment dipôle et n'absorbent ainsi pas de rayons infrarouges. Il est intéressant d'examiner les spectres de Luffa brute et des meilleures fibres parce que cela donne une idée de la composition.

IV.3.4. Unité de diffraction des rayons X

X-diffraction des rayons X par diffraction des rayons Il est efficace et non – technique destructive pour l'analyse d'un matériau cristallin, tel qu'il fournit des informations sur les structures cristallines et des cristaux fantaisistes et directivité préférés et le reste des opérations de synthèse pour des matériaux tels que la taille cristalline taille de cristallite matériaux nanométriques Nanomatériaux matériaux courants et les constantes du réseau de diffraction Alblorah.qmm de X- rayons produits à partir de l'interférence X – ray unilatérale Longueur d'onde du matériau aux angles spécifiés d'un ensemble de niveaux cristallins du matériau échantillon, le faisceau pointu du matériau donnant une perception de la distribution des atomes dans les niveaux cristallins du brin. La radiographie est considérée comme une

empreinte digitale pour diagnostiquer le matériau en comparant le diagramme de matériau échantillon avec la base de données globale telle que ICDD (Centre international de données de diffraction). Ce processus de comparaison est réalisé à l'aide du logiciel X'Pert Highscore, de la base de données inorganiques PDF +4 et du produit organique Pdf+4, qui inclut toutes les données de matériau standard mises à jour. Jusqu'en 2009 X – dispositif de diffraction de * la X'Pert de rayons est un type de PANalytical PRO modèle d'origine néerlandaise Phelps RPD 2009 (Figure IV.18)

Cette unité examine les différents types de matériel destinés aux étudiants de troisième cycle et aux chercheurs de la Faculté des sciences et autres collèges de l'université et d'autres universités et du secteur industriel.



Figure IV.18: L'appareil de DRX (X'Pert PRO MPD).

IV.3.5. Test flexion

L'essai mécanique (flexion 3 points) est effectué à l'aide d'une machine Universal YL25 (Figure III.13). Le banc d'essai est équipé de mors auto serrant et d'une cellule de force ayant une capacité de 5kN. Son pilotage se fait par le logiciel TESTESTENGTH qui permet à la fois de consigner les paramètres d'essais, d'acquérir et de traiter les données.

La résistance à la flexion est évaluée selon la norme ISO-178 et revêt une importance «clinique ». Ce test permet de simuler certaines contraintes occlusales exercées sur les restaurations dans la cavité buccale. Dans les régions postérieures, les composites doivent être les plus résistants possibles pour supporter les forces masticatoires. Dans ces zones, il est indispensable d'utiliser un matériau ayant une résistance à la flexion élevée. Elle varie fortement entre les différentes familles de composites et au sein d'une même famille. D'une façon générale, les hybrides (médium ou compactables) ont une résistance à la flexion similaire et supérieure aux composites des autres familles. Néanmoins, certains micro chargés ou fluides peuvent avoir une résistance à la flexion équivalente ou supérieure aux hybrides, médium ou compactables.



Figure IV.19: la machine YL25 / le logiciel TESTESTENGTH.

Chapitre **V**

Résultats et discussions

Les résultats obtenus des différents tests effectués, sont présentés et discutés dans ce chapitre. Nous avons étudié l'évolution de la structure cristalline (taux de cristallinité) par DRX, les caractérisations structurales par IRTF, l'évolution des propriétés thermiques ATG et les caractéristiques mécaniques d'un matériau composite par flexion en fonction du taux de fibre non traitée et traitée par NaOH, par K_2CrO_4 , par le Silane, par $KMnO_4$, et par l'eau de javel NaClO.

V.1. Analyse spectroscopique par infrarouge

L'intérêt dans l'utilisation de l'infrarouge est de mesurer le degré de changement dans la composition de la surface des fibres après traitement.

D'après la courbe de la (figure.V.1), (figure.V.2), (figure.V.3) :

Tous les pics ayant des nombres d'onde supérieurs à 3000 cm^{-1} viennent des groupes hydroxyde (-OH). Ces groupes peuvent venir de plusieurs composants qui possèdent un ou plusieurs groupes hydroxyde dans leur structure. L'intensité est clairement plus élevée pour Luffa traitée. Il est probable à cause de la soude (NaOH) résiduelle si les fibres ne sont pas bien rincées après le traitement. Ensuite le petit pic et les deux grands pics entre 3000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} indiquent des groupes -CH et -CH₂ de la cellulose. Est l'étirement antisymétrique tandis que celle de 2850 cm^{-1} est l'étirement symétrique. L'intensité est plus haute pour Luffa brute, mais comme la spectroscopie IRTF-RTA n'est pas quantitative, il est difficile de tirer des conclusions concernant le taux de cellulose. Les nombres d'onde caractéristiques de la lignine se situent à 1650 cm^{-1} , entre 1510 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} et proche de 700 cm^{-1} . À 1650 cm^{-1} et proche de 700 cm^{-1} l'intensité de Luffa traitée est plus élevée que celle de Luffa brute, mais entre 1510 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} c'est l'inverse.

La présence des pics de lignine dans le spectre de luffa traitée démontre que les fibres contiennent encore de la lignine. Les pectines se trouvent autour de 1730 cm^{-1} où l'intensité des deux spectres est plus ou moins identique, le pic des pectines est moins pointu. En tout cas, ce pic confirme la présence de pectines résiduelles. Entre 1450 cm^{-1}

Et 1000 cm^{-1} se trouvent d'autres pics de cellulose. Globalement les intensités pour luffa traitée sont supérieures à celles de luffa brut. Les pics à 1360 cm^{-1} et 1320 cm^{-1} sont liés à la déformation de la cellulose et ceux à 1059 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} à la vibration de la chaîne cellulosique. Le tableau V.1 aide pour l'interprétation des courbes.

Tableau V.1: Vibration des groupes fonctionnels caractéristiques des fibres brutes étudiées.

Longueur d'onde (Cm-1)	Type de vibration	Source	Références
~3330	-OH élongation	Polysaccharides	De Rosa et al, 2010
~2918	-CH élongation	Cellulose, hémicellulose	Lopattananon et al, 2006 Terpáková et al, 2012
~2850	-CH élongation	Cellulose, hémicellulose	De Rosa et al, 2010
~1730	-C=O élongation	Pectines, hémicellulose	Oujai and Shanks, 2005
~1630	-OH	Eau	Gañãñ and Mondragon
~1513	-C=C aromatique, élongation symétrique	Lignine	Gañãñ and Mondragon
~1422	-CH ₂	Cellulose	De Rosa et al, 2010
~1367	-CH, CO aromatique	polysaccharides	De Rosa et al, 2010
~1318	-CH, CO aromatique	polysaccharides	De Rosa et al, 2010
	-OH déformation dans le plan	Cellulose	Terpáková et al, 2012
~1240	-C-O élongation	Hémicellulose	De Rosa et al, 2010
		Lignine	Sgriccia et al, 2008
~1160	Déformation anti-symétrique de la liaison C-O-C	Cellulose	De Rosa et al, 2010
~1030	-CO, -OH élongation	Cellulose	De Rosa et al, 2010
~895	Elongation des liaisons β -glucosidique des anneaux de glucose	Polysaccharides	Gañãñ and Mondragon
~660	-COOH déformation	Polysaccharides	Terpáková et al, 2012
~830	-CH aromatique : déformation hors plan	Lignine	Oujai and Shanks, 2005

V.1.1. Selon l'effet des Temps

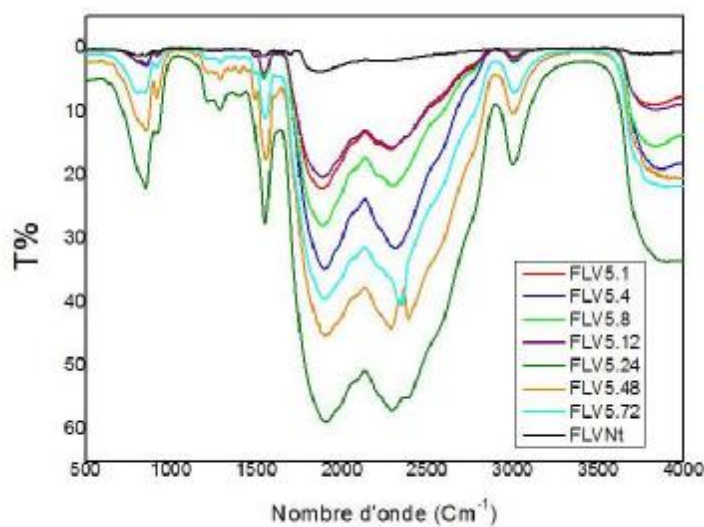


Figure V.1: Courbe FTIR de luffa Selon l'effet des Temps

V.1.2. Selon l'Effet des concentrations

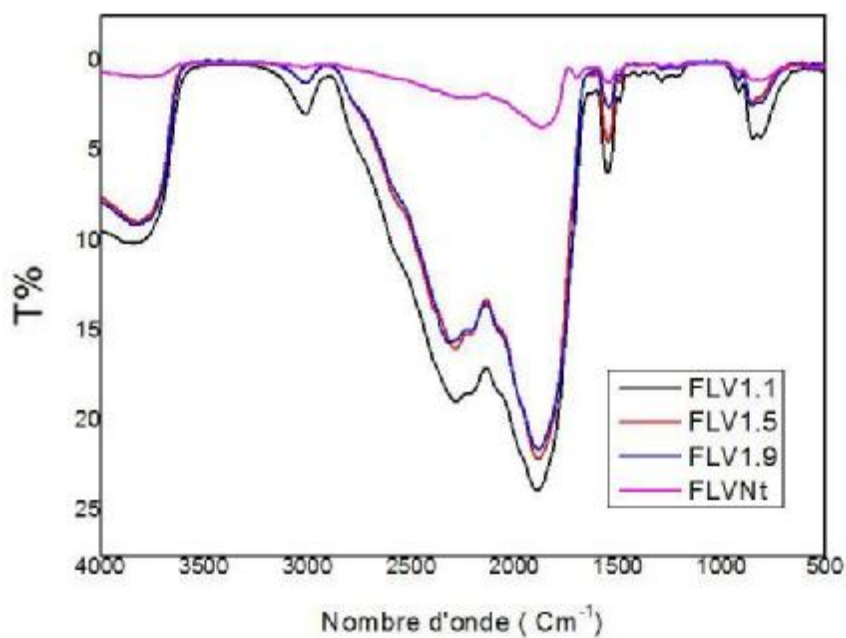


Figure V.2 : Courbe FTIR de luffa Selon l'Effet des concentrations

V.1.3. Temps et concentration constantes

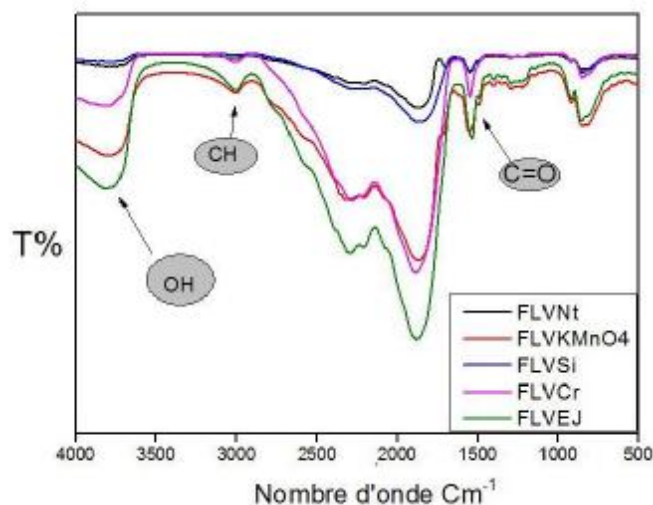


Figure V.3: Courbe FTIR de luffa Temps et concentration constantes.

V.2. Etude thermique par thermogravimétrie (ATG)

- Effet de traitement

Les pics caractérisant la décomposition de la cellulose est déplacé vers des températures plus élevées après traitement à la CrK_2O_4 avec des pertes en masse plus remarquables en comparaison avec les fibres a traité par le Silane.

Ce résultat obtenu d'après le spectre de la (figure.V.4).

Ceci confirme l'amélioration des propriétés thermiques et de la stabilité des fibres après le traitement alcalin. En effet, la soude dégrade préférentiellement les polysaccharides amorphes tout en laissant la cellulose cristalline et la cellulose résistante à la chaleur [le Troëdecet al, 2009]. En plus, le pic de dégradation de la cellulose est très influencé par la décomposition de la lignine dans cette plage de température [Rachini et al, 2009].

L'élévation de la perte en masse après traitement implique que la cellulose est plus dégagée après traitement par le K_2CrO_4 .

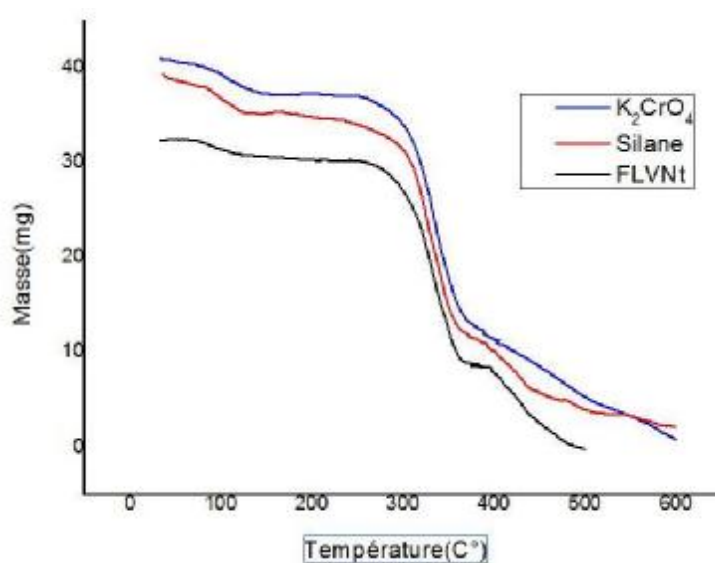


Figure V.4: Spectre ATG de luffa (K₂CrO₄/Silane/FLVnt).

- **Effet de temps**

Les pics caractérisant la décomposition de la cellulose est déplacé vers des températures plus élevées après traitement de NaOH de 5% à temps de 48h et 72h [$\approx 320^{\circ}$ - 450°] avec des pertes en masse plus remarquables en comparaison avec les fibres a traité à temps de 24h .

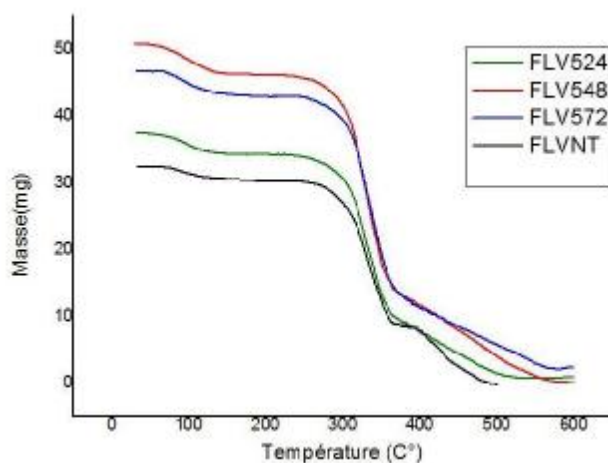


Figure V.5: Spectre ATG de luffa (effet de temps)

V.3. Diffraction des rayons X

D'après le spectre de la (figure V.6) On a obtenu Ces résultats qui nous montrent que l'indice de cristallinité augmente après chaque traitement que les fibres de luffa ont subi : 51.113% pour le luffa traité par silane 48.475 % pour traiter par K₂CrO₄ 1 % pour les fibres de luffa non traité.

(Le tableau V.2) montre cette résultat. Ceci confirme l'hypothèse de l'élimination progressive des substances non cellulosiques (la partie amorphe) de luffa, et montre que la proportion de cellulose (structure cristalline) présente dans les fibres ne cesse d'augmenter.

Selon la **formule de ségal**

$$\text{CrI (\%)} = \frac{I_{002} - I_{\text{am}}}{I_{002}} \times 100$$

Avec :

I_{002} : est l'intensité du pic de la phase cristalline à $2\theta = 22^\circ$

I_{am} : est l'intensité à $2\theta = 73^\circ$

Tableau V.2: l'indice de cristallinité des fibres traité et non traité :

Echantillons	I_{002}	I_{am}	Cr(%)
Silane	399.60	195.353	51.113
K ₂ CrO ₄	431.515	222.338	48.475
NT	1399.93	/	1

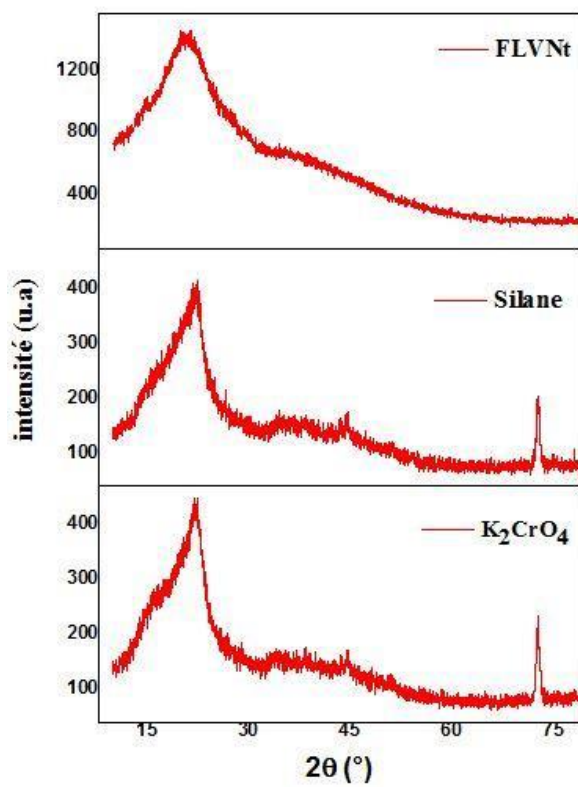


Figure V.6: spectre DRX des Luffa.

V.4. Les résultats de flexion

Tableau V.3: Résultats des essais sur éprouvettes Selon les traitements

Eprouvettes		Largeur mm	Epaisseur mm	La masse g	Flexion σ kN	E MPa
FLVNt	1	12.49	3.82	7.66	39.9	9.41
	2*	12.17	3.98	7.95	29.4	14.24
	3	12.80	3.89	8.31	27.3	14.83
	4	12.86	4.84	8.42	18.3	9.41
FLVKMnO₄	1	16.63	4.65	13.45	15	7.25
	2	16.61	4.92	13.89	21.7	6.56
	3	16.41	6.63	16.53	31.5	-5.43
	4*	16.66	5.55	15.19	31.8	20.19
FLVA5	1	16.63	3.38	9.57	31.8	0.11
	2*	16.57	3.99	9.73	34.7	18.66
	3	17.24	3.68	9.59	18.1	12.22
	4	13.18	2.43	4.94	/	/
FLVCrK₂O₄	1	1.68	3.34	9.09	34.6	14.80
	2*	16.54	4.40	11.88	40.5	19.16
	3	16.98	3.36	9.33	7.2	8.78
	4	16.55	4.58	12.04	10	-0.58
FLVEJ	1*	13.27	5.39	12.25	43.2	26.04
	2	12.31	5.10	10.83	42.8	16.34
	3	12.84	5.15	11.05	39.7	17.57
	4	12.55	5.13	11.15	39.5	19.90
FLVSi	1	16.64	4.25	11.75	26.9	1.43
	2	16.66	4.44	12.22	29.1	15.75
	3	16.68	4.87	12.99	38.4	17.16
	4*	11.07	4.16	11	28.4	24.88

*: le meilleur échantillon

Tableau V.4: Résultats des essais sur éprouvettes selon le FLVNT renforcé par les déchets sablés et

Sans sables

Epreuves		Largeur mm	Epaisseur mm	La masse g	Flexion σ kN	E MPa
FDS	1	16.96	4.07	15.04	38.8	25.72
	2*	16.86	5.18	17.94	42.3	40.04
	3	16.92	4.52	15.84	39.1	25.95
	4	16.96	5.07	16.75	42	33.93
FDW	1	16.65	7.41	25.24	39	42.43
	2	16.78	6.67	23.57	49.1	38.31
	3	16.62	7.20	24.59	37.3	39.56
	4*	16.62	7.80	27.12	36.6	43.59
FLDS	1	14.21	6.70	16.60	28.2	24.98
	2	16.64	6.59	19.53	29.2	30.43
	3	15.72	6.68	17.52	27.3	21.46
	4*	16.53	6.07	17.69	29.8	31.35
FLDW	1	16.52	9.05	26.18	30.5	30.64
	2*	16.54	7.17	24.89	48.9	57.03
	3	16.40	8.35	24.48	33	32.27
	4	16.51	7.68	22.79	42.2	35.10
FSLs	1*	16.36	4.99	14.77	52.4	29.71
	2	16.43	5.47	15.86	29.5	17.81
	3	16.54	5.65	17.37	25.6	14.25
	4	16.41	4.71	12.83	24	14.22
FWLW	1	16.51	7.14	21.13	36.5	35.81
	2	14.93	7.30	18.57	40.2	35.39
	3*	16.62	7.06	21.56	48.2	37.47
	4	16.69	7.25	19.88	35	29.94

*: le meilleur échantillon

V.5. Courbes de flexion

D'après les courbes (figure.V.7...18), on remarque que ces fibres ont un comportement non linéaire et se compose de trois parties. Le premier est linéaire élastique, puis la courbe contrainte-déformation rentre dans une phase non-linéaire, due selon les auteurs, au réarrangement des microfibrilles. Enfin la dernière partie consiste en un plateau au cours duquel la contrainte n'augmente plus jusqu'à la rupture.

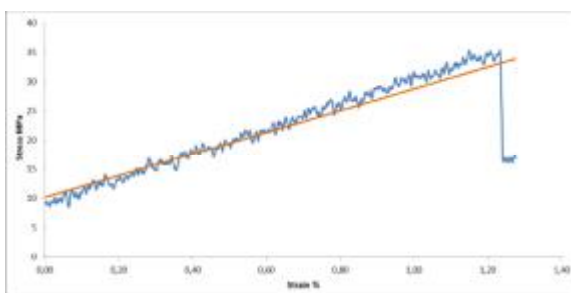


Figure V.7 : Courbe de flexion FLVA5%.

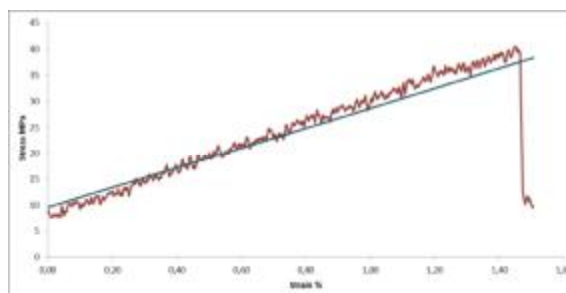


Figure V.8 : Courbe de flexion FLV K₂CrO₄.

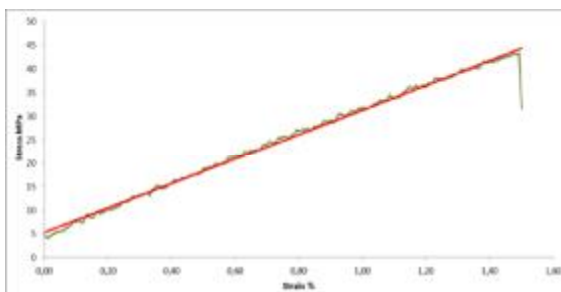


Figure V.9 : Courbe de flexion FLVEJ.

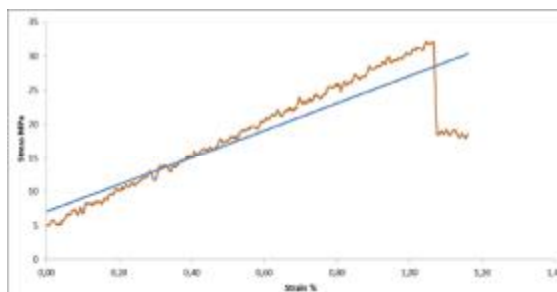


Figure V.10 : Courbe de flexion KMnO₄.

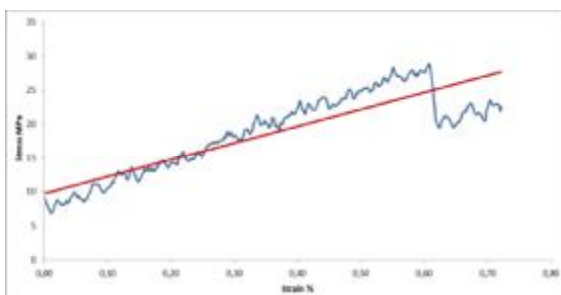


Figure V.11 : Courbe de flexion FLVSi.

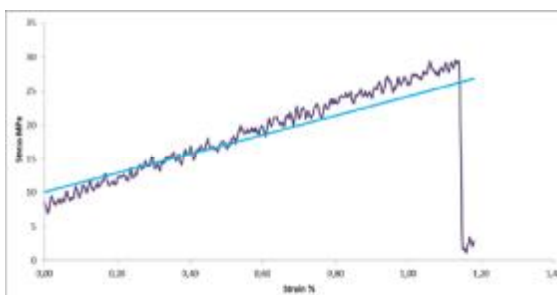


Figure V.12 : Courbe de flexion FLVnt.

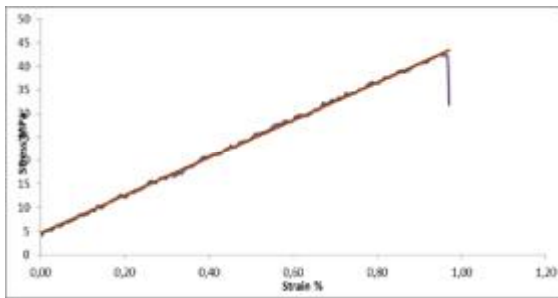


Figure V.13 : Courbe de flexion FDS.

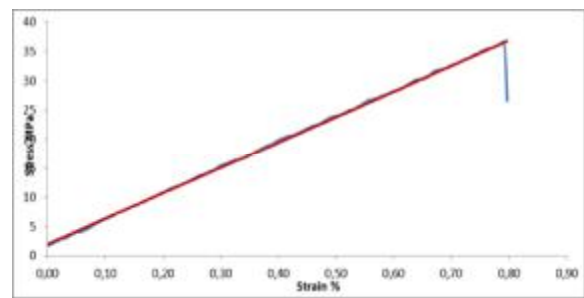


Figure V.14 : courbe de flexion FDW.

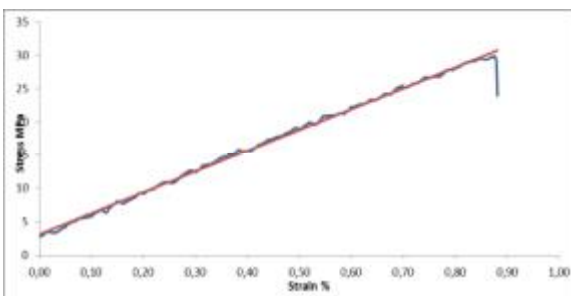


Figure V.15 : Courbe de flexion FLDS.

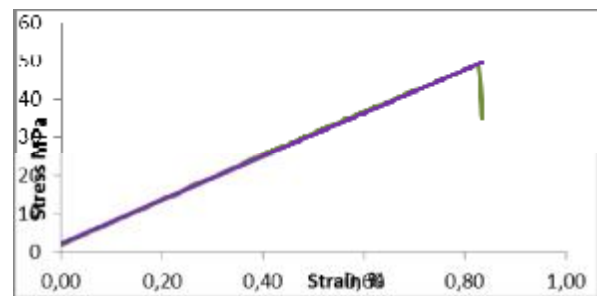


Figure V.16 : Courbe de flexion FL

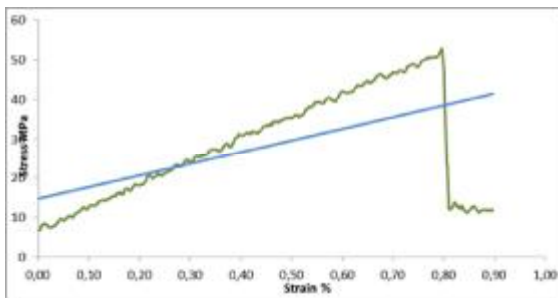


Figure V.17 : Courbe de flexion FLSL

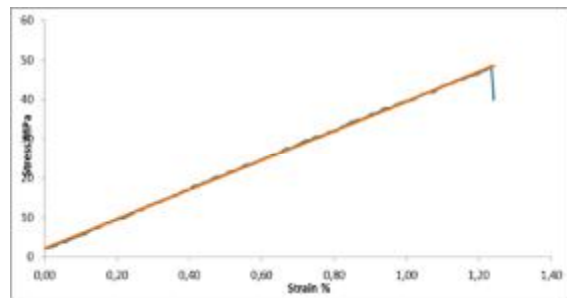


Figure V.18: Courbe de flexion FWLW

V.6. Module de Young

La (figure V.19) et la (figure V.20) représentent un histogramme de Module de Young des différentes composite

On a observé que le FLVEJ (26,04) a un module de Young plus élevé que FLVSi (24,88) et qui est aussi moins élevé dans FLVA5 (18,66) et FLVNt (14,24). Figure V.19

On a observé aussi dans La figure V.20 que le FLDW (57,03) a un module de Young élevé que FDW (43,59) et qui moins élevé dans FLD (31,35) et FSLS (29,71). Figure V.20

Tableau V.5: résultats de flexion et module de Young Selon les traitements

Composite	σ (MPa)	E(MPa)
FLVA5	34,7	18,66
FLVCr	40,5	19,16
FLVEJ	43,2	26,04
FLVKM	31,8	20,19
FLVSI	28,4	24,88
FLVNT	29,1	14,24
RIP	32,72	3,9

Tableau V.6: résultats de flexion et module de Young selon le FLVNt renforcé par les déchets sablés et sans sables

Composite	σ (MPa)	E(MPa)
FDS	42,3	40,04
FDW	36,6	43,59
FLD	29,8	31,35
FLDW	48,9	57,03
FSLS	52,4	29,71
FWLW	48,2	37,47

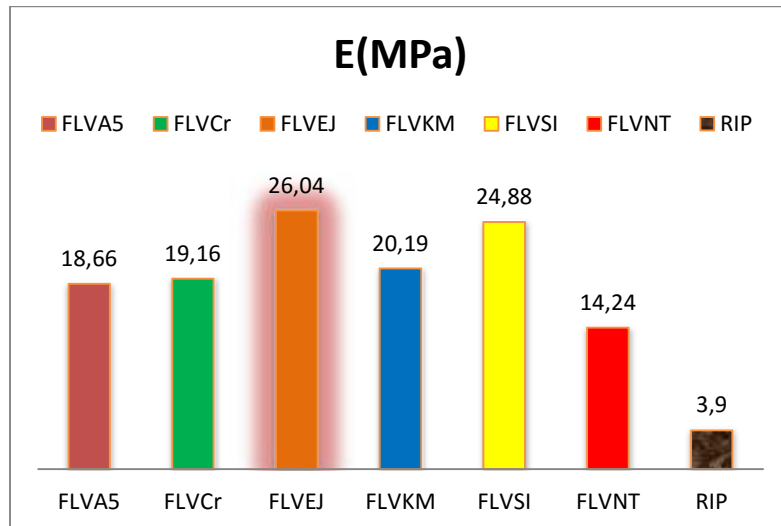


Figure V.19 : Module de Young Selon les traitements

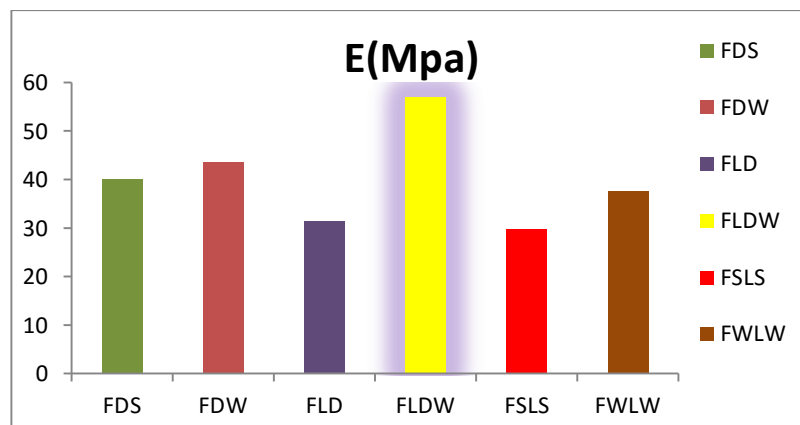


Figure V.20 : Module de Young selon le FLVNT renforcé par les déchets sablé et sans sables

conclusion

Conclusion

Conclusion Générale

Le but des travaux présentés dans cette Mémoire était d'étudier et de développer de nouvelles formulations des composites à base de Résine ISO phtalique renforcé par des fibres de luffa. Pour cela, notre travail a été réparti en deux parties :

- Caractérisations des fibres de luffa : Etudier de l'effet du traitement sur leurs propriétés structurales, physiques, thermiques et chimiques du luffa
- Caractérisations des composites élaborés : Les propriétés mécaniques, structurale, et physique des composites ont été évaluées en fonction du traitement des fibres.

Nous sommes intéressés particulièrement au problème d'adhésion à l'interface fibre /matrice. Par ailleurs, cinq modes de traitement ont été choisis

- ✚ Un traitement alcalin par des solutions de NaOH (3 types d'effet selon du temps et la concentration).
- ✚ La deuxième est l'oxydation par KMnO_4
- ✚ Le troisième est l'utilisation d'un agent de couplage de type silane.
- ✚ Le quatrième est l'oxydation par K_2CrO_4
- ✚ ET le cinquième l'oxydation par eau de javel

La mise en évidence de la modification a été examinée par l'analyse IRTF, et l'impact des traitements sur les propriétés thermiques des fibres.

Compte tenu des résultats obtenus, on peut conclure que :

- L'analyse thermogravimétrique a montré que la fibre végétale de luffa non traitée conduit à une diminution de la température. D'autre part, les traitements ont montré une augmentation des températures de décomposition de fibre végétale de luffa.
- Les résultats en infrarouge ont montré que la structure de fibre végétale de luffa a changé après le processus de traitement.
- Les résultats de l'analyse par la diffraction des rayons X ont montré une augmentation de l'indice de cristallinité et la taille des cristallites de la fibre de luffa après toutes les modifications mentionnées. Les résultats ont aussi montré que la fibre traitée par Silane exhibe un indice de cristallinité plus élevé par rapport aux autres traitements.

Nous sommes intéressés aussi par L'étude de la détérioration des composites a montré une diminution de la contrainte à la rupture et le module d'élasticité des composites à fibres non traitées. Cependant, le traitement des fibres a montré une certaine amélioration de la contrainte et la déformation à la rupture des composites.

Résumé :

Le but et l'objectif de l'étude est l'exploitation des fibres végétales parce qu'il possède et caractérise une des propriétés physiques et mécaniques, nous avons étudié l'effet du traitement chimique sur les fibres et leur propriétés par plusieurs méthodes nous les mentionnons le traitement par NaOH (effet du temps et concentration) et traitement d'oxydation (silane, $KMnO_4$, NaClO et K_2CrO_4) tous cela pour développer et de caractériser un nouveau matériau composite à base de polyester de isophthalique renforcé par les fibres de luffa par ces différents traitements.

Parmi les analyses utilisées afin d'identifier l'étendue de l'effet du traitement chimique, nous rappelons test (FTIR .ATG) et L'analyse par la diffraction des rayons X a montré une augmentation de l'indice de cristallinité et la taille des cristallites des fibres après modification.

Mots Clés: Composites, luffa, polyester d'isophthalique.

Abstract:

The purpose and objective of the study is the operation of fibers vegetals because It has features physical and mechanical properties, we studied the effect of chemical treatment on the fiber and our properties by many methods we mention them treatment with NaOH (time effect and concentration) and treatment with (silane, $KMnO_4$, NaClO and K_2CrO_4) all this for developpe and characterize a new luffa/ fiber reinforced isophthalic composite material by these differents treatments.

Among the tests used to identify the extent of the effect of the chemical treatment, we recall test (FTIR .ATG) who is used to strengthen industrial polymer and analysis by. X-ray diffraction analysis showed an increase in the crystallinity index and the size of the crystallites of the fibers after modification.

Key words: Composites, luffa, polyester.

ملخص :

تهدف هذه المذكرة لاستغلال الالياف النباتية لما تتمتع به من خصائص فيزيائية و ميكانيكية , ولقد قمنا بدراسة تأثير المعالجة الكيميائية على هاته الالياف وخصائصها بعدة طرق نذكر منها المعالجة بـ NaOH (بفعل الزمن والتركيز) والمعالجة بالأكسدة (السيلان ,برمنغنات الصوديوم , ماء الجفيل و كرومات البوتاسيوم) كل هذا من اجل تطوير وتوصيف مادة مركبة جديدة مقواه بالالياف وحل مشكلة عدم توافق واجهة الالياف النباتية / المصفوفة البوليميرية بواسطة هاته المعالجات المتنوعة

كما أظهر ايضا تحليل (FTIR و ATG) من بين التحاليل المطبقة قصد معرفة مدى تأثير المعالجات الكيميائية على الالياف حيود الأشعة

. الكلمات الدالة : المركبات والليفة والبوليستر ايزوفتاليك