

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA-BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire Des Matériaux polymères avancés

Mémoire
En vue de l'obtention du diplôme de
Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Option : Génie des polymères

Présenté par

M^{elle}. MESSAOUDENE Sonia & M^{elle}. MEZIANE Cylia

Thème

**Etude du vieillissement thermique sur les composites à matrices
polyesters insaturés / farine de grignon d'olive.**

Soutenu le 06/07/2022

Devant le jury composé

Nom et Prénom	Grade		
HAMOUR Nora	M.C.A	Université de Bejaia	Examineur
KERROUCHE DJamila	M.C.A	Université de Bejaia	Président
IHAMOUCHEN Chadia	M.C.A	Université de Bejaia	Encadrant
HAMMADACHE Hassiba	Docteur	Université de Bejaia	Co-encadrant

Année universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENTS

On remercie **Dieu** le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à notre promotrice, **Madame IHAMOUCHE Chadia**, de nous avoir encadré, orienté, aidé et conseillé, son exigence nous a grandement stimulée.

Nous remercions aussi notre co-promotrice **Mme HAMADACHE HASSIBA** de nous avoir accordé de son temps, sa patience et qui nous a aidées pour bien mener chaque étape de ce travail à travers ses remarques pertinentes et ses conseils.

Nous remercions également les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail. **Nos familles et amis** pour leurs éternel soutien et la

Confiance qu'ils ont en nos capacités.

Dédicaces

Avec toute mon affection, je dédie ce modeste travail à :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, pour son amour, son soutien, son assistance, ses sacrifices et sur tous sa présence dans ma vie.

Mon père, qui peut être fier, qu'il trouve ici le résultat de longues années de sacrifices et de privation pour m'aider à avancer dans la vie, il a été toujours la source d'inspiration et du courage pour moi.

Mes grands-parents.

Mes très chères sœurs ANISSA et FARIDA et frères **FATEH, HAFIT** et **AMAYESS, LYES** et son épouse **NADJETTE**.

Ma collègue **CELIA** et toute sa famille.

À Tous mes amis(es) (s), à toute la promotion Génie des procédés 2021/2022.

A mes enseignants du département génie des procédés, votre travail est stressant ! Vous ne comptez plus les heures ! Mais pourtant vous avez toujours été attentifs et compréhensifs. Je tiens à vous remercier pour votre engagement à nos côtés. Merci d'avoir enrichi nos connaissances et de nous avoir guidés durant toutes ses années.

Je tiens également à dédier ce travail pour toutes personnes qui ont participé de près et de loin à sa réalisation.

Sonia

Dédicaces

A mes modèles de référence les plus parfaits, à la source de mes joies, secrets de ma force, oui c'est pour vous mes très chers **parents**.

Papa, dans ta détermination, ta force et ton honnêteté. **Maman** dans ta bonté, ta patience et ton encouragement.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Ma réussite est la vôtre, que dieu vous accorde une longue vie dans la santé et le bonheur.

A mon frère **AGHYLES** en gage de ma profonde estime pour l'aide que tu m'as apporté. Tu m'as soutenu, réconforté et encouragé. Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.

A sa très chère épouse **LAMIA**, a la gentillesse et générosité de ses parents, que dieu les protège.

A mes chères sœurs, **THANINA**, et **SIRINA** pour l'amour qu'elles me réservent
Je leurs souhaite une vie pleine de bonheur et de succès.

Mes sincères dédicaces pour la famille **MEZIANE** pour leur soutien et amour tout au long de mon parcours.

A la mémoire de mon oncle **SAMIR** et mes grands-parents **CHIKHE BOUHOU** et **KHELFIA** que dieu les garde dans son vaste paradis.

A mes très chers amies (s) **HALIMA, KHELFIA, LOUANES, MOUNIA, LYDIA, BAYA**,
... qui ont été en ma compagnie dans ma vie et mes études, le témoignage de mon grand respect, c'est dans votre soutien que je récupère mes forces.

A ma collègue **SONIA** et à toute sa famille.

A mes enseignants du département génie des procédés, votre travail est stressant ! Vous ne comptez plus les heures ! Mais pourtant vous avez toujours été attentifs et compréhensifs. Je tiens à vous remercier pour votre engagement à nos côtés. Merci d'avoir enrichi nos connaissances et de nous avoir guidés durant toutes ses années.

Je tiens également à dédier ce travail pour toutes personnes qui ont participé de près et de loin à sa réalisation.

Célia

Liste des abréviations

AM : Anhydride maléique.

AO : Anhydride ortho phtalique.

UP : Polyester insaturé.

PS : Polystyrène.

GO : Grignon d'olive.

UV : Ultra-violet.

POLYLITE 442-100 : Grade de la résine polyester insaturé.

PMEC 50 : Catalyseur (peroxyde de méthyl éthyle cétone dans le diméthyle phtalate).

PMEC : Peroxyde de méthyl éthyle cétone.

FGO : Farine de grignon d'olive.

NF T 51-002 : Norme de l'éprouvette d'attraction.

NF T 51-001 : Norme de l'éprouvette pour flexion.

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

SHIMADZU FTIR-8400S : Modèle du spectrophotomètre infrarouge.

Zwick type 8306 : Marque de la machine de traction.

Zwick Roell Z010 : Marque de la machine de flexion.

Tg : Température de transition vitreuse.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Schématisation du matériau composite et ces deux constituants.....	5
Figure I.2 : Classification des matériaux composites.....	6
Figure I.3 : Composition d'un matériau composite.	7
Figure I.4 : Les différents types des matrices.	7
Figure I.5 : Types de matrice polymérique.....	8
Figure I.6 : Réaction de polyaddition, l'addition de glycol sur l'anhydride phtalique.	10
Figure I.7 : Réaction de polyaddition, l'addition de glycol sur l'anhydride maléique.	10
Figure I.8 : Réaction de polycondensation de pré polymère polyester insaturé.	11
Figure I.9 : Réaction de polycondensation de pré polymère polyester insaturé.	12
Figure I.10 : différents types de renforts.	14
Figure I.11 : Classification des fibres naturelles et quelques exemples.	15
Figure I.12 : exemples de fibres naturelles.....	16
Figure I.13 : fruits olive.....	17
Figure I.14 : Grignon d'Olive.	17
Figure I.15 : Coupe schématique d'une olive.	18
Figure I.16 : Différentes filières de valorisation des grignons d'olives.	21
Figure I.17 : Principe du moulage au contact.	24
Figure I.18 : Principe du moulage par projection.	24
Figure I.19 : Moulage sous vide.	25
Figure I.20 : Principe du moulage par compression.	25
Figure I.21 : Moulage par injection.....	26
Figure I.22 : Utilisation potentielle des matériaux composites (Mars 2003).	27
Figure II.1 : Description du procédé de gonflement.	30
Figure II.2 : Diffusion d'un solvant dans un polymère.....	31
Figure III.1 : résine à l'état liquide.	38
Figure III.2 : Farine de grignon d'olive après tamisage.....	39
Figure III.3 : flacon contenant le durcisseur.	40
Figure III.4 : cire de démoulage.	41
Figure III.5 : Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la traction.	41
Figure III.6 : Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la flexion.....	41
Figure III.7 : Moules normalisées utilisé pour fabriquer des éprouvettes pour les tests deTraction flexion	42

figure III.8 : des éprouvettes de résines et films vieilli a 180 pendant 1h ,2het 3h.....	43
Figure III.9 : Le spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400S.....	44
Figure III.10 : Procédés de test de traction.....	44
Figure III .11 : Procédés de test de flexion.....	45
Figure IV.1 : Evolution de la couleur des éprouvettes de résine en fonction du traitement thermique.....	46
Figure IV.2 : Spectres IRTF du composite UP/FGO vieilli thermiquement à différents temps.....	47
Figure IV.3 : Spectres IRTF du composite UP/FGO vieilli thermiquement à différents temps da la région 3800-2800 cm^{-1}	47
Figure IV.4 : Spectres IRTF du composite UP/FGO vieilli thermiquement à différents temps da la région 1800-800 cm^{-1}	48
Figure IV.5 : Evolution de la perte de masse du composite UP/FGO vieilli thermiquement à différents temps.....	49
Figure IV.6 : Evolution de la contrainte à la rupture de traction des composites CT avant et après vieillissement.....	50
Figure IV.7: Evolution d’allongement à la rupture de traction des composites CT avant et après vieillissement.....	50
FigureIV.8 : Evolution du module de traction des composites CT avant et après vieillissement.....	51
Figure IV.9 : Evolution de la charge à la rupture de flexion des composites CT avant et après vieillissement.....	52
Figure IV.10 : Evolution du déplacement à la rupture de flexion des composites CT avant et après vieillissement.....	52
Figure IV.11 : Evolution du module de flexion des composites CT avant et après vieillissement.....	53

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients de résines polyesters insaturés.13

Tableau I.2 : Caractéristique physico chimique des grignons obtenus par les différents systèmes d'extraction d'huile.....19

Tableau I.3 : La composition chimique des différents types de grignon.19

Tableau.II.1 : Mécanisme général de l'oxydation thermique des polymères34

Tableau III.1 : Caractéristiques avant ajout de catalyseur.38

Tableau III.2 : Caractéristiques après ajout de catalyseur.39

Tableau III.3 : Caractéristiques du catalyseur PMEC 50.40

Tableau III.4 : Compositions massiques des différentes formulations UP/FGO.....42

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Introduction générale

Références bibliographiques

Chapitre I généralités sur les composites

1 Introduction	4
2 Définitions	4
3 Classification des composites.....	5
3.1 suivant la nature des constituants	5
3.2 suivant la morphologie	6
4 Différents Constituants.....	6
4.1Matrice	7
4.1.1 Définition.....	7
4.1.2 Classifications	8
4.1.2.1 Matrices thermoplastiques	8
4.1.2.2 Matrices thermodurcissables.....	8
4.1.3 Résine Polyesters insaturés (UP)	9
4.1.3.1 Définition.....	9
4.1.3.2 Types de Résine polyesters insaturés	9
a. Résines maléïques	9
b. Résines ortho phtaliques	9
c. Résines iso phtaliques	9
4.1.3.3 Synthèse de polyesters insaturés.....	9
a. Préparation de pré polymère polyester insaturé	10
b. Dilution et copolymérisation Polyester-Styrène	11

4.1.3.4 Propriétés et caractéristiques des résines UP.....	12
a. Chimiques	12
b. Mécaniques	12
c. Physiques.....	13
d. Electriques et thermiques.....	13
4.1.3.5 Avantages et inconvénients résines UP.....	13
4.2 Renfort	13
4.2.1 Définition.....	13
4.2.2 Classifications	14
4.2.3 Fibres naturelle	14
4.2.3.1 Grignon d'Olive	16
a. Définition.....	16
b. microstructure	19
c Caractérisation.....	19
d. Valorisation du grignon d'olive.....	20
5 Interface fibre matrice.....	21
5.1 Modifications physiques	22
a. Traitement thermiques.....	22
b. Décharge électrique	22
c. Agents dispersifs	22
5.2 Modifications chimiques.....	23
a. Traitements par les silanes	23
b. Agents de couplages.....	23
c. Mercerisassions	23
6 Mises en forme des matériaux composites	24
7 Domaines d'application des composites a matrices thermodurcissables	26
Références bibliographiques	

Chapitre II : Généralités sur le vieillissement

1 Introduction.....	28
2 Définition de vieillissement.....	28
3 types de vieillissements des composites.....	28
3.1 Vieillissement naturel.....	28
3.2 Vieillissement accéléré.....	29
4 Mécanismes de Vieillissement.....	29
4.1 Vieillissement Physique.....	29
4.1.1 Avec transfert de masse.....	29
4.1.2 Sans transfert de masse.....	29
a Gonflement.....	30
b Plastification.....	31
4.2 Vieillissement chimique.....	31
4.2.1 Vieillissement photochimique.....	31
4.2.2 Vieillissement thermochimique.....	32
4.2.3 Vieillissement hydrolytique.....	32
4.2.4 Vieillissement thermo-oxydatif.....	32
5 Etat d'ArT.....	34
Références bibliographiques	

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

1 Matériaux utilisés.....	38
1.1 Polyesters insaturés.....	38
1.2 Farine du grignon d'olive.....	39
1.3 Modification chimique de la FGO avec le vinyl-triacétoxy- silane.....	39
1.3 Durcisseur.....	40
1.4 Cire de démoulage.....	40
1.5 Éprouvettes.....	41
2 Elaboration du matériau composite UP/FGO.....	41
3 Vieillissement thermique.....	42

4 Techniques de caractérisation	42
4.1 Spectroscopie IRTF	43
4.2 Caractérisations mécaniques	44
5.2.1 Test de traction	44
5.2.2 Test de flexion	45
4.3 Perte de masse	45

Références bibliographiques

Chapitre IV : Résultats et discussions

4.1 Observation visuel	46
4.2 Analyse infrarouge a transformée de fourier	47
4.3 variation de masse	48
4.4 essai de tarction	49
4.5 essai de flexion.....	52

Références bibliographiques

Conclusion générale

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, la nécessité de préserver l'environnement et d'économiser l'énergie est devenue plus que nécessaire, elle est vitale. En effet, le réchauffement climatique ou le dérèglement climatique et la pollution constituent des éléments qui peuvent compromettre l'avenir des générations futures.

C'est pour ce danger que les scientifiques ont donné de l'intérêt à trouver des énergies propres, des méthodes et procédés dits vert et des matériaux respectueux de l'environnement [1].

Cela est accompli avec l'idée d'associer des matériaux aux caractéristiques complémentaires au sein d'un même solide, appelé « composite » [2]. Ces derniers tendent à intégrer un caractère écologique en utilisant des matières recyclables ou biodégradables tels que les renforts végétaux [3].

Les composites renforcés par les fibres végétales sont devenus une alternative exceptionnelle dans le développement de matériaux composites, qui ont attiré l'attention des scientifiques et des industriels car, ils présentent des avantages remarquables par rapport aux renforts synthétiques conventionnels [4].

Ces fibres végétales semblent être un renfort idéal, à tel point qu'elles ont été introduites dans tous types de polymères : thermodurcissables (les polyesters insaturés, les résines époxydes, et les résines phénoliques), ou thermoplastiques (PS, PE, PP et le PVC) [5].

Bien qu'elles possèdent plusieurs avantages, elles présentent aussi certains inconvénients, qui les freinent au niveau de leur développement industriel à savoir leur stabilité thermique limitée, leurs propriétés non constantes, et principalement leur caractère hydrophile [6]. Pour pallier à tous ces problèmes, on procède à leurs modifications soit physiquement ou chimiquement.

Le grignon d'olive, est l'une de ces ressources végétales, provenant des déchets solides de l'extraction de l'huile d'olive, des rejets des différentes huileries. Chaque année, des milliers de tonnes de ce produit sont incinérés ou carrément rejetés dans la nature [7].

C'est pour cette raison qu'on a pensé à valoriser ce déchet dans l'élaboration des composites. Si les travaux menés durant ces dernières années dévoilent le fort potentiel des composites à fibres végétales dans des applications nécessitant des propriétés mécaniques élevées [8],

Une question primordiale reste en suspens, à savoir celle de la dégradation environnementale et du vieillissement de ce type de matériau [9].

Car, les matériaux composites chargés avec les fibres naturelles sont vulnérables aux facteurs de dégradation dans les cas des systèmes non stabilisés. Leurs performances dans les zones à environnement fortement « agressif », sont aujourd'hui limitées. La réaction d'oxydation intervenant au contact entre un matériau et le milieu oxydant environnant est un processus omniprésent dans la nature [10].

Ainsi les aspects de dégradation et de durabilité des composites polymères/fibre s'imposent comme thème de recherche. C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail a pour objectifs C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail qui vise deux objectifs :

- ✓ Le premier consiste à valoriser un déchet agricole, qui est le grignon d'olive. Des quantités importantes de grignons d'olive servent à alimenter les chaudières ou sont carrément incinérées dans la nature en provoquant des désagréments majeurs pour l'environnement. C'est pour cette raison que cette étude a été entreprise dans l'objectif de mettre à profit ce déchet en élaborant un matériau composite à base de polyester insaturée (UP) renforcé par la farine de grignons d'olive (FGO).
- ✓ Le deuxième objectif vise à enrichir et approfondir davantage les résultats sur l'étude de la durabilité des matériaux composites en étudiant les différents types de vieillissement (thermique, hydrolytique...). Les effets du vieillissement thermique seront évalués par la détermination des propriétés physico-mécaniques des échantillons exposés. Une corrélation entre les types de vieillissement sera établie et des mécanismes de dégradation seront proposés.

Pour mener à bien cette étude, nous avons déparagé notre travail en quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre sera consacré à l'état d'art des connaissances sur les matériaux composites à base d'une matrice organique, en mettant à l'avant l'importance de l'interface fibre-matrice polymères.
- ✓ Une étude de l'effet de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des composites sera abordée dans le deuxième chapitre.
- ✓ Dans le troisième chapitre nous présenterons les matériaux utilisés, les protocoles expérimentaux suivis des différentes techniques d'analyse réalisées.

- ✓ Le dernier chapitre sera consacré à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus à partir des différents tests effectués. Un récapitulatif de l'ensemble des résultats sera proposé en conclusion, ainsi que les perspectives envisagées.

Références bibliographiques

- [1]: ABIR, M. Etude de la production et de la caractérisation de composites bois-plastiques. Mémoire de maîtrise en Génie chimique. Québec, p : 10-83. 2013.
- [2]: Vijay kumar, Manju kumari thakur, Micheal R. Kessler, Handbook of Composites from Renewable Materials, Volume 6, 2017.
- [3]: L. Y. EL Hadji Babacar, Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, Thèse de Doctorat, L'INP Grenoble, 2008.
- [4]: Xiao-Su Yi, Shanyi Du, Litong Zhang, Composite Materials Engineering, Fundamentals of Composite Materials, volume 1, 2018.
- [5]: N. Oumer, D. Bachtar, Modeling and experimental validation of tensile properties of sugar palm fiber reinforced high impact polystyrene composites, *Fibers and Polymers* ; 15: 334-339, 2014.
- [6]: P.K. Aggarwal, Influence of maleated polystyrene on the mechanical properties of bio-based fibers-polystyrene composites, *Journal of the Indian Academy of Wood Science* ; 8: 184–189. 2011.
- [7]: A.F. Koutsomitopoulou, J.C. Bénézet, A. Bergeret, G.C. Papanicolaou, Preparation and characterization of olive pit powder as a filler to PLA-matrix bio-composites, *Powder Technology* ; 255: 10–16. 2014.
- [8]: N.E. Zafeiropoulos, D.R. Williams, C.A. Baillie, F.L. Matthews. *Composites*, Vol A 33, 1083–1093, 2002
- [9]: Chattopadhyay, S. K. ; Khandal, R. K ; Uppaluri, R; Ghoshal, A. K. *J Appl Polym Sci*, 117, 1731. 2010.
- [10]: L. Olivier. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique de l'Université de Poitiers, 2006.

Chapitre I : Généralités sur les composites

Chapitre I : Généralités sur les composites

1. Introduction

Les composites ont été découverts il y'a plus de 4000 ans. Les artisans de l'ancienne Egypte savaient améliorer les performances mécaniques des briques en ajoutant un certain taux de paille courte à l'argile fraîchement préparée. Plusieurs matériaux naturels comme les os, le bois, le corps humain peuvent être considérés comme des matériaux composites [1].

Depuis plus de 4 décades, les bateaux de plaisance sont essentiellement fabriqués à l'aide de matériaux composites, et le développement actuel de ces matériaux à matrice organique et à renfort fibreux constitue un événement important dans l'histoire récente des matériaux. Une gamme croissante de fibres et de résines est utilisée par l'industrie que ce soit dans l'automobile, dans l'aérospatial, dans l'industrie navale, ou en robotique etc. Afin de satisfaire les attentes des clients qui veulent toujours des produits plus performants, plus résistants, plus légers, plus fiables, et qui durent plus longtemps, les industries ont développé et créé le matériau adapté à cela. En effet, on ne découvre plus de nouveaux matériaux, mais on engendre plutôt de nouvelles associations de matériaux. En jouant sur la complémentarité des propriétés, il est possible d'en concevoir un plus performant que chacun de ces constituants pris individuellement, d'une rigidité et d'une résistance dépassant largement les valeurs que peut produire un matériau seul. L'un des résultats de cette fusion est l'aboutissement à **un matériau composite**.

Les matériaux composites ont fortement participé au développement de nos technologies, et suscitent un intérêt croissant de la part de nombreux secteurs industriels, Cette nouvelle catégorie de matériaux se distingue par des propriétés telles qu'une rigidité élevée, un bas prix, une faible densité, et un caractère écologique du fait qu'ils sont issus de ressources renouvelables et biodégradables. C'est pourquoi leur emploi tend à se généraliser depuis leur arrivée dans les années trente [1].

2. Définition

Les matériaux composites sont des matériaux solides constitués de deux ou plusieurs éléments non miscibles et de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants pris

séparément ne possèdent. La condition pour que cette définition soit vraie, est de maintenir l'ensemble par des liaisons mécaniques, physiques ou chimiques [2].

Un matériau composite est constitué d'une ossature souvent sous forme de fibres appelée **renfort** sur laquelle va s'exercer des contraintes mécaniques, Son rôle est d'améliorer les propriétés de ce matériau, ça solidité, ça résistance à la rupture ou à la déformation. Et d'une protection du renfort appelée **matrice** est comme une enveloppe autour du renfort, qui a pour rôle de transmettre et répartir les efforts mécaniques au renfort, elle donne sa forme au matériau composite et protéger le renfort contre les agressions du milieu extérieur [3].

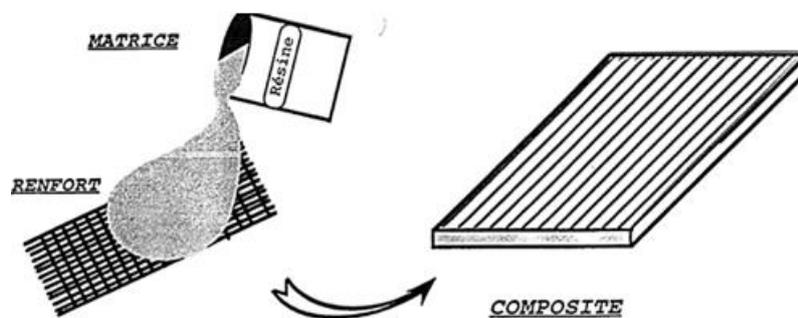


Figure I.1 : Schématisation du matériau composite et ces deux constituants.

Des charges et des additifs peuvent être ajoutés au composite sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquide, afin de modifier une propriété de la matière à laquelle on l'ajoute (par exemple la tenue aux chocs, la résistance aux rayons ultraviolet, la résistance au feu...) [4].

3. Classifications

La classification des composites peut être faite selon la forme des composants ou suivant leurs natures [5] :

3.1. Classement suivant la nature des constituants

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

✓ **Composites à matrice organique** : Constituent aujourd'hui la très grande majorité des composites industriels, (résine, charges), avec :

- Fibres minérales : verre, carbone, etc.
- Fibres organiques : Kevlar, polyamides, etc.

- Fibres métalliques : bore, aluminium, etc.
- ✓ **Composites à matrice métallique** : Intéressent les industries automobiles, électroniques... (alliages légers et ultralégers d'aluminium, de magnésium), avec :
 - Des fibres minérales : carbone, carbure de silicium -Des fibres métalliques : bore.
 - Des fibres métallo-minérales : fibres de bore revêtues de carbure de silicium.
- ✓ **Composites à matrice minérale** : (céramique), applications de très haute technicité et travaillant à haute température (les domaines spatial, nucléaire et militaire), avec :
 - Des fibres métalliques : bore.
 - Des particules métalliques : cermets.
 - Des particules minérales : carbures, nitrures, oxydes réfractaires.

3.2. Classement suivant la morphologie

Les composites sont donc divisés en quatre catégories suivantes :

- ✓ **Composites à renforts de particules** : Le renfort sont sous forme de particule.
- ✓ **Composites à renforts de paillettes** : Les paillettes ont une dimension très faible par rapport aux autres dimensions. Ces mince particules peuvent être rangées parallèlement l'un à l'autre afin d'avoir des propriétés plus uniformes dans le plan.
- ✓ **Composites à renforts de fibres** : Une fibre a une longueur bien supérieure aux dimensions de la section. on peut trouver deux types selon le renfort fibres discontinues (courtes) ou en fibres continues (longues).

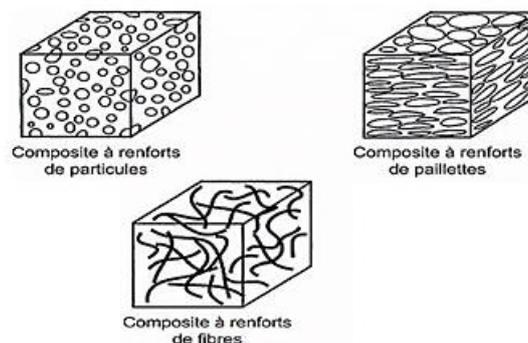


Figure I.2 : Classification des matériaux composites.

4. Différents constituants

Bien qu'il existe différentes sortes de matériaux composites (comme par exemple le Betton, le contreplaqué...), ce terme s'adresse plus particulièrement aux pièces plastiques

constituées d'une matrice polymère et d'un élément renforçant de type fibreux tel que défini dans la figure suivante [6] :

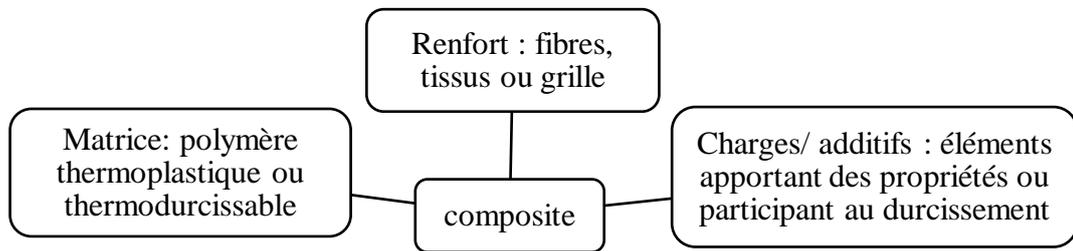


Figure I.3 : Composition d'un matériau composite.

4.1. Matrice

4.1.1. Définition

Généralement, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymérique. Qui a pour rôle transmettre les efforts mécaniques aux fibres en créant des liens entre elles (répartir les efforts) et d'assurer leurs protections chimiques (facilement déformable) et de donner la forme au produit final. La matrice détermine la limite de l'environnement de service du matériau et la température de son utilisation [7].

Les matrices utilisées dans les matériaux composites se divisent en deux grandes familles : Les matrices organiques et les matrices inorganiques (minérales). On peut décomposer les matières plastiques en deux grandes classes et sont généralement les plus employées : les thermoplastiques et les thermodurcissables [8].

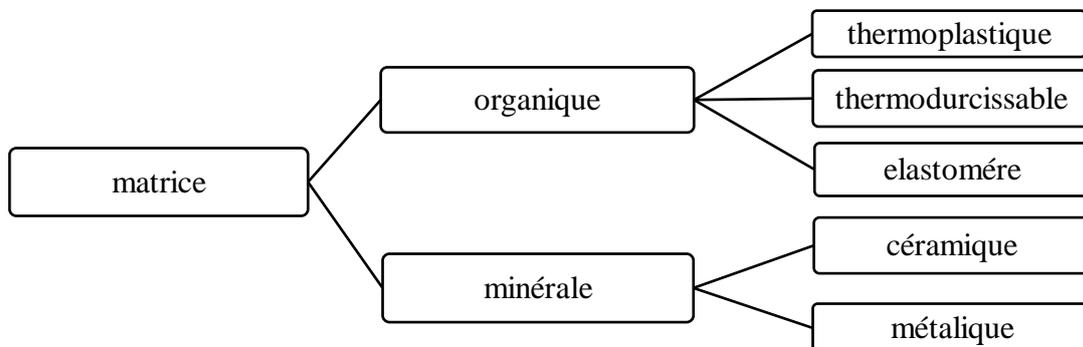


Figure I.4 : Les différents types des matrices.

4.1.2. Classifications

Deux grandes familles de résines polymères existent : Les résines thermoplastiques et les résines thermodurcissables. Ces deux types de résine possèdent la faculté de pouvoir être moulé ou mis en forme, pour donner soit un produit fini, soit un produit semi-fini dont la forme peut être modifiée [6].

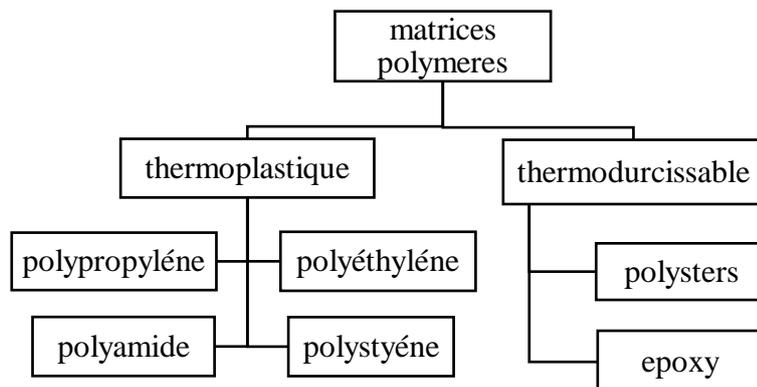


Figure I.5 : Types de matrice polymérique.

4.1.2.1. Matrices thermoplastiques

De manière générale les thermoplastiques sont constituées d'un ensemble de macromolécules longues, linéaires ou ramifiées, ils se ramollissent sous l'effet de la chaleur, et revient à leurs état d'origine en refroidissant en gardant la même structure moléculaire. Cette qualité les rendent éventuellement recyclable, leurs propriétés intrinsèques sont suffisantes pour permettre la réalisation d'objet et de pièces à fonction diverses [9,10].

Les résines thermoplastiques les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle), le polyéthylène le polypropylène, le polystyrène.etc. [11].

4.1.2.2. Matrices thermodurcissables

Les thermodurcissables forment un réseau tridimensionnel, ils ne peuvent être mis en dimension qu'une seule fois. Ils sont infusibles et non recyclable, leur transformation est irréversible. Une fois qu'on a donné une forme spécifique à ce matériau la phase de polymérisation débutera dans laquelle le matériau va prendre sa structure réticulée finale (des liaisons covalentes se forme entre les molécules linéaires) [9].

Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production de matériaux composites. On trouve les résines polyester, qui 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 [12].

4.1.3. Résine Polyesters insaturés

4.1.3.1. Définition

C'est la résine utilisée essentiellement dans l'application des composite de grande distribution. Un polymère dur, cassant, transparent et résistant aux agents chimiques [13].

Une résine de polyester insaturé contient un monomère (généralement le styrène) qui est réticulée à température ambiante avec un catalyseur de type peroxyde organique et un accélérateur. Elle passe successivement de l'état liquide visqueux à l'état de gel, puis à l'état de solide infusible [14]. Le polyester insaturé est formé, d'un ou plusieurs glycols avec un ou plusieurs diacides dissous dans un solvant réactif. Leurs propriétés dépendent non seulement de la composition du polyester insaturé mais aussi du taux de styrène incorporé [15].

4.1.3.2. Types de résines polyesters insaturés

Ces résines peuvent être classées en fonction de la composition du polyester. Les plus courantes sont [16] :

a. Résines maléiques

La synthèse du polyester est faite à partir d'anhydride maléique (ou d'acide maléique ou fumarique) et d'un ou plusieurs glycols.

b. Résines ortho phtaliques

Le polyester est synthétisé à partir d'un mélange d'anhydride maléique et d'anhydride ortho phtalique (ou des diacides correspondants), ainsi que d'un ou plusieurs glycols.

c. Résines iso phtaliques

Cette fois la résine est synthétisée à partir d'un mélange d'anhydride maléique et d'acide iso phtalique, d'un ou plusieurs glycols.

4.1.3.3 Synthèse de polyesters insaturés

La résine polyester insaturé est synthétisée en deux étapes. La première étape consiste à préparer la résine polyester insaturé puis la réticuler.

a. Préparation de pré-polymère polyester insaturé

La synthèse de nombreux polymères ou résines peut se faire en deux mécanismes principaux : la polyaddition suivie par une polycondensation (D'après al. Yoan [17] et Deligny [18]). Hammam [19] dans ces travaux, la réalisation des polyesters à partir de l'anhydride maléique (AM) et l'éthylène glycol se fait en deux étapes, l'estérification (formation du mono ester sans l'apparition de sous-produit) puis la polycondensation, où le mono ester établi précédemment se combine pour former le polycondensat avec H_2O comme sous-produit (sans libération de sous-produit). C'est une réaction de polymérisation en chaîne. Impliquant généralement l'ouverture d'une double liaison ou l'ouverture d'un cycle [20].

La synthèse de mono ester est réalisée à une température entre 60 et 130°C, par addition de glycols sur les anhydrides de diacide [21] (une réaction du second ordre et irréversible). La formation de mono esters dépend de la réactivité des glycols vis-à-vis des anhydrides. L'anhydride maléique réagit avec l'éthylène glycol et propylène glycol pendant l'ouverture du cycle a des vitesses égales, mais différentes pour le moment où elles réagissent avec l'anhydride ortho phtalique (AO).

Dans la plupart des cas, la formation de mono ester est suivie par la réaction principale de polycondensation entre les esters formés et les acides et alcools, avec l'élimination de l'eau (sous-produit) [16].

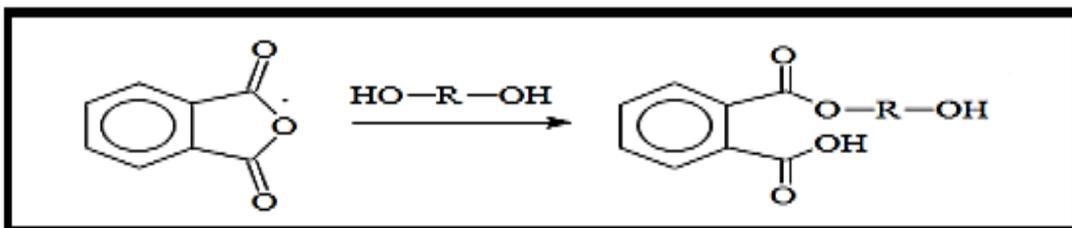


Figure I.6 Réaction de polyaddition, l'addition de glycol sur l'anhydride phtalique.

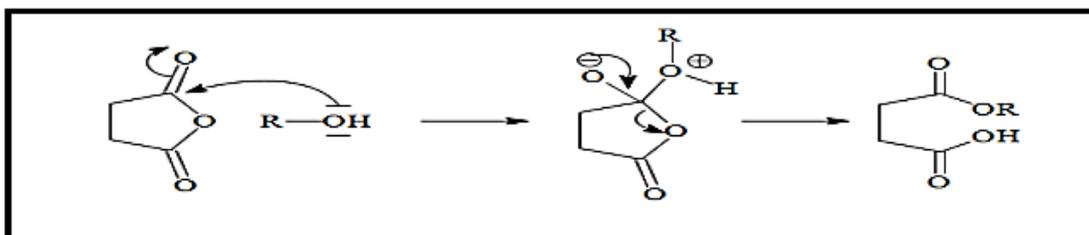


Figure I.7 Réaction de polyaddition, l'addition de glycol sur l'anhydride maléique.

✓ Polycondensation

Une réaction de polymérisation dans laquelle plusieurs molécules de natures différentes se combinent pour former un polymère avec élimination de molécules légères [16].

Bien avant que ce soit formé le polymère (de masse molaire élevée) [22] le monomère disparaît rapidement. Les extrémités fonctionnelles des monomères réagissent entre elles pour donner des oligomères capable de réagir à nouveau et cela sous l'effet du chauffage ou d'un catalyseur. Ce procédé de synthèse est donc généralement obtenu par la réaction de deux monomères, qui sont tous deux des molécules au moins bi fonctionnelles [16].

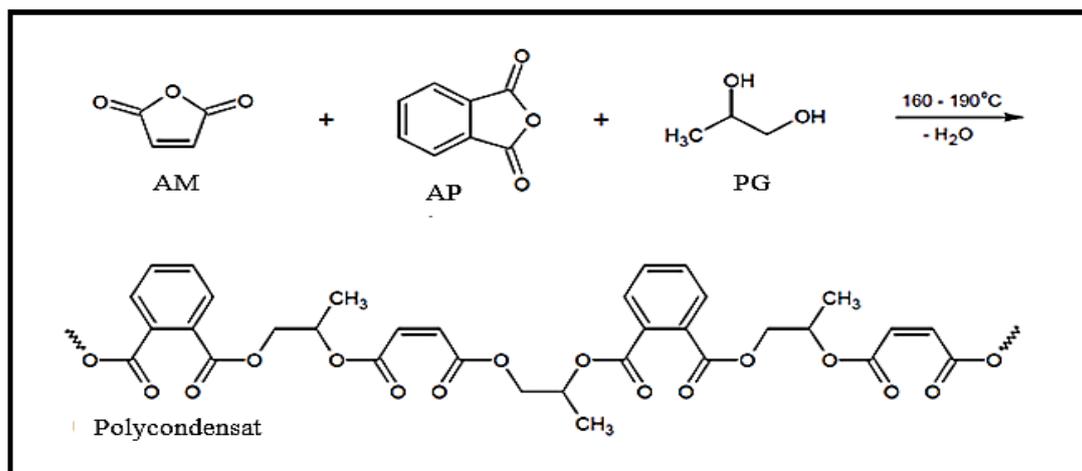


Figure I.8 Réaction de polycondensation de pré polymère polyester insaturé.

Le pré-polymère polyester est mélangé avec le styrène (le taux de styrène est un moyen d'ajuster la viscosité de la résine mais il détermine aussi la cinétique de réaction et la morphologie du matériau) le monomère le plus couramment utilisé, pour sa bonne compatibilité et réactivité avec les polyesters insaturés, de son point d'ébullition relativement élevé (142-146°C) et de son coût attractif.

b. Dilution et copolymérisation Polyester-Styrène

Les doubles liaisons du monomère peuvent, lors d'une réaction chimique, Copolymériser avec celles de la chaîne polyester jusqu'à former un réseau tridimensionnel. Cette copolymérisation est nommée réticulation et le monomère est de ce fait appelé agent de réticulation. La copolymérisation polyester-styrène est assurée par l'apport d'un amorceur radicalaire et conduit à une réticulation tridimensionnelle [16].

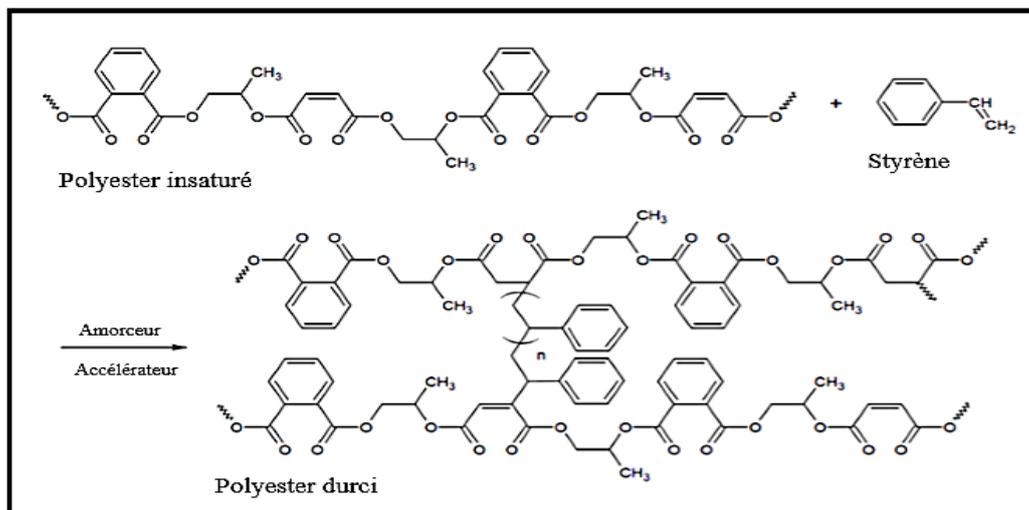


Figure I.9 Réaction de polycondensation de pré polymère polyester insaturé.

Les amorceurs ont une action qui dépend de leur capacité à fournir des radicaux libres et de leur stabilité. Ils sont des peroxydes organiques (peroxyde d'acétyla cétone, peroxyde de dicumyle, peroxyde de méthyléthylcétone...) utilisés à 1 à 3 % en masse par rapport à la résine diluée [22]. L'ajout d'un accélérateur (des sels métalliques, des amines tertiaires et des dérivés soufrés) de décomposition est obligatoire pour l'activation de ces amorceurs (à froid) [23]. Chaque accélérateur est accompagné d'un type d'amorceur spécifique [24].

4.1.3.4. Propriétés et caractéristiques des résines UP

a. Chimique

La résine UP est solide à 20° C et pâteux à 120°C, la fusion s'opérant entre 150°C et 170°C. Elle est résistante aux solutions salines, bases et acides dilués. En présence de lumière UV et d'oxygène le PS s'oxyde, jaunit et devient cassant. Elle présente une faible absorption d'eau, soluble dans les solvants aromatiques et les halogénés mais également dans les éthers, cétones et esters. Une bonne stabilité dimensionnelle, de bonnes propriétés d'isolation et une assez bonne résistance aux agents chimiques, d'une densité réelle de 1.03 à 1.05. [25]

b. Mécaniques

Les résines polyester présentent de bonnes propriétés mécaniques surtout en termes de rigidité (module d'Young). En revanche, leur contrainte et allongement à rupture restent assez faibles comparés aux autres résines. Leur comportement dépend de la température elles passent de l'état vitreux à l'état caoutchouteux avec une augmentation de température. Comme tous les

polymères, les thermodurcissables ont aussi un comportement visqueux. À température ambiante, le comportement mécanique des résines réticulées est modélisable par une loi élasto-plastique [26].

c. Physiques

Brillance, grande légèreté, possibilité de décoration et de collage. Transparence sous forme « cristal », une viscosité adaptée et une compatibilité suffisante (mouillabilité) [49].

d. Electriques et thermiques

Elles sont d'excellents isolants électriques. Les polyesters armés de fibres de verre possèdent :

- ✓ Un faible facteur de perte
- ✓ Une résistance diélectrique élevée [27]

4.1.3.5 Avantages et inconvénients résines UP

Le tableau ci-dessous regroupe quelques avantages et inconvénients de la résine polyester insaturé.

Tableaux I.1 : Avantages et inconvénients de résines polyesters insaturés.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Bonne accroche sur fibres de verre • translucidité • Durcissement assez rapide sans • élimination de produits secondaires • Bonne résistance chimique • Mise en œuvre facile • Tenue en température (> 150 °C) • Prix réduit 	<ul style="list-style-type: none"> • Inflammabilité (mauvaise tenue au feu, • fumée) • Exo thermie élevée (microfissures néfastes) • Retrait au moulage important (6 à15 %) • Résistance à la fatigue assez faible • Durée de conservation en pot limitée • Émission de styrène

4.2. Renfort

4.2.1 Définition

Les renforts peuvent provenir d'origines diverses (animale, végétale, synthétique etc. Parmi ces renforts, on distingue les fibres (les plus souvent employées), les particules, les billes pleines ou creuses, les fibrilles, les écailles, etc. Ce renfort est un élément nécessaire à la constitution du composite, ils ont une bonne compatibilité avec les résines et peuvent avoir

des propriétés mécaniques élevées, une masse volumique faible, une facilité de mise en œuvre, un faible cout...

Ils permettent d'améliorer et d'accroître les propriétés physico-chimiques et thermiques des matériaux (par exemple les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température ,conservation des caractéristiques à haute température , la résistance aux acides et bases pour le stockage de produits chimiques), mais aussi les propriétés mécaniques (résistance à la compression, rigidité, résistance à la rupture, dureté, à l'impact, à l'abrasion...), électriques (résistance électrique, conductivité ...) [28].

4.2.2 .Classification

La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée dans l'organigramme ci-dessous [29].

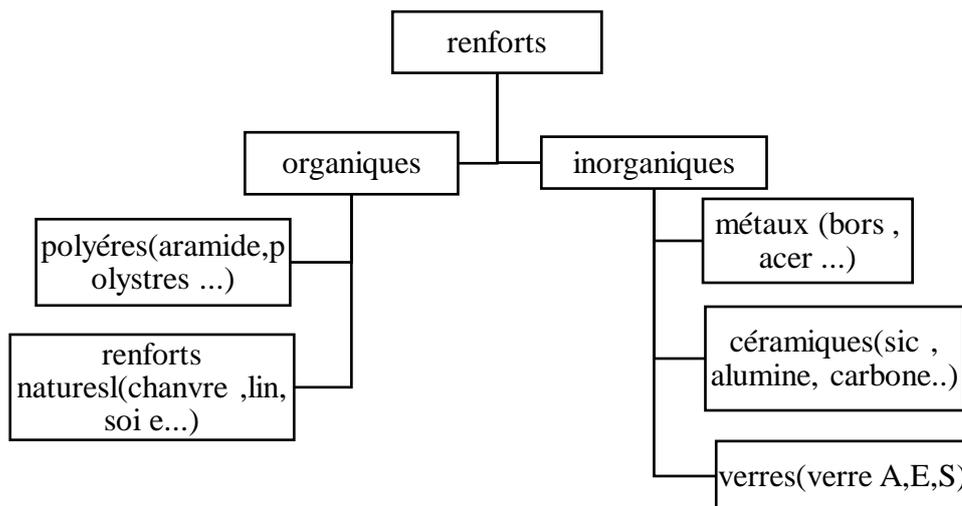


Figure I.10 ; Différents types de renforts [29].

4.2.3 .Fibres naturelle

Les fibres naturelles sont classées généralement en fonction de leurs origines : animale, végétale et minérale comme le chanvre et le lin, les fibres de coton ou encore de sisal, jute, et la fibre de coco. Ces fibres naturelles ont de bonnes propriétés mécaniques grande souplesse et résistance en environnement agressif. Pour un prix modeste, elles sont particulièrement écologiques puisque ce sont des produits naturels, la quantité et la qualité des fibres produites dépendent de l'environnement [30].

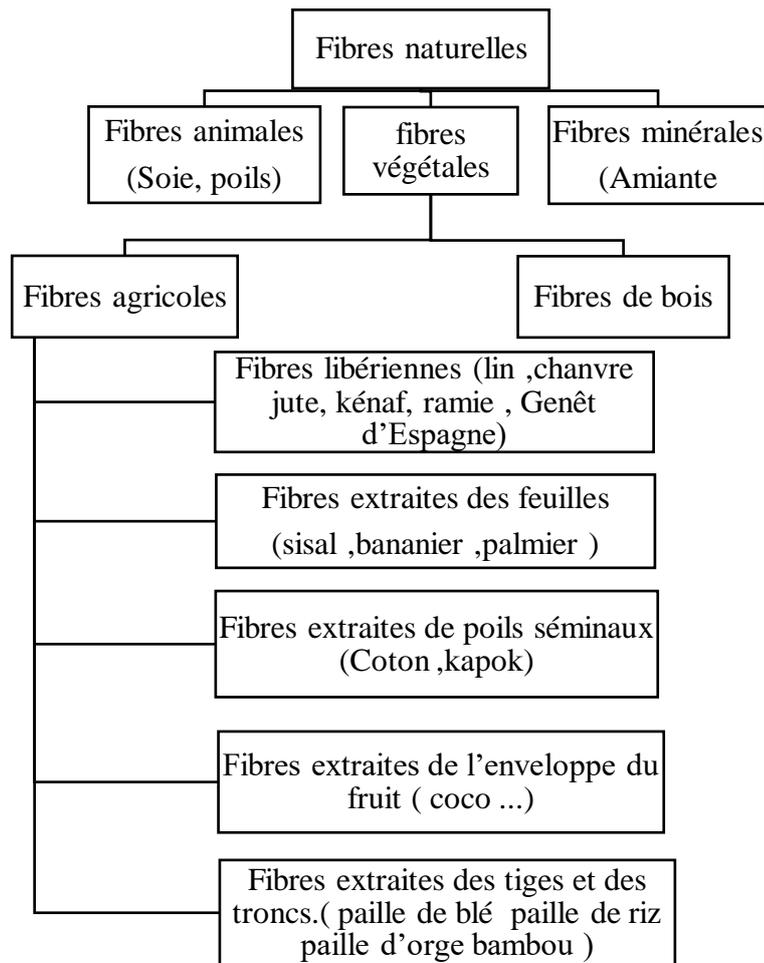


Figure I.11 Classification des fibres naturelles et quelques exemples.

L'association des fibres végétales à des matrices thermoplastique ou thermodurcissable est une technique déjà utilisée et industrialisée pour un certain nombre d'utilisations, dans des secteurs très variés, notamment dans la cosmétique, la mode, l'automobile (panneaux intérieurs, garnitures de toit, planchers de camions etc.), la construction (profilés de portes et de fenêtres, clôtures, bardages etc.) ou encore dans l'équipement domestique (meubles de jardin par exemple), également des applications dans le domaine de la construction aéronautique [28].

Ces fibres servent de matière première pour la fabrication des composites et pour le renforcement ou comme charges des matériaux composites vu leurs propriétés mécaniques spécifiques et leur caractère renouvelable [28].

Les fibres végétales naturelles sont issues d'éléments végétaux comme leur nom l'indique (des graines, des tiges, des feuilles ou de l'écorce) classées suivant leur provenance

leur forme et longueur. Ce sont des structures biologique compose principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques [31].

La variabilité des dimensions peut être très importante le long de la même fibre végétale qui dépendent de l'état de maturité et aussi des conditions environnementales de croissance de la plante. La forme morphologique de la fibre végétale peut également être un facteur important dans la compréhension du transfert de contrainte aux interfaces fibre-matrice [29].



FigureI.12 : Exemples de fibres naturelles.

4.2.3.1. Grignon d'Olive (GO)

a. Définition

La culture de l'Olivier (qui est l'un des arbres fruitiers méditerranéens qui occupe une place importante dans l'économie agricole) joue un rôle essentiel dans son économie rurale, son patrimoine local et la protection de l'environnement [32].



Figure I.13 : Fruits d'olive.

Ces fruits sont connus par l'effet bénéfique (l'huile d'olive) sur notre santé...ainsi les résidus solides (35 % du poids de l'Olive) procèdent plusieurs caractéristiques et propriétés qui leurs confèrent des utilisations dans différents domaines tels : la chimie, l'agriculture, ces sous-produits peuvent contribuer à la conservation des ressources naturelles, aux économies d'énergie et à la réduction du cout des matériaux de construction ... [33].

Produit secondaire solide obtenue après extraction de l'huile d'olive. Constitué de peaux, de reste sans valeur, pulpes et de bout de noyaux, une petite quantité de matières grasses (3 à 7%) et d'eau. Il représente environ 25% des olives traitées, varie selon la variété des olives et surtout du procède d'extraction.

Selon le traitement technologique utilisé, on distingue trois types du grignons d'olive :

- ✓ Le grignon brut.
- ✓ Le grignon épuisé.
- ✓ Le grignon partiellement d'énoyauté [34].



Figure I.14 : Grignon d'Olive.

On distingue trois types du grignons d'olive [35] :

✓ **Le grignon brut**

C'est le reste sans valeur de la première extraction de l'huile de l'Olive entière. Ses teneurs relativement élevées en eau et en huile favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre.

✓ **Le grignon épuisé**

C'est le résidu obtenu après avoir séparé l'huile contenue dans un mélange (généralement aqueux) (Dégraissage des eaux usées) du grignon brut par un solvant, généralement de l'hexane.

✓ **Le grignon partiellement dénoyauté**

Il est issu de la séparation partielle des restes de noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation. Du «gras» si son huile n'est pas extraite par solvant, appelé «dégraissé ou épuisé» si son huile est extraite par solvant. En général, 100 kg d'olives donnent en moyenne 33-45 kg de grignon brut (avec une humidité de 25-27 %), qui après extraction de l'huile résiduelle par solvant donnent 25-26 kg de grignon épuisé (avec une humidité de 15 %) constitués de 13 à 14 kg de coque et de 12 à 13 kg de pulpe (avec une humidité de 5 à 8 %) [36].

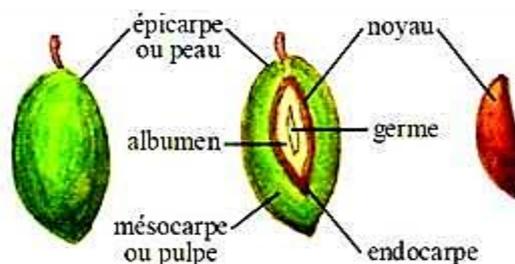


Figure I .15 Coupe schématique d'une olive.

- ✓ Épiderme enveloppe extérieure de l'Olive (peau)
- ✓ Mésocarpe dans laquelle au cours de la maturation les gouttelettes d'huile vont s'accumuler (pulpe)
- ✓ L'endocarpe (noyau) qui contient l'amande la partie solide occupe une grande partie du fruit (jaunâtre puis passe à un brun très clair marbré de veines plus foncées).
- ✓ Amandon Graine contenue dans le noyau de l'olive.
- ✓ Albumen qui est la réserve ou s'alimente la graine.

- ✓ Germe élément microscopique (forme initiale) qui en se développant produit l'olive [35] [36].

b. Compositions

Les procédés technologiques modifient les proportions relatives des composés du grignon d'olive qui ont des compositions physico chimiques différentes qui dépendent du système employé lors de l'élaboration de l'huile d'olives [37]. Le tableau I.2 montre une analyse physico chimique des grignons obtenus lors de l'élaboration de l'huile d'olives selon les trois systèmes d'extraction d'huile.

Tableau I.2 : Caractéristique physico chimique des grignons obtenus par les différents systèmes d'extraction d'huile.

Déterminations	Décanteur à deux phases	Décanteur à trois phases	Système super presse
Quantité (kg /100kg d'olive)	75,5	57,5	45,5
Humidité (%)	57,3	55,4	35,5
Huile (%)	3,5	3,6	6,8

La composition chimique des grignons d'olives varie selon le stade de maturité, le procédé de l'extraction de l'huile, et l'épuisement par les solvants. Les teneurs en matière grasse et en cellulose brute présentent les variations les plus importantes (voir tableau I.3).

Tableau I.3 : La composition chimique des différents types de grignon [37].

% de la matière sèche					
Types	Matière sèche	Matière minérale	Matière azotée totale	Cellulose brut	Matière grasse
Grignon brute	75-80	3-5	5-10	35-50	8-15
Grignon gras	80-95	6-7	9-12	20-30	15-30
Grignon épuisé	85-90	7-10	8-10	35-40	4-6
Grignon épuisé Partiellement dénoyaute	85-90	6-8	9-14	15-35	4-6
Pulpe grasse	35-40	5-8	9-13	16-25	26-33

d. Valorisation du grignon d'olive

Pour éviter les problèmes que les grignons d'olive peuvent causer dans l'environnement, ils sont revalorisés en produits bénéfiques notamment dans les pays développés. La figure I.15 décrit toutes les possibilités de valorisation des grignons qui sont nombreuses.

L'huile récupérée après le traitement des grignons bruts par solvant « huile de grignons » est utilisée pour la consommation humaine après le raffinage ou pour la fabrication du savon. Les grignons épuisés constituent, une matière première pour la production du furfural [38].

Dans le domaine agricole, les grignons d'olives peuvent être employés comme fertilisants (un compostage pour faciliter sa dégradation et éliminer ses effets phytotoxiques). Le grignon peut servir en tant qu'aliment pour bétail. Il peut être amélioré au niveau de la valeur alimentaire par le tamisage (un dénoyautage), Les grignons épuisés tamisés (sans noyaux), sont de conservation facile et ont une meilleure valeur alimentaire [35] [39].

La production de la panoplie de composés d'arômes d'intérêt dans les domaines agroalimentaire, cosmétique et même pharmaceutique par la fermentation des grignons d'olives en milieu solide par des champignons thermophiles et filamenteux [40].

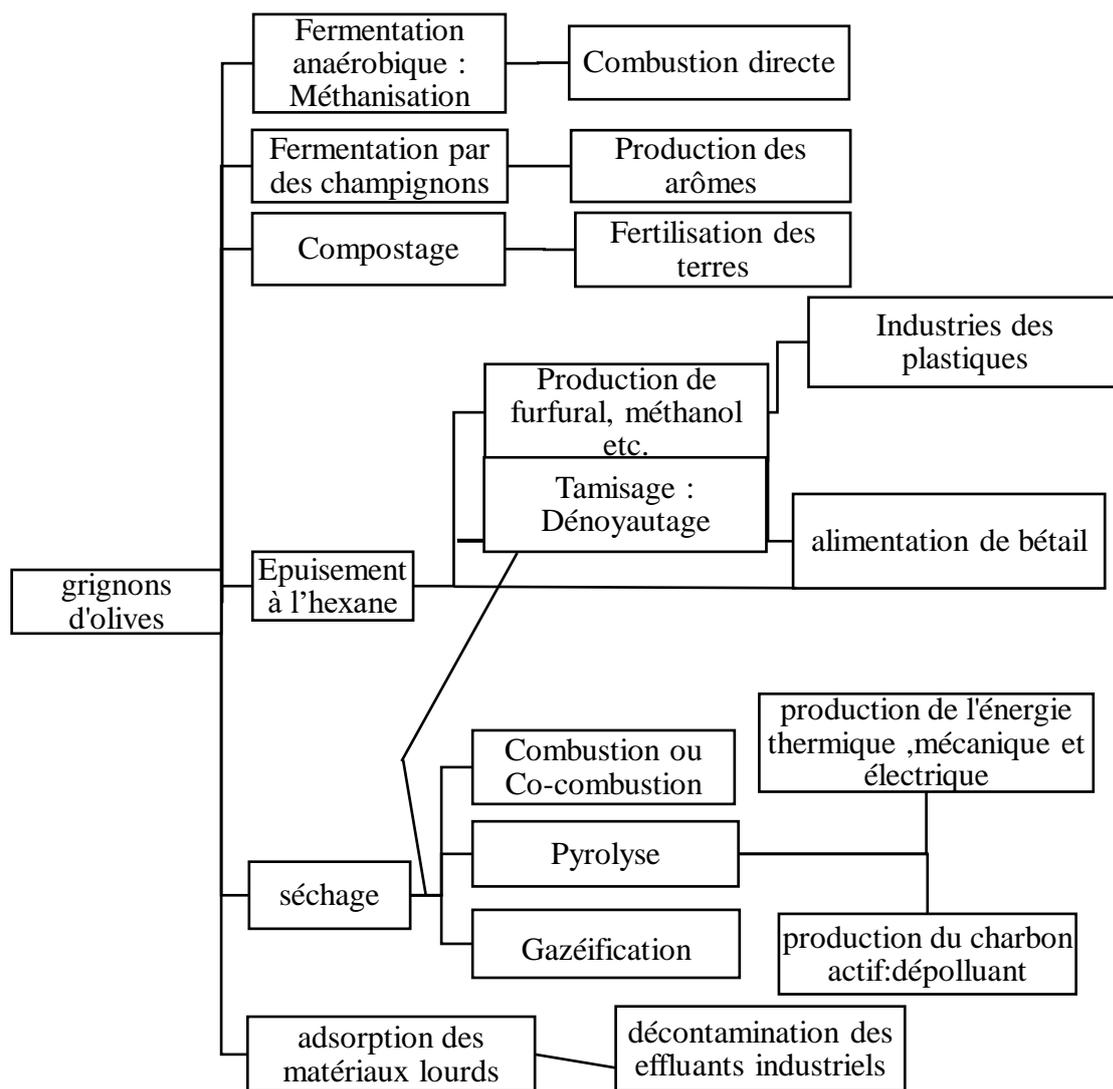


Figure I.16 : Différentes filières de valorisation des grignons d'olives.

5. Interface fibre matrice

L'interface est un élément clé des composites (une mauvaise adhésion fibre/matrice = mauvaise interface) et cela entraîne des fragilités au sein du matériau mécanique qui ne sont pas favorable aux propriétés recherchées. C'est aussi le lieu de transfert de contraintes (cisaillement) matrice/fibres. Elle assure la cohésion entre renforts et matrice, protège et limite le vieillissement du matériau composite dans un milieu humide par exemple [41].

Lorsqu'on on associe les fibres végétales aux matrices thermodurcissables, une incompatibilité d'interface se crée entre elles, et cela en raison de leurs caractères antagoniste le premier hydrophile et le second hydrophobe. Il est apparu nécessaire de mettre au point des solutions, via l'usage de traitements ou d'additifs. Afin d'améliorer l'adhésion fibre/matrice, on a eu recours à des modifications physiques et /ou chimiques :

5.1. Modifications physiques [42]

Les traitements physiques modifient les propriétés structurales et de surface de la fibre et influencent sur les liaisons avec les polymères mais pas la composition chimique de la fibre cellulosique, on peut citer :

a. traitement thermiques

À cause de la présence d'une tenue en eau parfois élevée dans les fibres végétales, agissant comme agent de séparation entre la fibre et la matrice au niveau de l'interface, avant leur mise en œuvre Le séchage de ces fibres naturelles est important .lors de la mise en forme, l'évaporation de l'eau crée des vides dans les composites et conduit ainsi la formation d'un réseau de défauts aléatoirement réparti et a de faibles propriétés mécanique.

b. Décharge électrique

La décharge électrique est reconnue efficace pour le traitement des fibres cellulosiques. Le traitement corona, ou effet couronne, est une technique d'activation de surface par oxydation. Cela se traduit par une augmentation de la concentration des groupements aldéhyde lors de l'activation de la surface des fibres. On obtient sensiblement le même type d'action avec les plasmas à basse température.

c. Agents dispersifs

Cette technique se base sur l'utilisation des cires et les paraffines, autres additifs comme les élastomères et les plastifiants peuvent être utilisée également. Ces produits agissent sur les propriétés spécifiques qui entraînent des modifications de surface, permettant d'améliorer directement ou indirectement le composite en facilitant sa fabrication (changements des paramètres du procédé de transformation : baisse de température, homogénéisation du mélange, diminution des contraintes mécaniques).

5.2. Modifications chimiques

L'utilisation de produits chimiques pour traiter les fibres naturelles et/ou la matrices permettant d'améliorer les propriétés et de crée une compatibilité entre fibre/ matrice. Plusieurs techniques ont été essayées, on cite :

a. Mercerisations

Ce prétraitement permet d'éliminer les constituants indésirables (la lignine. Les cires et les pectines), en soumettant une fibre végétale a une interaction avec une solution alcalines concentrée, généralement la soude, dans le but de provoquer un gonflement important résultant, des changements structurels, dimensionnels, morphologiques et mécaniques des fibres. Le traitement par la soude change la topographie de la surface des fibres.

b. Agents de couplages

Ces agents jouent un rôle très primordial dans l'amélioration de la compatibilité et l'adhésion entre les fibres naturelles et les matrices.

Ce sont des molécules qui procèdent deux fonction, la première fonction réagit avec les groupes $-OH$ de la cellulose et la seconde avec les groupes fonctionnels de la matrice. Parmi ces types des agents, le silane est l'un des meilleurs agents de couplage, utilisé dans les composites polymères/ fibres naturelles.

c. Traitements par les silanes

Les silanes sont des molécules organiques bi fonctionnelles, composées d'un squelette carbone, déterminant à la fois l'ensemble des propriétés de la molécule et sa réactivité chimique, sa capacité à créer des liaisons à la fois avec des substances organiques [43].

Le silane est l'un des meilleurs agents de couplage, utilisé pour la comptabilisation dans les composites polymères/fibres, sa haute fonctionnalité permet une meilleure adhérence et une amélioration de la flexibilité, leurs faible contenu volatil contribue à une bonne interaction avec les fibres, sa résistance à l'eau lui conféré de minimiser l'absorption [44].

Les silanes sont d'abord hydrolysés dans une solution aqueuse, les silanes formés réagissent par une réaction de condensation directe avec les groupements hydroxyles des fibres naturelles, par le biais d'une liaison covalente. Les autres groupements de silanes forme des ponts hydrogène avec un autre silane voisin Enfin, la partie hydrophobe du silane interagi avec la matrice [45].

6. Mises en forme des matériaux composites [44]

Il existe plusieurs méthodes pour la fabrication des composites, Ces méthodes sont généralement faciles à exécuter et demandent un coût d'investissement faible en matériels, Les procédés les plus importants sont :

✓ Moulage au contact

La méthode la plus simple qui demande le moins d'équipements. On utilise des moules en bois vernis, en métal etc. sur lesquels on dépose successivement un agent de démoulage, une couche de surface et des couches de renforts mat, tissu ... imprégnés avec la matrice au rouleau d'une résine polymérisant à l'ambiante.

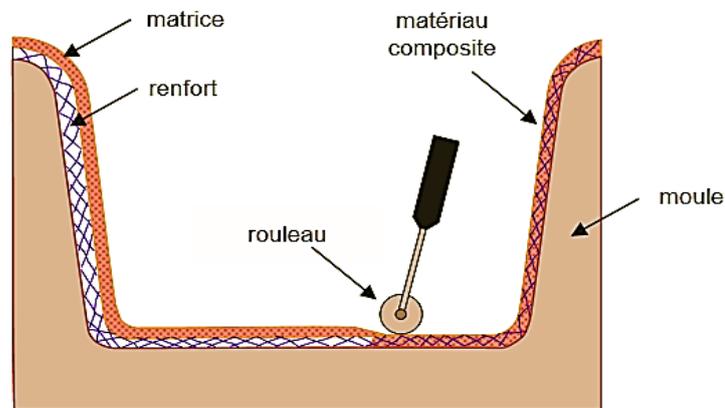


Figure I.17 : Principe du moulage au contact.

✓ Moulage par projection

Le moulage est effectué par projection simultanée de fibres coupées et résines sur le moule.

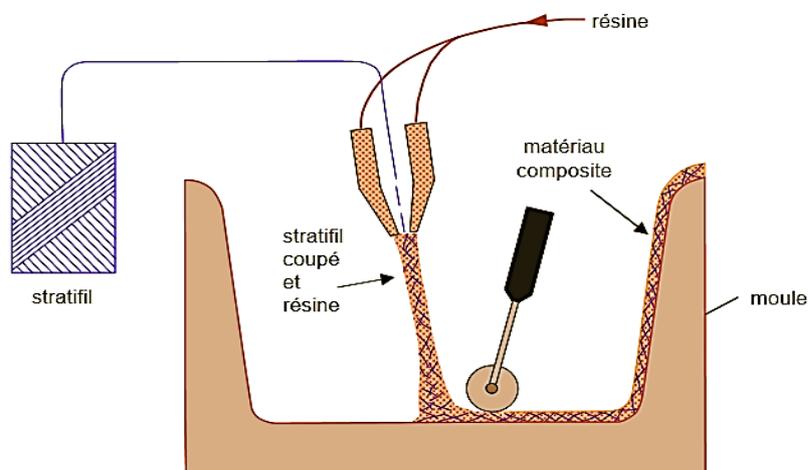


Figure I.18 : Principe du moulage par projection.

✓ Moulage sous vide

Cette méthode pourrait être combinée avec un système de chauffage (polymériser la résine). La pression qui fait couler la résine est égale à la pression atmosphérique, Aux conditions ambiantes. Les renforts sont placés à sec sur un film démoulant. Une membrane souple joue le rôle de contre-moule et assure l'étanchéité. Le vide créé permet à la résine de se diffuser dans les renforts fibreux.

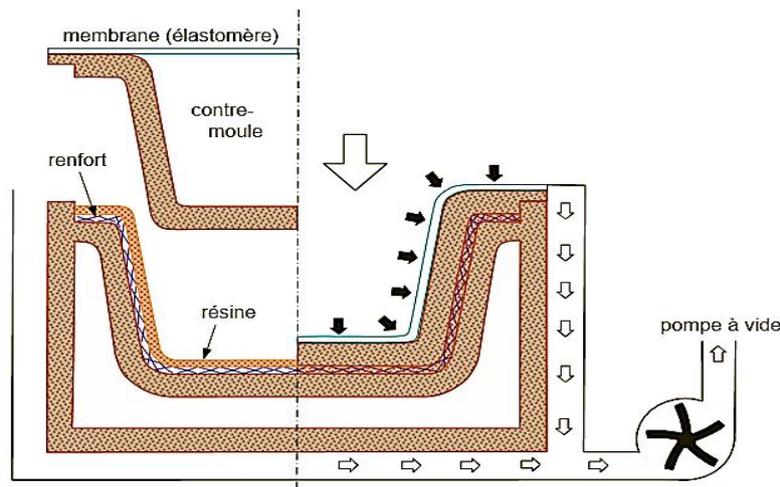


Figure I.19 : Moulage sous vide.

✓ Moulage par compression

C'est l'un des procédés les plus économiques pour la production de grandes séries de pièces. Dans laquelle, on place une préforme de moulage (résine, renfort, catalyseur et additifs déjà pré mélangés dans des proportions optimales) dans la cavité d'un moule chauffé, et ensuite on la presse (0.5 à 15 MPA.) sans ou avec chauffage (80 à 150 °C) du moule.

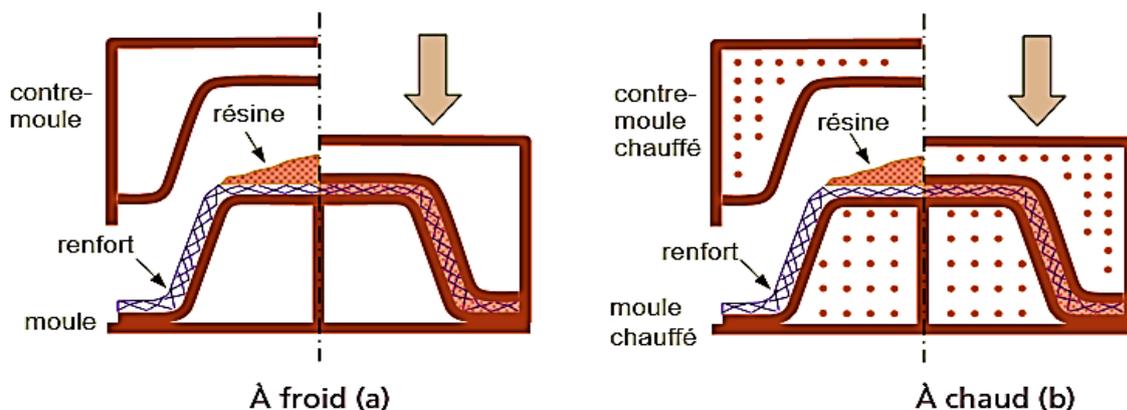


Figure I.20 : Principe du moulage par compression.

✓ Moulage par injection

Cette technique est adaptée à la production de pièces en très grandes séries. C'est la méthode la plus répandue des méthodes de mise en œuvre des thermoplastiques armés. Cette technique est réalisée sur les presses utilisées pour l'injection des résines thermoplastiques. La matrice est fluidifiée par chauffage et injectée sous pression élevée dans un moule chauffé, où a lieu la polymérisation.

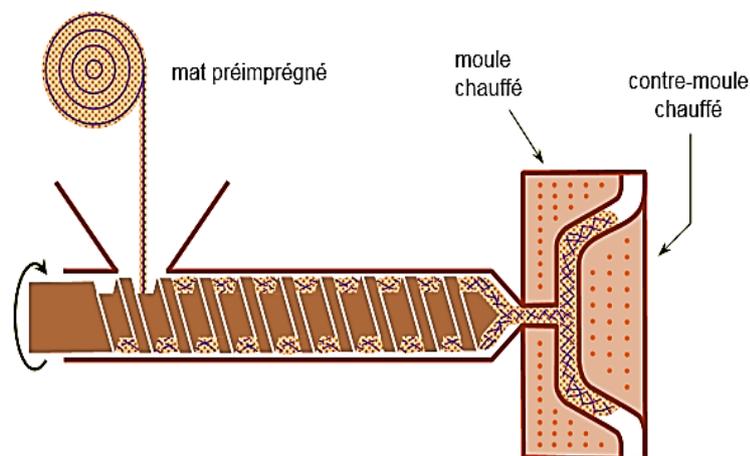


Figure I.21 : Moulage par injection.

7. Domaines d'application des composites a matrices thermodurcissables

Les matériaux composites sont considérés comme des matériaux d'avenir avec un potentiel d'innovation avancé, mais leur production mondiale reste bien inférieure à celle des aciers (environ trois fois plus faible) par exemple. Le marché mondial des composites, avec un chiffre d'affaire est également très inférieur relativement à celui des matériaux métalliques. La croissance mondiale du secteur des composites est de 5,7 % par an en moyenne.

Néanmoins, le secteur des matériaux composites annonce une croissance continue. Grâce à ce procédé d'assemblage associant une fibre à une matrice, les industriels ont l'opportunité de développer des matériaux au design nouveau, plus léger, plus résistant et renfermant de très hautes performances.

Les matériaux composites se substituent de plus en plus aux métaux traditionnels dans la plupart des applications industrielles. Sont utilisés dans de nombreuses applications et nous inondent de plus en plus. Electricité et électronique, Bâtiment et travaux publics, Transports routiers, ferroviaires, maritimes, aériens et spatiaux (notamment militaire), Santé (instrumentation médicale), Sports et loisirs (skis, raquette de tennis, planche à voile, surf, club de golf,...) Construction navale....Ainsi, on note que les matériaux composites sont

surtout utilisés pour des applications où une haute performance est recherchée et où le prix n'est pas le facteur primordial. Figure I.22 [46].

Les thermodurcissables (TD) sont des polymères qui ont la grandeur d'un nœud tridimensionnel et qui ne peuvent être mis en dimension qu'une singulière fois intégralement, ils sont infusible et non recyclable, leur transformation est irréversible [13]. Leur polymérisation se fait par l'ajout d'un durcisseur, ce qui entraîne une réticulation des chaînes.

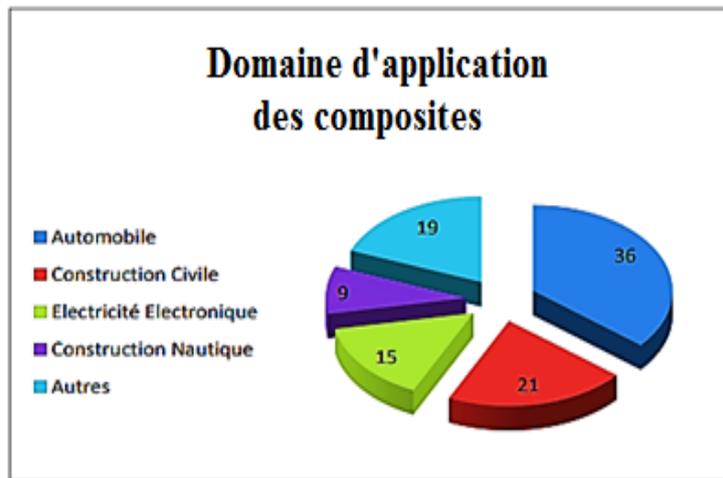


Figure I.22 : Utilisation potentielle des matériaux composites

Références bibliographiques

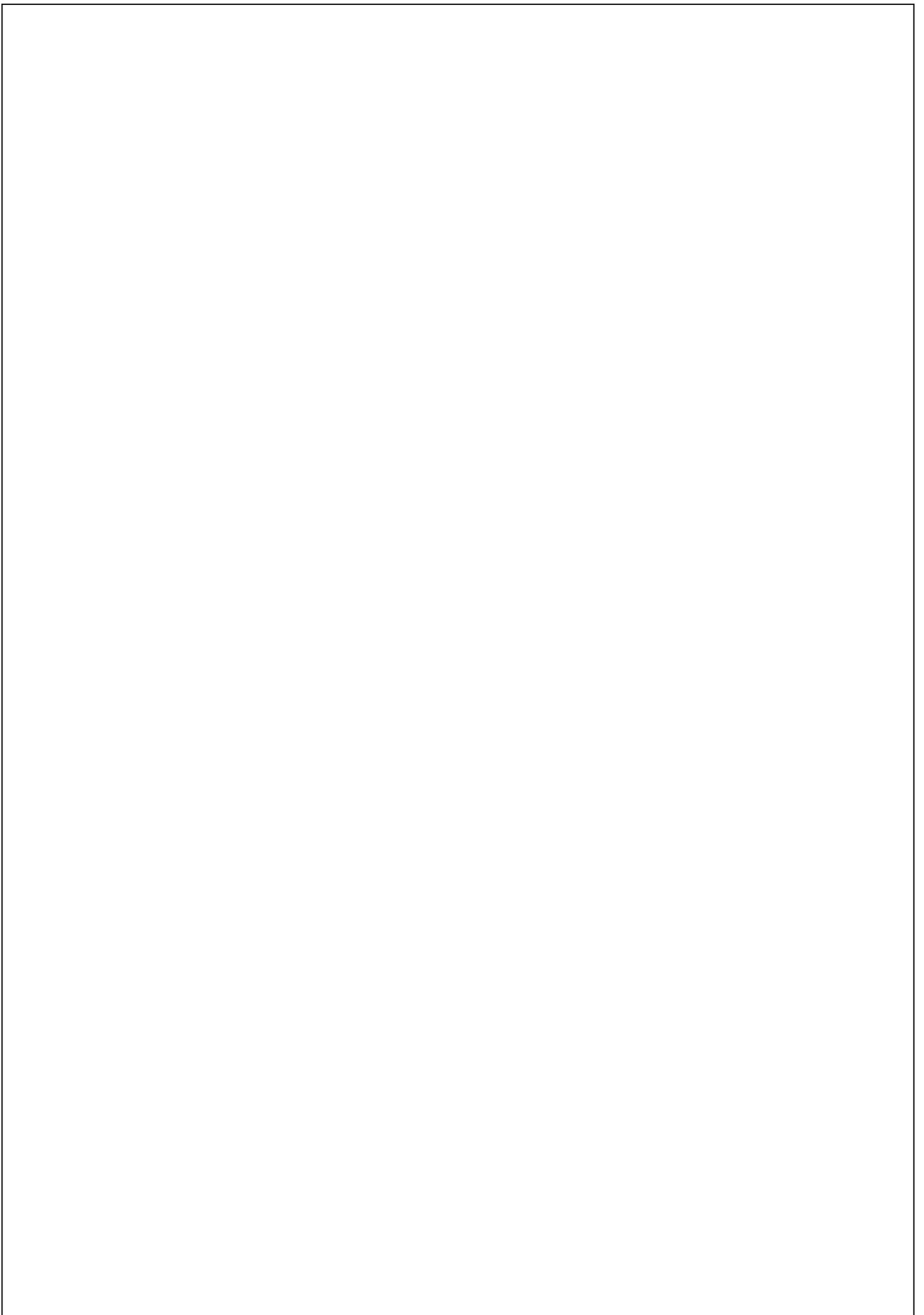
- [1]: Mercier J P, Zambelli G et Kurz W ; « Introduction à la science des matériaux » ; 3emeédition 2002.
- [2]: BERTHELOT, Jean-Marie. Matériaux composites. Comportement mécanique et analyse des structures, vol. 4. 1999.
- [3]: Marzano, M., & Celle, P. Les matériaux composites. Rapport technique, Association Nationale pour la Formation Automobile, (2014).
- [4]: S. Bouzouita, Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel, Thèse de Doctorat, l'École Centrale de Lyon, 2011.
- [5]: Prombut. P, «caractérisation de la propagation de délaminage des stratifiés composites multidirectionnels», thèse Doctorat, Toulouse, 2007.
- [6]: Laurent Gornet. Généralités sur les matériaux composites. Engineering school. France. cel- 00470296v2, 2008.
- [7]: R. Boubeker, "Etude Expérimentale et Numérique du Comportement des Plaques Trouées en Matériaux Composites," Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [8]: BOUZIT. F, «élaboration et caractérisation mécanique, en statique et en fatigue, des panneaux sandwichs à base de renforts naturels», thèse Magister, BOUMERDES 2015
- [9]: Ardelean, L., Bortun, C. M., Podariu, A. C., & Rusu, L. C. (2015). Thermoplastic resins used in dentistry. Thermoplastic Elastomers. Synthesis and Applications. Rjeka: InTech, 145-167.
- [10]: Daniel Gay, Matériaux Composites 4ème Edition, Hermès 2009.
- [11]: J. P. Bailon, J. M. Dorlot, Des matériaux, troisième édition, Presses internationales Polytechniques, école Polytechnique de Montréal, 2005.
- [12]: L. Berreur, B. de Maillard, S. Nosperger, L'industrie française des matériaux composites, Rapport, Nodal Consultants, 2002.
- [13]: O.G. Piringer, A.L. Baner, Plastic Packaging, Interactions with Food and Pharmaceuticals, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [14]: JANNEL, Jean-Claude, « Polyesters insaturés UP ». Dans : « Plastiques et composites », [en ligne], Editions T.I. [Paris, France] 10 oct. 2004.
- [15]: N. Belloul. Procédé de fabrication de structures en composite verre. Mémoire de Magister, Boumerdess. Algérie .2007.

- [16]: J. P. Mercier, E. Maréchal, Chimie des polymères : Synthèse, réaction, dégradation, 1^{er} Edition. Suisse : Presses Polytechniques, 1993.
- [17]: A. Lamy. Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs : Application aux composites SMC et BMC. Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées Lyon, France, 2012.
- [18]: P. Deligny, N. Tuck, Resins for surface coatings, Alkyds & Polyesters. V2. 2^{ème} Edition. London UK : PKT Oldring, 2001.
- [19]: N. Hamam, Polycondensation de dioxolane-1,3 avec les anhydrides maléique et phtalique catalysée par la maghnite-H⁺. Mémoire de Magister, Université d'Oran, Algérie, 2012.
- [20]: P. Weiss, La chimie des polymères, Support de cours, Université Médicale Virtuelle Francophone, 2010.
- [21]: J. Adami, Etude rhéocinétique et diélectrique de systèmes réactifs à base de polyester insaturé (résines UP). Application au suivi en temps réel du processus de polymérisation dans le procédé RTM, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, 2004.
- [22]: M. Fontanille, Y. Gnanou, Structure moléculaire et morphologie des polymères, Technique de l'ingénieur, A3042 : 1-27. 1994.
- [23]: C. Holuigue, Optimisation de synthèses de polyesters insaturés de polydispersité contrôlée. Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, France, 1990.
- [24]: A. S. Davidovic, Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles -Application à l'emballage alimentaire, Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 2006.
- [25]: S. Davidovic, Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles -Application à l'emballage alimentaire, Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 2006.
- [26]: Camille. M, «Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un éco-matériau de construction à base d'agro-ressources», thèse Doctorat TOULOUSE, 2010.
- [27]: Amour, Camilla par La Biotyfull Team Fibres naturelles végétales 2022.
- [28]: K. Charlet, C. Morvan, J. Bréard, J. Jernot, and M. Gomina, "Etude morphologique d'un composite naturel. La fibre de lin," Revue des Composites et des Matériaux Avancés, Vol .6 p .11 .2006 .

- [29]: M. Nardin, "Interfaces fibre-matrice dans les matériaux composites. Application aux fibres végétales," *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, vol. 16, p. 49, 2006.
- [30]: TALEL, B. Utilisation d'une méthode optique sans contact pour décrire le comportement mécanique de composites bois/plastique 'WPC'. Mémoire de doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2011
- [31]: Michaud .F, Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : Aptitude du post formage thèse Phd, univ LAVAL +bordeaux I, France. 2003.
- [32]: C. Ververis, K. Georghiou, N. Christodoulakis, P. Santas, and R. Santas, "Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production," *Industrial crops and products*, vol. 19, pp. 245-254, 2004.
- [33]: E. Alarcón-Gutiérrez, "Influence de facteurs abiotiques sur la régulation des paramètres microbiens impliqués dans la dégradation de la matière organique d'une litière forestière méditerranéenne," Thèse de doctorat, Aix-Marseille 3, 2007
- [34]: MEZIANE, S. 2013, Modélisation de la cinétique du séchage du grignon d'olive. *Revue des Energies Renouvelables*, 2013.
- [35]: Nefzaoui A. Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier. In : Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. Étude FAO production et santé animales 43, Rome 1984.
- [36]: Trigui Ahmed, PNUD-Tunisie/ANME Etude en vue de l'élaboration d'un plan d'action pour l'utilisation énergétique des sous-produits de l'oléiculture tunisienne, Projet 00058135, 33/2008.
- [37]: R. Ntenga, "Modélisation multi-échelle et caractérisation de l'anisotropie élastique de fibres végétales pour le renforcement de matériaux composites," Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II ; Université de Yaoundé, 2007.
- [38]: Yacoub, Y. Valorisation des sous-produits. *L'investisseur agricole* 19, 17-18, 1997.
- [39]: Kademi A., Ismaili-Alaoui M., Houde A. Des arômes synthétiques...au naturel. Centre de Recherche et de Développement sur les aliments Saint Hyacinthe, Québec. 2003.
- [40]: Hammad M., Badarneh D., Tahboub K. Evaluating variable organic waste to produce methane. *Energy Conversion and Management* 40, 1463-1475. 1999.

- [41]: Aurelie Malho Rodrigues, Préparation de dispersions aqueuses d'ensimage thermoplastique à l'usage aéronautique et spatiale, thèse, l'Université de Toulouse 2015.
- [42]: Bouhank Salim, élaboration des matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne : formulation et caractérisation, université Faret abbés Sétif 1- de Sétif ,2017.
- [43]: Margaux guillo-chicha, l'utilisation des silanes en industrie restauratrice, faculté d'odontologie Aix Marseille université, 2019.
- [44]: J.M Berthelot, matériaux composites 5ème édition, comportement mécanique et analyses des structures (coque de voilier en matériaux composites sandwich répartitions des contraintes lors du haubanage du mat) 2001.
- [45]: Ihemouchene. Chadia, effet du traitement de surface sur les propriétés physicomécaniques et thermiques des composites polyéthylène haute densité / farine de grignon d'olive, thèse UNIVERSITE A. MIRA BEJAIA, 2009.
- [46]: E-net Business, JEC World Composites ISOMATEX (DOMAINES D'APPLICATION) Camille Hubert Belgique ,2022.

Chapitre II : Généralités sur le vieillessement



Chapitre II : Généralités sur le vieillissement

1. Introduction

La dégradation des propriétés mécaniques d'un matériau composite est due à toutes sortes de sollicitations extérieures qu'il peut subir tout au long de son cycle de vie. Les agressions climatiques et biologiques causent le vieillissement du matériau jusqu'à le rendre (à la fin de sa durée de vie) impossible à utiliser [1]. Il est difficile de prévoir les propriétés mécaniques que présenteront les composites utilisant les fibres naturelles, car leur variabilité importante, leur faible adhésion avec les matrices organiques thermoplastique et leur morphologie qui, elle aussi, est variable, complique la modélisation. Pour étudier les mécanismes de dégradation et de biodégradation, il est impératif de mettre au point une étude expérimentale du vieillissement [2].

2. Définition de vieillissement

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication jusqu'à son utilisation. Il conduit à des modifications non souhaitées ; physiques et /ou chimiques de sa structure et de ses propriétés [3].

Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie. Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu). Les différents types de vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : naturelle et accéléré.

3. Types de vieillissements des composites

On distingue deux types de vieillissement selon le type d'altération subi :

- ✓ Vieillissement naturel
- ✓ Vieillissement accéléré

3.1 .Vieillissement naturel

La majorité des polymères exposés à l'extérieur sont susceptibles à la dégradation sous l'influence de la température, du rayonnement solaire, de l'humidité, de la pluie, de l'oxygène

de l'air et des polluants atmosphériques. Les conséquences d'une telle dégradation sont la diminution des propriétés mécaniques, la décoloration, la fragilisation et l'érosion de la surface du matériau.

3.2 .Vieillessement accéléré

Dans des conditions d'utilisation, le vieillissement risque de durer plusieurs années. Donc, on fait appel aux méthodes de laboratoire c.à.d. au vieillissement accéléré. Ces méthodes font intervenir une simulation aussi fidèle que possible de l'environnement des objets en utilisation normale, mais les paramètres sont fixés à un niveau tel que le vieillissement se trouve accéléré. Les expériences de ce type peuvent servir :

- ✓ A une étude de mécanisme réactionnel
- ✓ A une comparaison de matériaux
- ✓ A une prévision des durées de vie

4 .Mécanismes de Vieillessement

Il faut rappeler que les phénomènes de dégradations peuvent être d'origine chimique, physique. Ces phénomènes peuvent se produire chacun tout seul ou combiné.

4.1. Vieillessement Physique

Les essais de vieillissement physique ont pour particularité de provoquer des changements des propriétés structurales et surfaciques du composite mais pas de modifications chimiques. Les techniques les plus répandues sont : On distingue deux types de vieillissement physique : sans et avec transfert de masse [4].

4.1.1. Avec transfert de masse

Ce vieillissement résulte de la perte d'adjuvants (par évaporation, exsudation, biodégradation ou encore migration) ou de la pénétration de solvants. Une perte d'adjuvants entraîne la modification des propriétés physique du matériau. Les plastifiants provoquent une diminution de l'allongement à la rupture, une augmentation de la température de transition vitreuse et de module de Young ainsi que l'apparition d'un seuil d'écoulement. Les stabilisants conduisent à la diminution de la stabilité chimique.

4.1.2. Sans transfert de masse

Dit vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie, c'est un phénomène lié à l'instabilité propre des matériaux amorphe en dessous de leur température de transition vitreuse T_g . C'est un phénomène réversible (retour à l'équilibre au-dessus de la température

de transition vitreuse) qui dépend de la mobilité des chaînes et est en relation avec le volume libre. Ce vieillissement est d'autant plus important que la température a été abaissée rapidement sous T_g sans pour autant être suffisamment basse pour empêcher les mouvements des chaînes.

Un vieillissement par relaxation de volume conduit à un état d'équilibre plus stable, avec une densification du réseau et donc une augmentation de la masse volumique, du module vitreux et une diminution de la résistance mécanique. Ce type de vieillissement est évité en abaissant rapidement la température après cuisson (Trempe) pour descendre bien en dessous de T_g et figer la relaxation des chaînes macromoléculaires.

Les deux principales conséquences vieillissement physique sont le gonflement ainsi que la plastification du polymère.

a. Gonflement

De nombreuses études font référence au gonflement et au retrait du polymère sous l'effet de l'eau. Dans le cas des polymères purs, le gonflement se traduit par le changement volumétrique des échantillons dû à l'absorption d'humidité. La polarité des molécules d'eau permet de former des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles présents sur la chaîne moléculaire du polymère. Les liaisons hydrogène interchaines (entre deux groupements hydroxyles du polymère) sont alors rompues. Une molécule d'eau s'insère entre deux chaînes et augmente ainsi la distance entre les chaînes Figure II.1. Cette eau est dite « liée » et entraîne donc un gonflement du matériau.

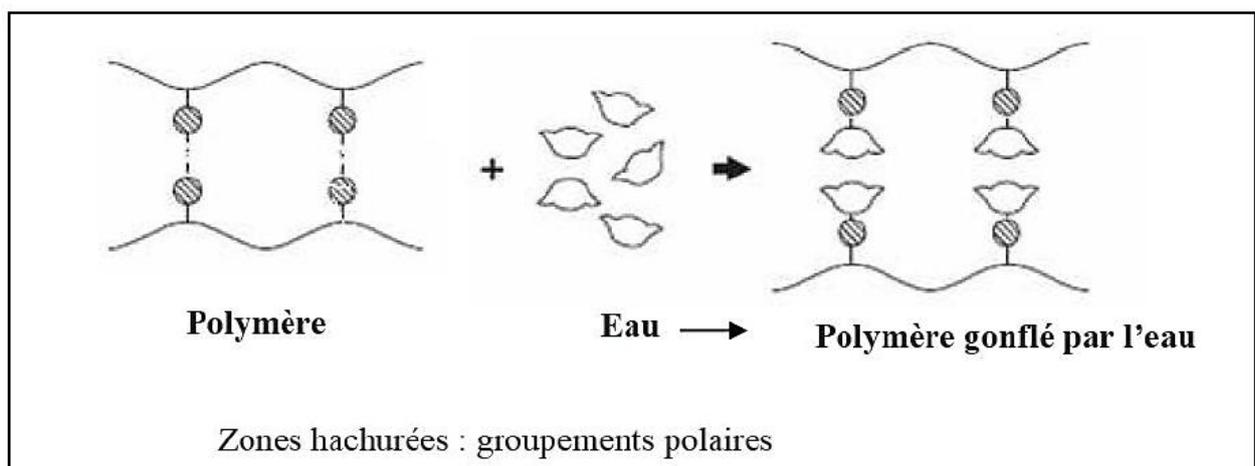


Figure II.1 : Description du procédé de gonflement.

b. Plastification

Les molécules d'eau peuvent s'insérer dans le réseau tridimensionnel en brisant les liaisons secondaires, type van der Waals ou liaisons hydrogène, entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines. La rupture des liaisons entre les chaînes, qui assuraient en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre une augmentation de mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. On parle dans ce cas de plastification voir figure II.1. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polymère. Les propriétés en traction ou cisaillement sont les plus étudiées (module d'Young et de cisaillement), ainsi qu'une diminution de la température de transition vitreuse T_g .

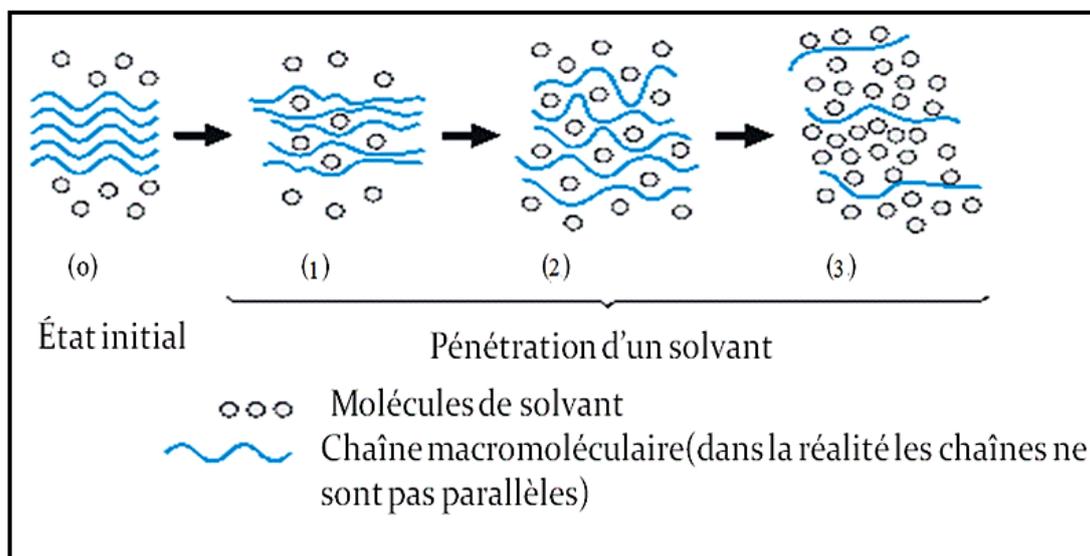


Figure II.2 : Diffusion d'un solvant dans un polymère

4.2. Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique correspond à tout mode de vieillissement impliquant des modifications de la structure chimique du matériau.

4.2.1. Vieillessement photochimique

C'est l'absorption de photons (dans le domaine des UV entre 300 et 400 nm) par le matériau, ce qui va le porter à un état excité et lui conférer une réactivité qu'il n'avait pas à l'état fondamental. Cette réactivité conduit à des coupures de chaînes, ce qui induit une diminution des propriétés mécaniques du composite [5].

4.2.2. Vieillissement thermochimique

Correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse.

4.2.3. Vieillissement hydrolytique

Le contact entre un polymère hydrophile et les molécules d'eau entraîne l'absorption de l'eau par les surfaces puis dans le volume du matériau selon les lois de diffusion [4]. Les molécules d'eau pénètrent par capillarité entre les chaînes polymériques, en forment des liaisons Hydrogènes avec les groupements hydroxyles du polymère. Le mécanisme s'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau [4].

4.2.4. Vieillissement thermo-oxydatif

L'accélération par voie thermique en présence d'oxygène connue sous le nom de la thermo- oxydation est la plus utilisée. Ce type de vieillissement se produit à des températures modérément élevées et en présence d'oxygène. Les processus d'oxydation sont des processus radicalaires en chaînes [6]. La thermo-oxydation est régie par le mécanisme général d'auto- oxydation de **Bolland et Gee** [7] selon les étapes **d'initiation, propagation, et terminaison** telles que décrites dans le Tableau II.1.

✓ L'étape (1) représente **l'amorçage (initiation)** par réaction directe du substrat et de l'oxygène ou l'action de la chaleur. Cette réaction est très fortement endothermique et très lente à de basses températures. Le processus peut être accéléré par la présence d'amorceurs spécifiques (peroxydes, composés azoïques) présents comme impuretés ou introduits volontairement [8]. Néanmoins, un autre aspect doit être pris en considération : la vitesse de la réaction dépend de la concentration en oxygène et de sa vitesse de diffusion. Si la concentration en oxygène à l'extérieur est faible, la réaction est suffisamment lente pour que la dépolymérisation, le transfert et le pontage deviennent plus probables [8, 9]. La vitesse de la réaction (équation 4 du Tableau I-2) qui gouverne le processus est à la fois fonction de la force de liaison polymère-hydrogène et de la stabilité du radical P° formé. La

formation des hydro peroxydes est le plus souvent intramoléculaire [9].

✓ L'étape (3) ou l'étape de **propagation** représente la décomposition des hydro peroxydes et ramification des chaînes. Les réactions (5a), (5b) et (6) traduisent la décomposition des groupes hydro peroxydes. Ces réactions de hautes énergies d'activation (surtout 5a) se produisent à des températures élevées. La décomposition des hydro peroxydes peut-être unimoléculaire ou bimoléculaires (Réaction I-1) [8]. La décomposition des hydro peroxydes peut efficacement être catalysée par la présence d'ions métalliques présents dans le polymère oxydé. Ce type de réaction mène donc à des ruptures de chaînes et en conséquence à une décroissance de la masse molaire moyenne du polymère. Les radicaux RO et OH peuvent à leur tour réagir avec le Polymère (réaction I-1 et I-2). Ces réactions créent des branchements en produisant des radicaux libres latéraux qui peuvent, soit amorcer la polymérisation de monomère libre, soit réagir avec d'autres macro radicaux.

✓ Enfin, pour l'étape (4) ou la **Terminaison**, si la pression en oxygène est suffisante, les terminaisons se font surtout par rencontre RO° et RO° , car la réaction de R^\cdot avec O_2 est très rapide. Si la pression en oxygène est faible, les terminaisons par rencontre de radicaux R° deviennent importantes. Les mécanismes de terminaisons de la dégradation oxydante sont encore très mal connus [9].

Tableau.I.1 : Mécanisme général de l'oxydation thermique des polymères [10] .

Etape d'initiation ou d'amorçage	$\text{PH} \longrightarrow \text{P}^\circ + \text{H}^\circ \quad (1)$
	$\text{PH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{P}^\circ + \text{HO}_2^\circ (2)$
Etape de propagation	$\text{P}^\circ + \text{O}_2 \longrightarrow \text{PO}_2^\circ \quad (3)$
	$\text{PO}_2^\circ + \text{PH} \longrightarrow \text{POOH} + \text{P}^\circ \quad (4)$
	$\text{POOH} \longrightarrow \text{PO}^\circ + \text{OH}^\circ (5a)$
	$\text{POOH} \longrightarrow \text{PO}^\circ + \text{P}^\circ + \text{H}_2\text{O} \quad (5b)$
	$2 \text{POOH} \longrightarrow \text{PO}^\circ + \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (6)$
	$\text{PO}^\circ + \text{PH} \longrightarrow \text{POH} + \text{P}^\circ \quad (7)$
	$\text{OH} + \text{PH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{P}^\circ \quad (8)$
Etape de terminaison	$\text{PO}_2 + \text{PO}_2 \longrightarrow \text{PO} + \text{PO} + \text{O}_2 (9)$
	$\text{PO}_2 + \text{PO}_2 \longrightarrow \text{POOP} + \text{O}_2 \quad (10)$
	$\text{PO}_2 + \text{PO}_2 \longrightarrow \text{produits inertes} + \text{O}_2 \quad (11)$
	$\text{P}^\circ + \text{PO}_2^\circ \longrightarrow \text{POOP} \quad (12)$
	$\text{P}^\circ + \text{P}^\circ \longrightarrow \text{P-P} \quad (13)$

5. Etat d'Art sur les composites

Vincent Verney (2011) [11] : est étudié en présence d'air et sous l'action de divers stimulants, les réactions d'oxydation au sein de la matière qui provoquent le vieillissement des matériaux organiques. Au tout début de l'oxydation, les modifications chimiques qui accompagnent ce processus sont peu importantes, mais elles peuvent déjà avoir des répercussions fortes sur les propriétés physiques. D'une manière générale, les chaînes macromoléculaires vont être sujettes soit à des coupures de chaînes, soit à des recombinaisons, mais plus généralement les deux processus coexistent de façon concomitante ou chronologique. S'il peut être assez facile de mettre en évidence les coupures de chaînes par un indicateur chimique comme la mesure de l'apparition d'un groupe carbonyle (par spectroscopie infrarouge), la recombinaison des chaînes qui peut aller jusqu'à la réticulation l'est beaucoup moins car le seul indicateur chimique sera une liaison carbone-carbone. Rajoutons à cela que les techniques d'analyse chimique ont une plage de sensibilité de l'ordre

du % alors que l'on doit mesurer des changements de l'ordre du ‰. L'utilisation de la rhéologie et en particulier de mesures viscoélastiques à l'état fondu est alors d'un intérêt scientifique majeur pour mettre en évidence et quantifier l'oxydation et ses conséquences en termes d'évolution moléculaire.

M. Boudrahem, et al (2014) [12] : Se sont intéressés dans cette étude à effets du vieillissement naturel et accéléré sur les changements dans la structure et les propriétés d'un polyéthylène de haute densité (PEHD 100) utilisé au transport des gaz à pression élevée par l'intermédiaire d'une approche pluridisciplinaire constituée d'analyses thermique et chimique. L'évolution de la photo dégradation caractérisant un vieillissement photochimique prend en considération le facteur temps d'exposition. En comparant l'évolution de la dégradation du PEHD par vieillissement naturel et accéléré, Ils ont constaté que les mêmes bandes d'absorptions apparaissent sur le spectre IR dans les deux cas, néanmoins des différences quantitatives apparaissent au niveau de l'intensité des bandes d'absorption. Ainsi l'irradiation artificielle donne naissance à un phénomène de réticulation, taux de cristallinité plus important par rapports au vieillissement naturel ; Ces effets agissent sur les paramètres intervenants dans les propriétés physiques et mécaniques du PEHD100.

Jacques Lacoste et al (2015) [13] : ont étudié les matériaux polymères associés ou non à des renforts (cas des matériaux composites à matrice organique) possèdent souvent une résistance limitée au vieillissement qu'il convient de bien identifier si l'on veut garantir leurs propriétés d'usage sur le long terme.

Cet article, qui souligne l'activité des chimistes auvergnats dans ce domaine (sur le plan fondamental et appliqué), décrit les principaux aspects du vieillissement : l'influence des contraintes environnementales (UV, chaleur, oxygène...) ; les mécanismes chimiques de la dégradation ; la problématique de la simulation et de l'accélération des phénomènes en laboratoire ; et enfin l'approche permettant soit de prolonger la durée de vie du matériau, soit de la programmer pour faire face au cas particulier de la dispersion accidentelle ou à faible flux des matériaux polymères d'origine fossile ou non intrinsèquement biodégradables dans l'environnement.

S. Alix et al (2011) [14] : ont étudié l'effet des traitements des fibres de lin au silane et au styrène pour améliorer leur adhérence aux résines de polyester et améliorer leur résistance à l'humidité. Leurs résultats ont montré que le traitement des fibres de lin avec du silane et du styrène améliorerait la résistance à l'eau. Une augmentation de l'effet imperméabilisant a été observée dans les composites à base de fibres traitées par rapport aux composites à base de

fibres non traitées. Dans le cas du traitement au silane, une bonne adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice a été obtenue grâce à la réaction de réticulation et aux liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les liaisons hydroxyles des fibres traitées au silane. Le traitement au silane a amélioré les propriétés mécaniques des composites, tandis que le traitement au styrène a eu un effet négatif.

Rokbi Mansour, et al (2018) [15] : ont étudié le comportement à la rupture de composites renforcés par deux couches d'Alfa. Un traitement alcalin à 1, 5 et 10% pendant une durée de 24 heures avec une solution de NaOH a été réalisé pour améliorer les propriétés mécaniques des fibres Alfa. Les changements morphologiques et structurels qui se sont produits dans la fibre après le traitement ; et les effets de ce traitement sur les propriétés mécaniques des composites ont été discutés et étayés par la microscopie électronique à balayage. De nombreux aspects des études rapportées dans cet article sont originaux, tels que le taux de libération d'énergie de déformation et l'évaluation du facteur d'intensité des composites Alfa.

Arthur Chabros, et al (2019) [16] : ont étudié les propriétés des résines de polyester insaturé et des composites de cellulose microcristalline (MCC). L'influence de la modification du MCC sur les propriétés mécaniques, thermomécaniques et thermiques des matériaux obtenus a été discutée. Afin de réduire le caractère hydrophile de la surface du MCC, celle-ci a été soumise à une estérification avec l'anhydride méthacrylique. Cela a entraîné le blocage des groupes hydroxyle et, en outre, l'introduction de liaisons insaturées dans sa structure, qui pourraient participer à la copolymérisation avec la résine de durcissement. Des composites de quantités variables de cellulose comme charge ont été obtenus à partir de MCC modifié et non modifié. La modification du MCC a permis d'obtenir des composites caractérisés par une plus grande résistance à la flexion et une déformation à la rupture par rapport aux composites analogues basés sur le MCC non modifié.

Asma Gharbi et al (2021) [17] : ont étudié les propriétés thermiques, mécaniques et physiques des composites polyesters insaturé/poudre de grignons d'olive (UP/FGO) ont été étudiées. L'adhésion fibre/matrice a été induite par modification de la surface de la fibre par traitement avec du γ -mercaptopropyltriméthoxy-silane (MRPS). Ils ont constaté que la modification du MRPS offrait une bonne compatibilité fibre/matrice. Après que les composites ont été trempés dans l'eau pendant environ 1 mois, le taux d'absorption a augmenté avec l'augmentation de la teneur en FGO non traité, et le taux d'absorption a diminué de 5 % à 9 % après le traitement, de sorte que l'hydrophilie a diminué. L'analyse a confirmé l'attachement chimique du MRPS à l'interface UP/FGO via la condensation des

groupes Si-O et des groupes hydroxyle du FGO, ce qui a réduit l'hydrophilie des composites UP/FGO traités par rapport au composites UP/FGO non traité.

Ils ont constaté une légère amélioration de 10 % du module de flexion des composites traités au MRPS grâce à la liaison interfaciale fibre/matrice. Les résultats d'impact Charpy montrent que la résistance aux chocs est significativement réduite après l'ajout de FGO traité. Ces résultats démontrent que le MRPS est un bon agent de couplage, qui peut réduire l'absorption d'eau et améliorer la résistance à la flexion sans amélioration significative des propriétés mécaniques de type choc Charpy après traitement.

Références bibliographiques

- [1]: Bruno FAYOLLE, Jacques VERDU. « Vieillissement physique des matériaux Polymères »,2005.
- [2]: Mohamed Ali Lahmar. « Caractérisation d'un composite boispolymère pour utilisation en plaques de bardage par l'extérieur ». Génie mécanique [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2016.
- [3]: Verdu, J. (2002b). "Différents types de vieillissement chimique des plastiques." techniques de l'ingénieur AM3152.
- [4]: SEMOUNE Mohamed Lamine, 2015. Etude du vieillissement des déchets de fibre de jute. Thèse d'ingénieur, Ecole nationale Polytechnique d'Alger.
- [5]: Lata Soccalingame. « Étude des scénarios de fin de vie des biocomposites : vieillissement et retransformation de biocomposites PP/farine de bois et PLA/fibres de lin » Matériaux. Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, 2014.
- [6]: Boucher. V, Thèse, « Etude du vieillissement de matériaux hautes températures pour machines tournantes et définition de méthodes d'essais accélérées », Université de Grenoble, 2010.
- [7]: Bolland. J.L, Gee, Trans, Faraday, Soc, « Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation», Transaction of the Faraday society : 42, 236-244, 1946.
- [8]: Combette, Patrick, Ernoult, Isabelle, « Physique des polymères. Tome 2 : Propriétés mécaniques », Hermann éditeur, canada, pp62-67, 2005.
- [9]: Cinausero. N, Thèse, « Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS », université Montpellier II sciences et techniques du languedoc, pp5-20, 2009.
- [10]: Adami. J, Thèse, « Etude rhéocinétique et diélectrique de systèmes réactifs à base de polyester insaturé (résines UP). Application au suivi en temps réel du processus de polymérisation dans le procédé RTM », Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, 2004.
- [11]: Vincent Verney Rhéologie, oxydation et vieillissement des polymères, Clermont Université, Université Blaise Pascal, CNRS - Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Aubière 2011.

- [12]: M. Boudrahem, A. Belbah, O. Kirati. Etude de Vieillissement d'un Polyéthylène de haute Densité (PEHD 100) Utilisé dans les Conduites à Gaz Sous Pressions Laboratoire de Mécanique Appliquée des Nouveaux Matériaux, Université de Guelma. 2014.
- [13]: Jacques Lacoste, Sandrine Therias. Vieillissement des matériaux polymères et des composites, École Nationale Supérieure de Chimie et Université Blaise Pascal, 2015.
- [14]: S. Alix, L. Lebrun, C. Morvan, S. Marais « Study of water behaviour of chemically treated flax fibers-based composites: A way to approach the hydric interface » Composites Science and Technology 2011.
- [15]: Rokbi Mansour, Imad Abdellatif, Herbelot Christophe, Belouadah Zouhyer, Résistance à la rupture de Random Short Natural Fibres Polyester, Laboratoire de Mécanique de Lille, Cité Scientifique, Avenue Paul Langevin, Villeneuve d'Ascq Cedex, France 2018.
- [16]: Arthur Chabros, Barbara Gawdzik, Beata Podkoscielna, Marta Goliszek, Przemysław Paczkowski (Composites de résines de polyester insaturé avec Cellulose microcristalline et ses dérivés) Département de chimie des polymères, Institut des sciences chimiques, Faculté de chimie, Université Maria Curie-Skłodowska de Lublin 2019.
- [17]: Asma Gharbi, Ramzi BelHassen, Sami Boufi, Composite materials from unsaturated polyester resin and olive nuts residue: The effect of silane treatment, *jornale el sevier* 2014.

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, une description sommaire des matériaux utilisés, des différents protocoles expérimentaux suivis ainsi que les différentes techniques de caractérisation adoptées dans les parties étudiées, ont été présentées.

1. Matériaux utilisés

1.1 Polyesters insaturés

La résine polyester insaturée utilisée est une POLYLITE 442-100 à base d'acide ortho phtalique fabriquée et commercialisée par RECHOLD. C'est une résine à faible réactivité pré-accelérée destinée à toute application en moulage en contact, sous vide, par compression ou par transfert de résine. La résine est catalysée à l'aide d'une solution de peroxyde, nommée PMEC 50 (solution à 50 % par masse de peroxyde de méthyléthylcétone dans le diméthylphtalate titrant 9% à 9,2% d'oxygène actif).



Figure III.1 : résine à l'état liquide

Tableau. III.1 : Caractéristiques avant ajout de catalyseur.

Densité	1.10 g /cm ³
Teneur en styrène	39%
Viscosité à 28°C	380-480 cps
Indice d'acide	22.5 mg KOH /g
Couleur (max)	80 Hazan
Point d'éclaire	32°C
Temps de gel	(0.1 de Co et 1% de PMEC) 18.5 à 21.25 min

Tableau. III.2 : Caractéristiques après ajout de catalyseur.

Dureté Barcol	40
Résistance à la flexion	105 MPa
Module d'élasticité en flexion	4200 MPa
Température de dureté (HDT)	62°C

1.2 Farine du grignon d'olive

Le grignon d'olive brut a été récupéré au niveau d'une huilerie dans la région de Thala hamza (Bejaia), pour faciliter son utilisation ce dernier a subi plusieurs prés traitements :

- Lavage avec de l'eau froide ensuite avec de l'eau chaude Pour débarrasser les grignons de toutes impuretés (feuilles, brindilles, terre, poussières, pierres et d'autres matières solides, atténuer sa teneur en matière grasse ...).
- Séchage (à l'air atmosphérique pendant une semaine puis dans une étuve à 105°C pendant 24h afin d'évaporer l'eau).
- Broyage puis tamisage.



Figure III.2 : Farine de grignon d'olive après tamisage.

1.3 Modification chimique de la FGO avec le vinyl-triacétoxy-silane

La Modification chimique de la FGO avec le vinyl-triacétoxy-silane a été effectuée selon le protocole expérimental suivant :

Introduire 100 g de la farine du grignon d'olive dans un mélange [méthanol / eau (90 / 10)], avec une agitation continue à l'aide d'un barreau magnétique et cela pendant 12 heures et à température ambiante, filtrer et sécher à 80°C pendant 12 heures (une fibre sèche). Dissoudre le vinyl-triacétoxy-silane à 5 % dans le même mélange que précédemment), avec pH ajusté à 4 par l'ajout de quelques gouttes d'acide acétique, sous agitation continuée pendant 10 mn et à température de 25°C. Les fibres séchées auparavant sont immergées dans

la solution préparée, sous une agitation pendant 12 heures et ambiante toujours, puis filtrées et séchées à 80°C pendant 12 heures. On obtient une farine du grignon d'olive sèche et traitée.

1.4 Durcisseur

Les catalyseurs sont des substances qui, sans subir de transformation visible, augmente la vitesse d'une réaction chimique (sans n'être modifié ni consommé et sans modifier la position finale de l'équilibre thermodynamique de cette réaction), Ils apportent une résistance chimique ou mécanique. Les durcisseurs interviennent comme agent de réticulation pour les résines liquides.



Figure III.3 : flacon contenant le durcisseur

Ce sont des peroxydes organiques (tel le peroxyde de benzoyle). Chaque peroxyde est caractérisé par une stabilité thermique qui lui est propre.

Tableau. III.3 : Caractéristiques du catalyseur PMEC 50.

Caractéristiques du catalyseur	
Densité à 20°C	≈ 1,14 g/cm ³
Oxygène actif	9,0 - 9,2 (% massique)
Température de stockage	25 °C max
Couleur	Claire
Stockage	6 mois

1.5 Cire de démoulage

Il est nécessaire d'utiliser un agent de démoulage pour que la résine ne reste pas collée ou soit détériorée. L'application se fait en plusieurs couches (de façon à être passe partout), suffisamment épaisse pour faciliter la manœuvre de la séparation.



Figure III.4 : cire de démoulage.

1.6. Éprouvettes

Les éprouvettes du composite élaborées par coulée, conçus selon les dimensions requises par les normes NF T 46-002 pour la traction (Figure III.5) et NF T 51-001 pour la flexion (Figure III.5, 6).

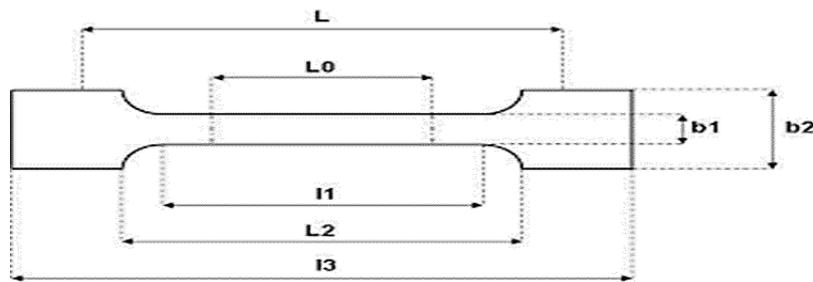


Figure III.5 : Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la traction.

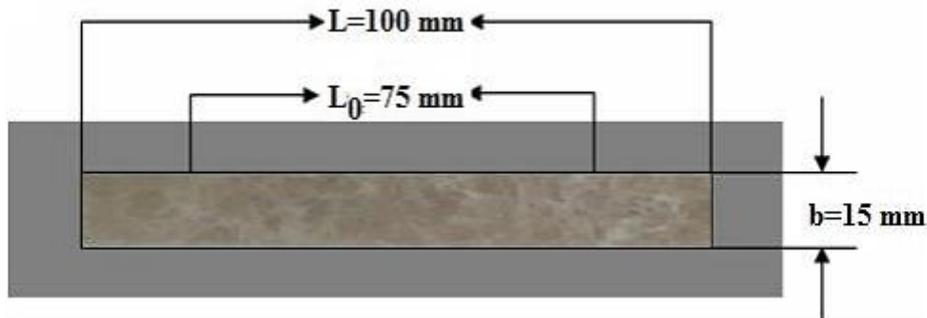


Figure III.6 : Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la flexion.

2. Elaboration du matériau composite UP/FGO

L'élaboration des éprouvettes et des films de différentes formulations UP/FGO est effectuée par coulée dans des moules en aluminium et en silicone conçus selon les dimensions requises par les normes NF T 46-002 pour la traction, NF T 51-001 pour la flexion les figures III.7.8. Alors que les films sont élaborés par compression entre deux plaques en verre. Ces

formulations contiennent l'UP et la farine de grignon d'olive traitée avec le vinyl-triacétoxy-silane. Après conditionnement à température ambiante pendant 24 heures.

Un post cuisson de 40°C pendant 16 heures, Cette température est assez élevée pour faire réticuler les éprouvettes sans faire bruler le renfort fibreux. Les éprouvettes sont mises enfin dans un dessiccateur pour éviter l'absorption d'humidité.

D'après l'étude de Perrot [1] qui a confirmé que l'utilisation d'un tel conditionnement permet d'obtenir un état de réticulation reproductible et représentatif de celui rencontré à l'échelle industriel. Le tableau ci-après représente les compositions massiques des différentes formulations des composites UP/FGO.

Tableau III.4 : Compositions massiques des différentes formulations UP/FGO.

F20T	UP (%)	FGOT (%)	PMCE (%)
1	50	10	1
2	50	10	1
3	10	2	0.2



Figure III .7 : moules normalisés utilisés pour fabriquer des éprouvettes pour les tests de traction et flexion.

3. Vieillissement thermique

Après conditionnement à température ambiante pendant 24 heures et réticulation à 40°C pendant 16 heures, les éprouvettes subissent par la suite un vieillissement à 180°C pendant 1h, 2h et 3h.



Figure III. 8 : Des éprouvettes de résine et films vieilli à 180 °C pendant 1h, 2h et 3h.

4. Techniques de caractérisation

Différents tests ont été faits, Pour mettre en évidence la modification chimique de la fibre de grignon d'olive et les performances des matériaux composites élaborés à savoir :

4.1 Spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier **est** une technique d'analyse moléculaire rapide permettant d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés. Cette technique repose sur l'illumination, l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges.

Les liaisons et fonctions chimiques présentes dans la structure des polymères vibrent en absorbant de l'énergie à une fréquence particulière, ainsi en repérant l'emplacement et l'intensité des bandes d'absorption des spectres obtenus lors d'analyse on peut connaître la nature et la concentration des différents groupements qui composent les chaînes polymère.

Cette technique est aussi efficace pour étudier les modifications structurales des polymères résultants des traitements chimiques, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines.

Les spectres infrarouges des différents échantillons, ont été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transforme de fourrier (IRTF) de modèle SHIMADZU FTIR-8400S avec une résolution de 4 cm^{-1} et dans la région 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

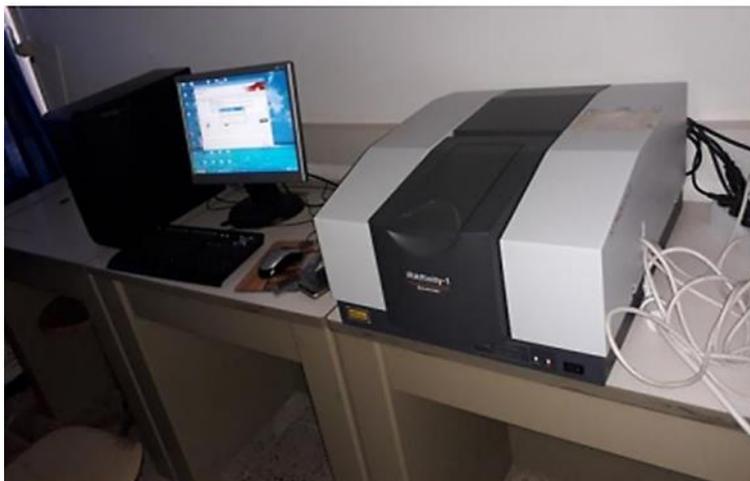


Figure III.9 : Le spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400S.

4.2. Caractérisations mécaniques

4.2.1. Test de traction

La caractérisation mécanique des composites est réalisée par le test de traction qui nous a permis de déterminer le comportement d'un matériau sous l'effet d'une contrainte qui est traduit par le module d'Young, l'allongement et la contrainte à la rupture. Ces essais permettent d'établir une relation entre les contraintes et les déformations.

Ces essais ont été réalisés au niveau de laboratoire Boumerdes sur une machine de traction de type « **Zwick/Roell Z050** » (Figure III.10), la cellule de charge (dynamomètre) est reliée à une chaîne d'acquisition qui permet l'enregistrement simultané du temps, du déplacement, de la charge et la déformation. Les informations sont stockées et traitées par ordinateurs à l'aide du logiciel Test Xpert V9.01. Les éprouvettes de traction sont testées avec une vitesse de 2 mm/min [2].



Figure III.10 : Procédés de test de traction.

4.2.2. Test de flexion

Les essais de flexion sont menés sur la machine Zwick/Roell Z010 (Figure III .11). La distance entre appuis choisie assure un élanement égal à 15 (longueur entre appuis/épaisseur de l'éprouvette) dans le cas de la résine seule et égal à 17 dans le cas du composite. Ils sont : Matériaux et techniques 45 réalisés dans les mêmes conditions (nombre d'éprouvettes, milieux d'immersions et vitesse de charge) que les essais de traction [2].



Figure III .11 : Procédés de test de flexion

4.3. Perte de masse

Pour éliminer la quantité d'eau retenue, il y a lieu de sécher des échantillons dans une étuve pendant 1h à 60°C, on les laisse refroidir et on les pèse (m_0) sur une balance analytique, les éprouvettes subissent par la suite un vieillissement à 180°C pendant 1h, 2h et 3h. On mesure à chaque fois la masse des échantillons, Le Tableau III.5 représente les compositions massiques des différentes formulations des composites UP/FGO. Avant et après vieillissement thermique.

Le calcul de perte de masse en pourcentage se fait par cette lois ci-dessous qu'on utilisera pour tracer le graphe (perte de masse en fonction de temps).

$$\Delta m(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

D'où : m_t : la masse totale.

m_0 : la masse initiale avant exposition à la chaleur.

Références bibliographiques

[1] : Hamadache. H, Mémoire magister, « étude du comportement d'un composite verre/polyester en milieux acide et base », Université M'hamedbougaré-boumerdes, 2012.

[2] : Perrot. Y, Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène. Thèse, Paris, pp 1-235, 2006.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussion

4.1 Observations visuelles

De simples observations visuelles ont permis de constater un changement de l'aspect extérieur des échantillons chauffés à 180°C. En effet ces échantillons, de couleur marron clair, connaissent un changement progressif de couleur jusqu'à devenir marron foncé.

Figures VI.1 Ce changement de couleur traduit certainement une dégradation d'origine thermique de la résine.



Figure IV.1 : Evolution de la couleur des éprouvettes de résine en fonction du traitement thermique.

4.2 Analyse Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Des films ont été analysés par infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres d'absorptions obtenus sont illustrés par les figures IV.2, IV.3, et IV.4.

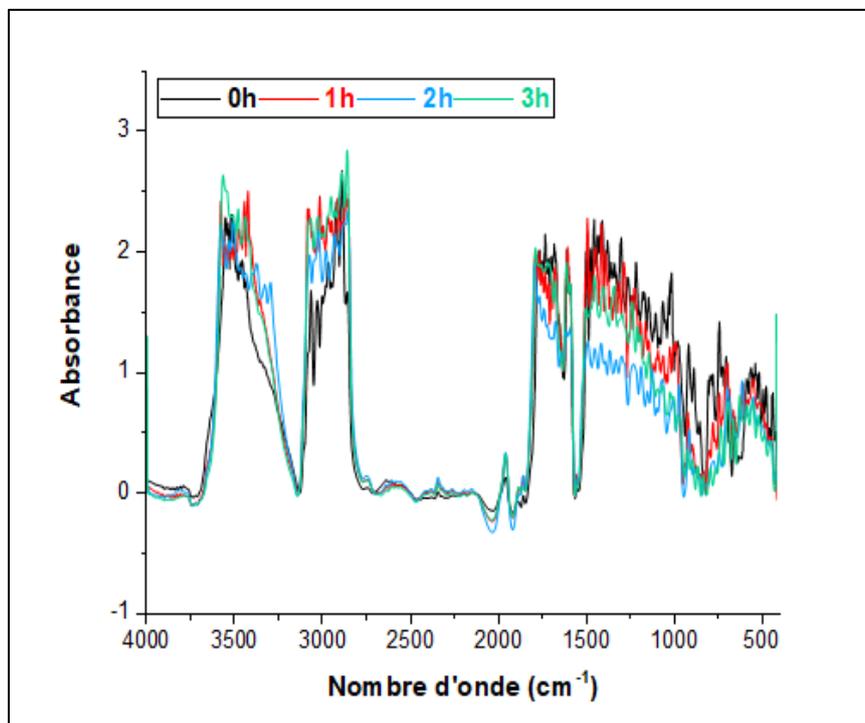


Figure IV.2 : Spectres IRTF du composite UP/FGO vieilli thermiquement à différents temps.

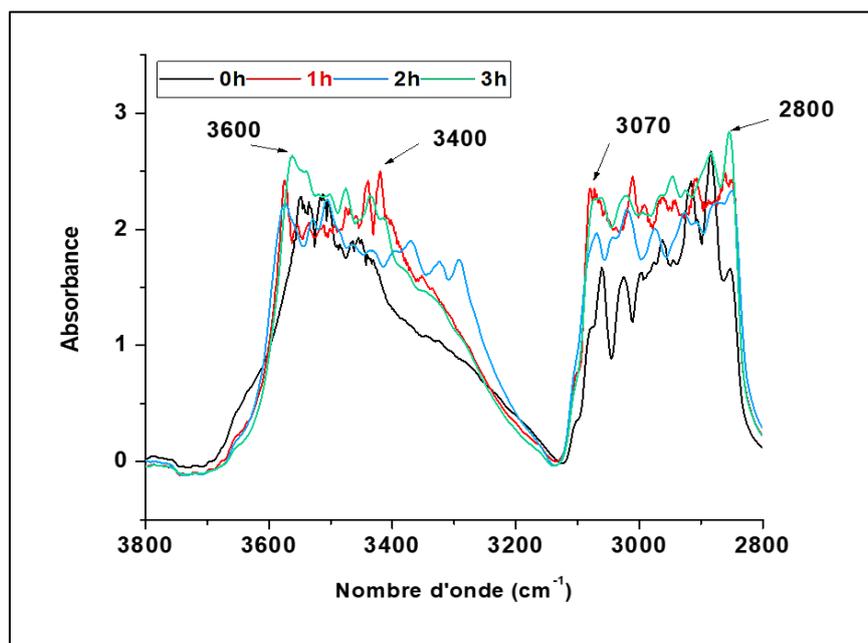


Figure IV.3 : Spectres IRTF du composite UP/FGO vieilli thermiquement à différents temps de la région 3800-2800 cm^{-1} .

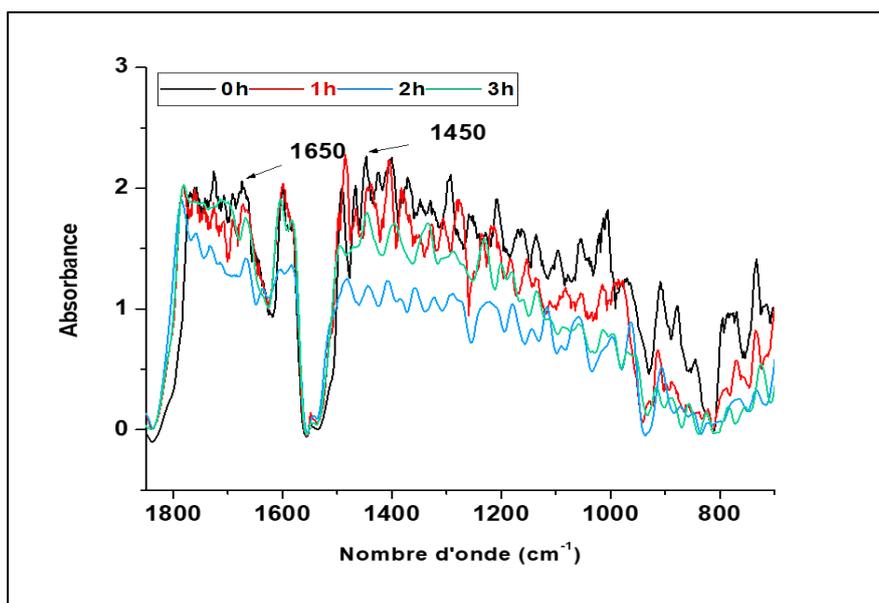


Figure IV.4 : Spectres IRTF du composite UP/FGO vieilli thermiquement à différents temps da la région 1800-800 cm^{-1}

A partir du spectre relatif au film on relève une augmentation de l'intensité de la bande de vibration correspondant aux OH libres, située autour de 3600 cm^{-1} . Cette évolution est probablement due à l'évaporation des molécules d'eau piégées dans la structure de la résine

On peut voir clairement une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption entre 3100 à 3600 cm^{-1} et qui correspond aux vibrations d'élongations des groupements hydroxyles (O-H) pour la farine de grignon d'olive traitée avec le vinyl-triacétoxy-silane.

Une augmentation de l'intensité des bandes de vibration correspondant aux fonctions alcool entre 3400 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} et la fonction acide entre 2800 cm^{-1} et 3070 cm^{-1} , cette réaction est considérée comme prédominante lors de la dégradation thermo-oxydante. L'oxygène attaque le groupement styryl et forme le groupement hydropéroxyde.

On relève également la diminution de l'intensité des bandes de vibration d'élongation du groupement C-O de la fonction ester et une augmentation de l'intensité des bandes de vibration correspondant aux cycles aromatiques entre 1650 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} .

4.3 Variation de la masse

La masse d'un matériau est une grandeur aisément accessible et susceptible de fortement évoluer au cours du vieillissement. Cette évolution est représentée sur la figure VI.5.

$$\Delta m(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

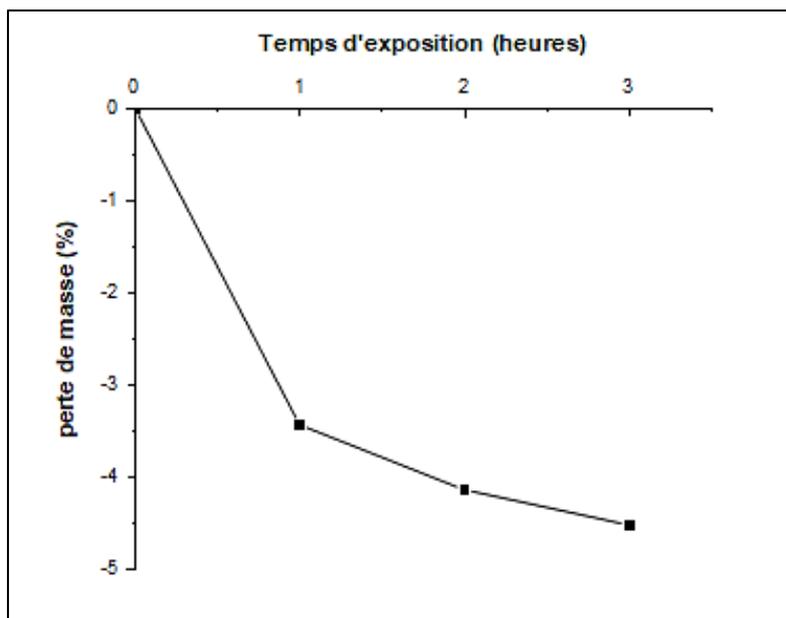


Figure IV.5 : Evolution de la perte de masse du composite UP/FGO vieilli thermiquement à différents temps.

La figure IV.5 illustre la variation de la masse du composite UP/FGO en fonction du temps d'exposition dans une étuve à 180°C. On peut remarquer, que la variation est négative (perte de masse) ce qui laisse supposer que la perte de l'eau et de volatile de faible masse molaire issue de réaction de scission de chaîne prédomine sur le phénomène de réticulation. Nous pouvons aussi constater que la perte de masse est plus importante au fur et à mesure que le temps de vieillissement augmente [4].

4.4 Essai de traction

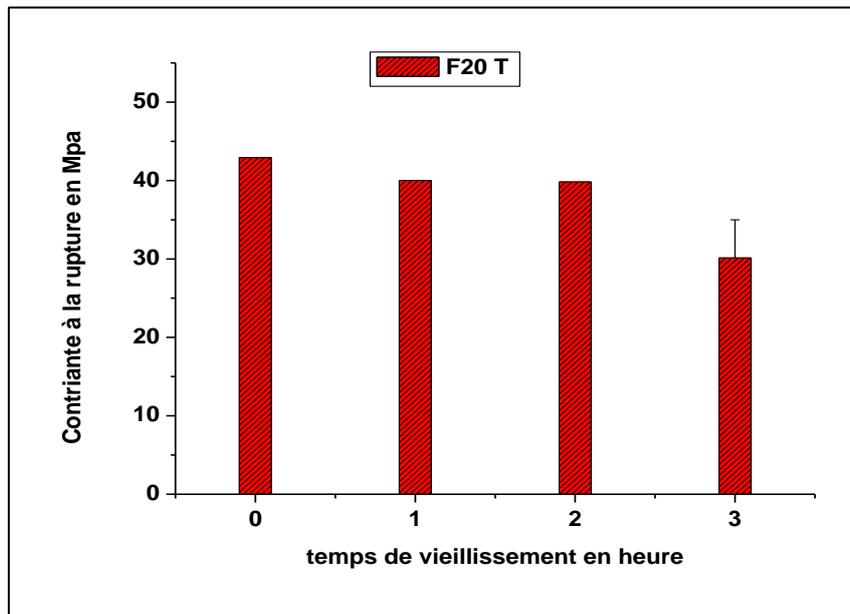


Figure IV.6 : Evolution de la contrainte à la rupture de traction des composites avant et après vieillissement.

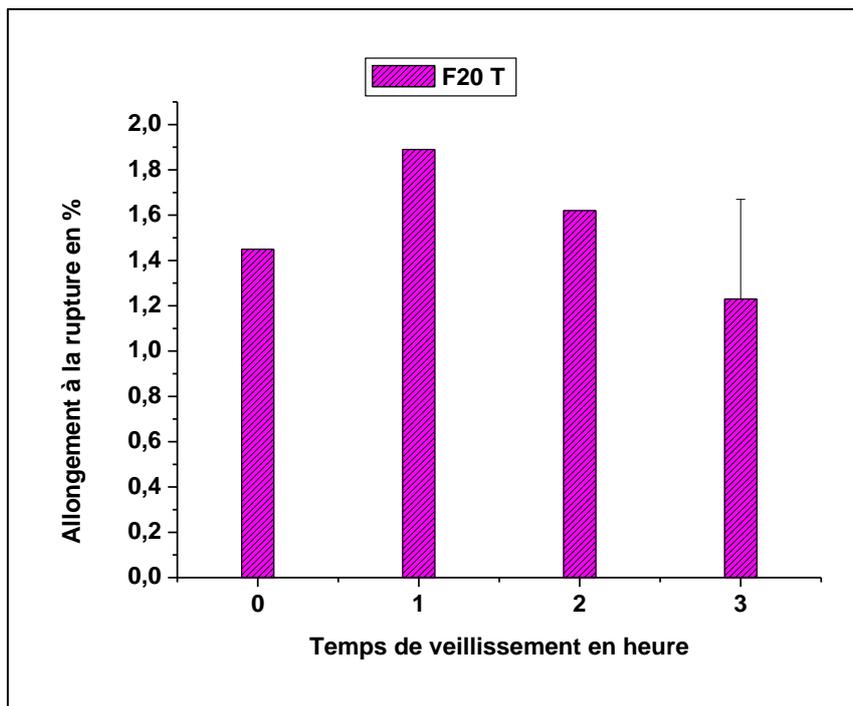


Figure IV.7 : Evolution d'allongement à la rupture de traction des composites avant et après vieillissement.

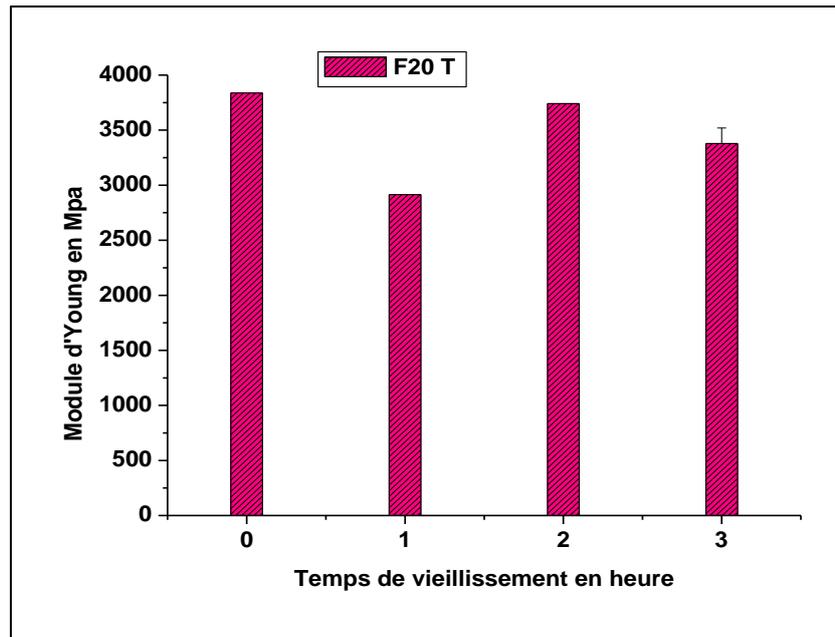


Figure IV.8 : Evolution du module de traction des composites avant et après vieillissement.

On remarque une diminution du module d'Young et de la contrainte à la rupture en fonction du temps du vieillissement a été observée. Cependant, pour un temps de vieillissement de deux heures, on enregistre une amélioration du module d'élasticité, mais il reste toujours inférieur à la valeur du composite non vieilli. La prolongation de la durée du vieillissement a mené à une diminution de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité du composite. Quant à l'allongement à la rupture, l'augmentation est très importante. On constate, qu'après une heure d'exposition, la valeur de l'allongement à la rupture du composite est de 28.57%. A partir des durées supérieures à une heure, l'allongement à la rupture subit une certaine diminution.

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que durant le vieillissement thermique du composite, trois phénomènes ont eu lieu. Le premier phénomène (1 heure) se caractérise par une légère perte de la contrainte à la traction et du module du Young, Cette perte est due probablement à l'effet de plastification de la charge après traitement [5], le deuxième phénomène se caractérise par une légère amélioration des propriétés mécaniques, Cela peut être attribué à l'évolution de l'état de réticulation du composite, car l'énergie thermique favorise la poursuite de la réaction de polymérisation [6, 7]. Le dernier phénomène, où on a enregistré une diminution des propriétés mécaniques pour le composite exposé pendant trois heures. Cela peut être attribué à la perte de rigidité due à la scission des chaînes polymériques ainsi que la dégradation de l'interface fibre/matrice [6]. Et ils pourraient être, également, une conséquence d'une dégradation thermo- oxydante de la résine, car une réaction de

thermoxydation engendre des coupures de la chaîne macromoléculaire et entraîne une fragilisation à long terme [7].

4.5. Essai de flexion

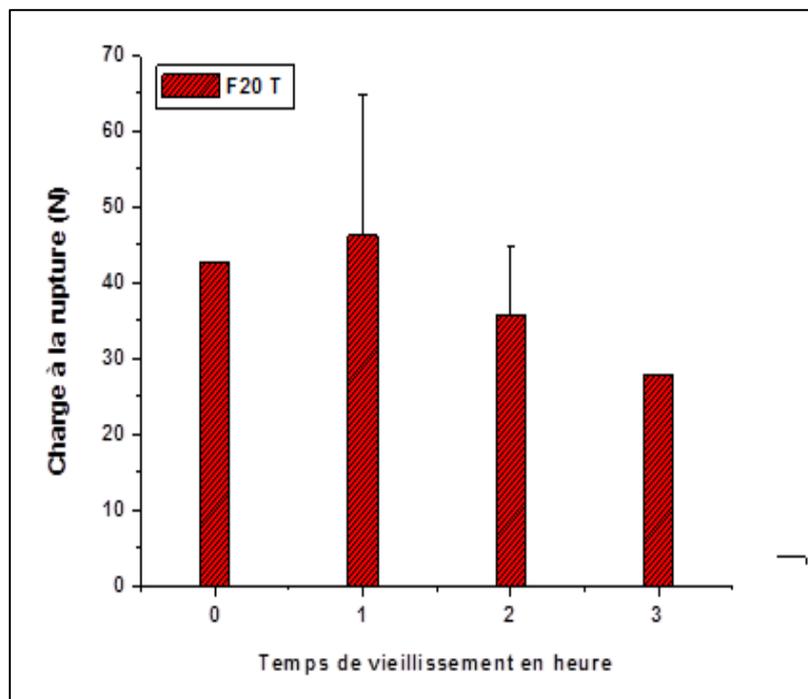


Figure IV.9 : Evolution de la charge à la rupture de flexion des composites avant et après vieillissement.

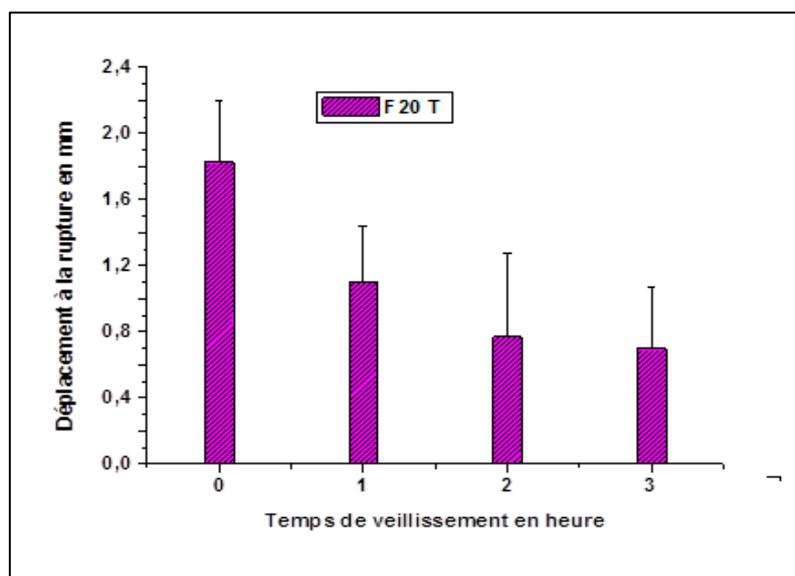


Figure IV.10 : Evolution du déplacement à la rupture de flexion des composites avant et après vieillissement.

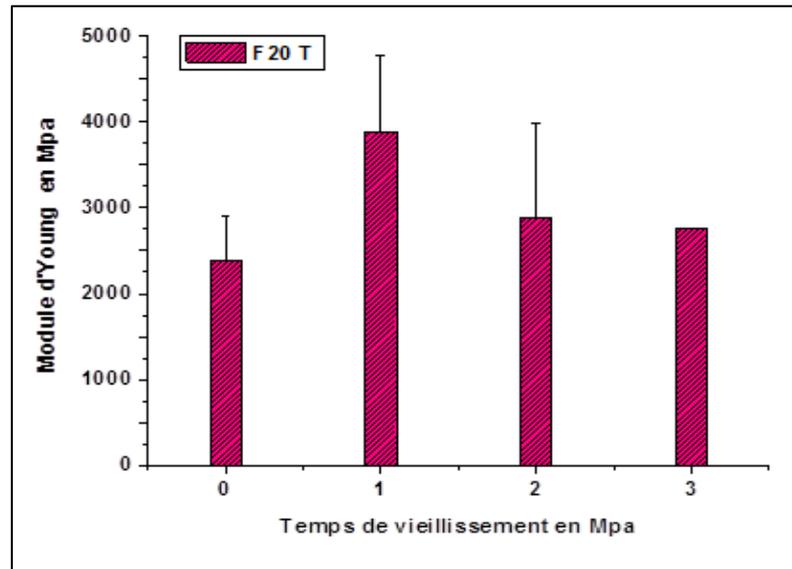


Figure IV.11 : Evolution du module de flexion des composites avant et après vieillissement.

La figure IV.9, montre que la charge à la rupture connaît une faible variation (augmentation) pour heure d'exposition ce gain est peut-être attribué à l'évolution de l'état de réticulation de la résine, car l'énergie thermique favorise la poursuite de la réaction de polymérisation [8]. Pour des temps plus élevés, la résistance à la flexion diminue respectivement de 81.81% et de 65.90% qui peut être expliquée par la détérioration de l'interface fibre /matrice. La figure IV.10, montre que le déplacement à la rupture connaît une diminution progressive avec l'augmentation du temps d'exposition. La diminution du déplacement à la rupture atteint 38.25 Cela peut être attribué à la perte de flexibilité due à la scission des chaînes polymériques ainsi que la dégradation de l'interface fibre/matrice [6]. Dans la figure IV.11, elle nous montre une augmentation du module d'élasticité du composite, ceci est peut être expliqué que lors de l'exposition thermique du composite, des gaz formés restent piégés dans le matériau et créent une pression à l'intérieur qui augmente avec la température, ce qui fragilise l'interface fibre/matrice et engendre des décohésions fibre-matrice [9].

Références bibliographiques

- [1] : P. Sabarinathan, K. Rajkumar, V.E. Annamalai, K. Vishal, Characterization on chemical and mechanical properties of silane treated fish tail palm fibers, International Journal of Biological Macromolecules 2020.
- [2] : Debabi Zahra, Bouguerra Afaf, effet des traitements chimiques sur la morphologie structurale des fibres végétales utilisées dans un matériau composite, Université Mohamed Boudiaf de M'sila, 2018/2019.
- [3] : Everson Kandare, Baljinder K. Kandola, Dennis Price, Shonali Nazare, "Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS", Polymer Degradation and Stability 2008.
- [4] : Ihamouchen Chadia, thèse magister. Effet du traitement de surface sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des composites polyéthylènes haute densité/farine de grignon d'olive, Université A. Mira de Bejaia, 2009.
- [5] : Marc .J. M « Etude cinétique de la reticulation du polyester isophtalique insaturé par DSC"" Eur. Polym .J. V. 28. No. 8, pp 873-879, 1992.
- [6] :Asokendu Samanta, Reza Looyeh, Sha Jihan , Jenny Mc Connachie; Engineering and Physical Science Research Council "Thermo-mechanical Assessment of Polymer Composites Subject to Fire", pp20-60,2004.
- [7] : A. Boubakri, N. Haddar, K. Elleuch, Y. Bienvenu, « Influence of thermal aging on tensile and creep behavior of thermoplastic Polyurethane ». Comptes Rendus Mecanique; 339: 666–673, 2011.
- [8]: K. Subramaniam, A. Das, G. Heinrich, « Improved oxidation resistance of conducting polychloroprene composites ». Composites Science and Technology; 74: 14–19, 2013.
- [9] : J. Verdu « Matériaux polymères, relations structure-propriétés », Cours ENSAM, Technique de l'ingénieur. Paris, pp 2-20, 1992.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au terme de ce travail, nous avons réalisé une étude sur l'élaboration et la caractérisation des composites à matrice polyester insaturé chargée de la farine de grignon d'olive traitée par les silanes. Sur la base des résultats obtenus avec les différentes techniques, nous avons pu constater que :

- ✓ Les observations visuelles ont permis de constater un changement de couleur des éprouvettes après vieillissement de marron clair, à marron foncé.
- ✓ Par analyse IRTF, on voit clairement une augmentation de l'intensité des groupements hydroxyles (O-H) pour la farine de grignon d'olive. Une augmentation de l'intensité des bandes des fonctions alcools et acide qui sont considérée comme produit de dégradation thermo-oxydante.
- ✓ La variation de masse est négative et augmente en fonction du temps d'exposition, ce qui laisse supposer que la perte de l'eau et de volatile de faible masse molaire issue de réaction de scission de chaîne prédomine sur le phénomène de réticulation.
- ✓ Pour le test de traction, on a constaté que pour 1 heure la contrainte et le module de Young diminuent. Après 2h une légère amélioration des propriétés mécaniques a été observée. Après 3 h de vieillissement on a enregistré une diminution des propriétés mécaniques due à la perte de rigidité induit par les scissions des chaînes polymériques.
- ✓ Pour le test de flexion, la charge à la rupture connaît une faible augmentation pour 1 heure d'exposition. Pour des temps plus élevés, elle diminue, le déplacement à la rupture connaît une diminution progressive avec l'augmentation du temps d'exposition. Quant au module d'élasticité, il augmente.