

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abderrahmane Mira- Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin de Cycle

En vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Thème

Caractérisations thermiques et structurales des matériaux composites à base d'une matrice époxy-amine et fibres naturelles.

Présenté par :

Kamel GARET

Kamel TACHOUGAFT

Encadré par :

Pr. Amar BOUKERROU

Dc. Ouardia BELHADJ

Devant les jurys composés de :

Dr. IHEMOUCHENE Chadia

Dr. HAMMICHE Dalila

**Année Universitaire
2020/2021**

REMERCIEMENT

Au terme de ce travail, c'est avec émotion que nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce projet.

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères à notre promoteur, Monsieur le Professeur **BOUKERROU Amar**, qui nous a permis de bénéficier de la qualité de son encadrement, les conseils qu'il nous a prodigués, la patience et la confiance qu'il nous a témoignées.

Nous remercions également Madame **BELHADJ Ouardia** la Doctorante du labo (LMPA) pour leurs aides qui nous ont été très précieuses et le temps qu'elle nous a consacré.

Nous tenons à remercier l'ensemble des membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail, pour avoir accepté de donner une partie de leur précieux temps et d'avoir ainsi partagé une partie de leur savoir. Leurs regards critiques ne sauront que rehausser le niveau de notre savoir-faire.

Nos remerciements vont vers tous les enseignants et les intervenants du Master Génie des Polymères de l'université Abderrahmane MIRA de Bejaia pour l'ensemble de leurs enseignements.

Nos remerciements s'adressent aussi à toutes personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail en créant une certaine ambiance qui nous a fait oublier la fatigue et renouveler le souffle à chaque fois.

Merci

DEDICACE

Je dédie ce travail en premier lieu

A mon père " Habibi " et ma mère " Fadila " qui ont sacrifiés pour moi,
pour leurs soutiens inconditionnels qu'ils m'ont toujours témoignés et leurs
dévouements pour que je réussis dans mes études et ma vie,
Je ne les remercierai jamais assez.

A mes frères et sœurs ; Hassiba, Farid, Salima, et Rafik.

Exceptionnellement à mon grand frère " Hamo " qui ma encourager et qui
ma motiver durant tous mes années d'études, que dieu te protège et te garde
pour nous.

A mon oncle " Djamel " et toute sa famille.

A mes oncles et tantes.

A mes cousins et cousines.

A tous mes adorables amis :

Chahine au Canada et Atmane en France

Nassim, Moulou, Lounis, Lyes, Abdeslam, Fares, Nadjim, Ferhat, Halim,
Khodir...

A toutes mes adorables amies :

Sonia, Nasrine, Hamida, Sabrina.

A tous ceux qui ont un jour partagé un bout de long chemin vers cet
accomplissement, dont l'oublie du nom n'est pas celui du cœur.

En guise de remerciement

Je leurs dédie ce modeste travail en témoignage de mon amour et de ma
sincère reconnaissance.

GARET Kamel

DEDICACES

Je dédie ce travail :

*A ce qui ont beaucoup sacrifiés de leur temps pour mon
bonheur et ma réussite mes très chers parents qui m'ont
encouragé durant mes études.*

A mes sœurs et frères.

A tous mes amis.

TACHOUGAFT Kamel

SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des Tableaux.....	iii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Généralités sur les matériaux composites.	
I-1 Introduction	3
I-2 Définition d'un matériau composite	3
I-3 Constituants des matériaux composites.....	3
I-3-1 Renfort.....	4
I-3-1-1 Types de renfort.....	4
I-3-1-1-1 Fibres de verre.....	4
I-3-1-1-2 Fibres de carbone.....	5
I-3-1-1-3 Fibres d'aramides.....	6
I-3-1-1-4 Fibres naturelles.....	6
I-3-1-1-4-1 Fibre d'alfa.....	7
I-3-1-1-4-2 Domaines d'application de l'Alfa	8
I-3-1-1-4-3 Modification chimique de la fibre	9
I-3-1-1-4-3-1 Traitement alcalin	9
I-3-1-1-4-4 Structure et composition d'une fibre végétale	10
I-3-2 Matrices	13
I-3-2-1 Matrices thermoplastiques	14
I-3-2-2 Elastomères	14
I-3-2-3 Matrices thermodurcissables.....	14
I-3-2-3-1 Polyesters insaturés	15

I-3-2-3-2 Résines de condensation	16
CHAPITRE II : Etude des composites époxy-amine/fibres naturelles.	
II-1 Introduction.....	17
II-2 Historique.....	17
II-3 Principaux types de résines époxydes.....	19
II-3-1 Résines époxydes novolaques.....	19
II-3-2 Résines époxydes à base d'amines aromatiques.....	20
II-3-3 Résines époxydes à base de para-aminophénol.....	20
II-3-4 Résines époxydes souples.....	20
II-4 Durcisseur.....	20
II-5 Mécanisme de la réticulation.....	21
II-6 Réseau époxy-amine.....	21
II-7 Mécanismes de réticulation des pré-polymères époxydes avec des durcisseurs de type amines.....	22
II-8 Différentes techniques de moulage.....	22
II-9 Avantages et les inconvénients de la résine époxyde	23
II-10 Domaines d'application de la résine époxyde	24
II-11 L'état d'arts	24
CHAPITRE III : Matériaux et techniques de caractérisations.	
III-1 Introduction	30
III-2 Présentation des produits utilisés.....	30
III-2-1 Résine époxyde.....	30
III-2-2 Durcisseur.....	31
III-2-3 Fibre alfa.....	33
III-3 Elaboration des matériaux composites thermodurcissables.....	33
III-3-1 Traitement alcalin de la fibre d'alfa.....	33
III-3-2 Elaboration des plaques composites.....	33
III-4 Techniques de caractérisations.....	34

III-4-1 Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	34
III-4-2 L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	35
III-4-3 Test d'absorption d'eau.....	36
III-4-4 Test de dureté.....	36
CHAPITRE IV : Résultats et discussions.	
IV-1 Introduction.....	38
IV-2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	38
IV-2-1 Caractérisation de la fibre alfa par spectroscopie FTIR	40
IV-2-2 Analyse IRTF pour les composites EP/Alfa.....	42
IV-3 Analyse thermogravimétrique de EP pure et de ses composites (ATG/DTG).....	43
IV-4 Test d'absorption d'eau.....	45
IV-5 Effet de la charge des fibres sur la dureté des composites.....	46
V- Conclusion	47

LISTE DES ABREVIATIONS

3D : Tridimensionnelle.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

DGEBA : Diglycidyléther du Bisphénol A.

DP : Degré de Polymérisation.

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage.

DTG : Dérivé de la perte de masse.

ECC : 3,4-Epoxycyclohexyl-3,4-epoxycyclohexane carboxylate.

EP : Epoxy-amine.

Hv: Hardness Vickers.

IPD: Isophorone Diamine.

IRTF : Infra-Rouge à Transformée de Fourier.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

NR : Natural Rubber.

PA : Polycarbonate polyamide.

PP : Polypropylène.

PAN : Poly acrylonitrile.

PEI : Polyéther-imide.

PES : Polyéther-sulfone.

PPS : Polysulfure de phénylène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

PEEK : Polyéther-éther-cétone.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

RTM : Moulage par Transfert de Résine.

SNCPA : Société Nationale de Cellulose et de Papier Alfa.

T₀ : La température du début de la dégradation.

T_v: Transition Vitreuse.

T_{vmax} : Température à vitesse maximale de décomposition.

TD : Matrice Thermodurcissable.

TP : Matrice Thermoplastique.

TGMDA : Tetra Glycidyl Methyl DiAniline.

TGPAP : Triglycidyléther du para-aminoPhénol.

UV : Ultra Visible.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I :

Figure I-1 : Constituants d'un matériau composite.....	4
Figure I-2 : Classifications des types de renfort.....	4
Figure I-3 : Fibres de verre.....	5
Figure I-4 : Fibres de carbone.....	5
Figure I-5 : Fibres d'aramide (Kevlar).....	6
Figure I-6 : Classification des fibres naturelles.....	7
Figure I-7 : Illustrations de la plante d'Alfa à l'état brut.....	7
Figure I-8 : Traitement alcalin des fibres cellulosiques.....	10
Figure I-9 : Micrographies des fibres obtenues au microscope optique (a) Alfa non traitée, (b) Alfa traitée 5 %	10
Figure I-10 : Molécule de la cellulose.....	11
Figure I-11 : Structure de la microfibrille de cellulose.....	11
Figure I-12 : Les monomères de la lignine.....	12
Figure I-13 : Structure d'un type de xyloglucane.....	13
Figure I-14 : Différentes familles de matrice.....	13

CHAPITRE II :

Figure II-1 : Diagramme des applications des résines époxy dans l'industrie.....	17
Figure II-2 : Epichlorhydrine (1-chloro-2,3-époxypropane).....	18
Figure II-3 : Groupe époxyde.....	18
Figure II-4 : Bisphénol.....	18
Figure II-5 : Réticulation d'une résine époxy-amine	21
Figure II-6 : Principales réactions chimiques ayant lieu lors de la réticulation.....	22

CHAPITRE III :

Figure III-1 : Résine époxyde (DGEBA)	30
Figure III-2 : Agent de réticulation IPD.....	31
Figure III-3 : Fibre d'alfa traitée.....	33
Figure III-4 : Fibre d'alfa non-traitée.....	33
Figure III-5 : Elaborations des plaques composites.....	34
Figure III-6 : Appareil FTIR piloté par un micro-ordinateur.....	35
Figure III-7 : Appareil Thermogravimétrique piloté par un micro-ordinateur.....	35
Figure III-8 : Test d'absorption d'eau.....	36
Figure III-9 : Duromètre piloté par un micro-ordinateur.....	37

CHAPITRE IV :

Figure IV-1 : Structure de Diglycidyléther de Bisphénol A.....	38
Figure IV-2 : Spectre de FTIR de DGEBA.....	39
Figure IV-3 : Spectres infrarouges des trois types de fibres d'Alfa.....	40
Figure IV-4 : Spectre infrarouge de EP pur et de ses composite.....	42
Figure IV-5 : Thermogramme ATG (A)/DTG (B) de la matrice pure EP et de ses composites.....	43
Figure IV-6 : Effet de la modification de la surface des fibres sur l'absorption d'eau.....	45
Figure IV-7 : Propriétés mécaniques de l'époxy pur et de ses systèmes composites.....	46

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I :

Tableau I-1 : Estimation de la répartition de l' Alfa en 2012.....	8
Tableau I-2 : Principales différences entre matrices TP et TD.....	15
Tableau I-3 : Avantages et inconvénients des polyesters insaturés	16
Tableau I-4 : Caractéristiques de la résine de condensation.....	16

CHAPITRE II :

Tableau II-1 : Avantages et inconvénients de la résine époxy.....	23
--	----

CHAPITRE III :

Tableau III-1 : Propriétés physiques et chimiques de la résine époxy (DGEBA).....	30
Tableau III-2 : Propriétés physiques et chimiques du durcisseur (IPD).....	32
Tableau III-3 : Structures chimiques des produits utilisés.....	32
Tableau III-4 : Différentes propriétés de la fibre d' alfa	33

CHAPITRE IV :

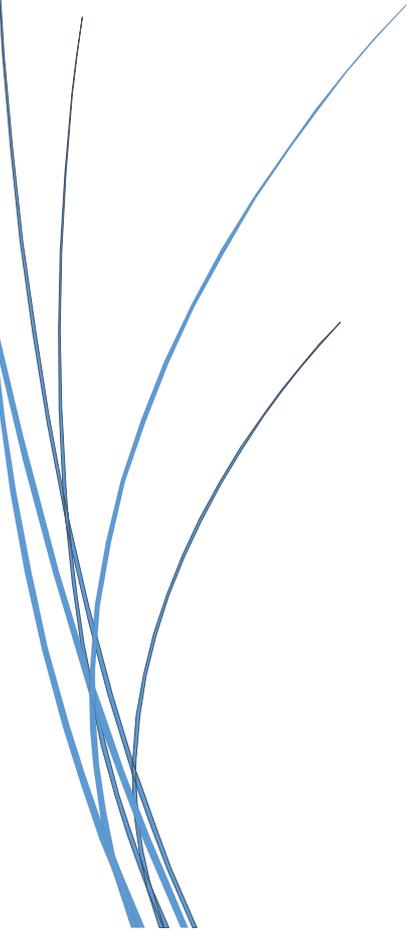
Tableau IV-1 : Correspondance des bandes d'absorption obtenues sur le spectre IR avec les différents composants de la fibre d' Alfa.....	41
Tableau IV-2 : Données ATG/DTG de EP et de ses composites.....	44



I



Introduction Générale



Depuis le 21^e siècle, en raison des graves problèmes de pollution de l'environnement et de pénurie d'énergie, les composites renforcés de fibres naturelles ont reçu une grande attention des chercheurs scientifiques et des industriels. En phase de renforcement, les fibres végétales telles que luffa, alfa, sisal, kénaf et la peau de banane présentent de nombreux avantages bien connus par rapport à leurs synthétiques homologues [1]. Ces composites offrent un certain nombre d'avantages bien connus, notamment faible coût, disponibilité de ressources naturelles renouvelables, biodégradabilité [2].

Nous nous sommes intéressés aux fibres extraites de la plante d'Alfa qui constitue l'une des richesses végétales abondantes en Algérie et qui, jusqu'à nos jours, reste peu exploitée dans le domaine de fabrication des bio composites. Ainsi, dans ce travail, de nouveaux biocomposites à propriétés spécifiques ont été élaborés à partir de fibres naturelles cellulosiques originaires de l'Alfa, en utilisant comme matrice basée sur une résine époxy-amine.

En fait, le coût et les propriétés thermomécaniques, qui représentent les inconvénients majeurs des polymères, peuvent être améliorés grâce à l'incorporation des fibres naturelles comme renfort, tout en préservant la biodégradabilité par les microorganismes du matériau composite ainsi obtenu.

Les résines époxydes sont largement utilisées comme adhésifs, revêtements et matrices dans les composites polymères en raison de la faible viscosité des formulations, des bonnes propriétés d'isolation du matériau final même à des températures élevées et des bonnes propriétés chimiques et physiques, et une bonne résistance chimique et thermique [3].

Les thermodurcissables époxydes peuvent être décrits comme des réseaux polymères tridimensionnels formés par la réaction chimique entre les monomères (durcissement) sous l'effet de la chaleur. Cette structure de réseau covalent 3D détermine les propriétés des polymères thermodurcissables. Contrairement aux thermoplastiques, ce type de polymères ne font pas, et une fois le réseau formé, le matériau ne peut pas être traité.

L'un des principaux avantages des thermodurcissables époxydes est peut-être que les monomères de départ ont une faible viscosité, ce qui permet de façonner et de fixer facilement des géométries complexes après le durcissement des monomères.

Il existe principalement deux familles d'époxydes : les époxydes glycidyliques et les époxydes non glycidyliques (également appelées résines époxydes aliphatiques ou cycloaliphatiques). L'absence de cycles aromatiques dans les époxydes aliphatiques les rend résistants aux UV et adaptés aux applications extérieures.

Les monomères époxydes les plus courants de chaque famille sont l'éther diglycidyle du bisphénol A (connu sous le nom de DGEBA) et le 3,4-Epoxy cyclohexyl-3,4-epoxy cyclohexane carboxylate (ECC) respectivement.

Les résines cycloaliphatiques se présentent généralement sous la forme de produits chimiques purs avec une structure définie masse moléculaire. Mais les résines à base de DGEBA sont synthétisées par l'addition de d'épichlorhydrine et de bisphénol A, ce qui permet d'obtenir des oligomères présentant une distribution relativement étroite des degrés de polymérisation. Les oligomères du DGEBA contiennent généralement une certaine quantité de groupes hydroxyle, qui joue un rôle catalytique important dans la cinétique du processus de polymérisation [4] [5] [6].

Ainsi, les meilleures performances et le degré de réticulation le plus élevé pour les résines à base de DGEBA sont obtenus lors de la polymérisation par un mécanisme d'addition avec des diamines (aliphatiques ou aromatiques), tandis que les époxydes cycloaliphatiques sont généralement durcis avec des anhydrides [7].

L'objectif de ce mémoire est l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de la matrice époxy-amine renforcée par la fibre d'alfa.

Ce manuscrit s'articule sur deux grandes parties : une étude bibliographique et un protocole expérimental. L'étude bibliographique se répartit en deux chapitres : Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique sur les fibres végétales, leurs compositions chimiques et les paramètres qui affectent les propriétés des matériaux composites, aussi que les procédés de mise en œuvre de ces matériaux et quelques applications des composites à base des charges végétales.

Dans le deuxième chapitre, nous avons constaté que les résines époxydes sont grandement utilisées dans les composites comme une matrice possèdent d'excellentes propriétés qui leurs permettent d'être indispensables dans de nombreux domaines d'activités. La modification de la surface des charges végétales peut se faire par des méthodes physique, physico-chimiques ou chimiques, on a terminé par une présentation d'un état de l'art sur les comportements chimiques et mécaniques de ce composite.

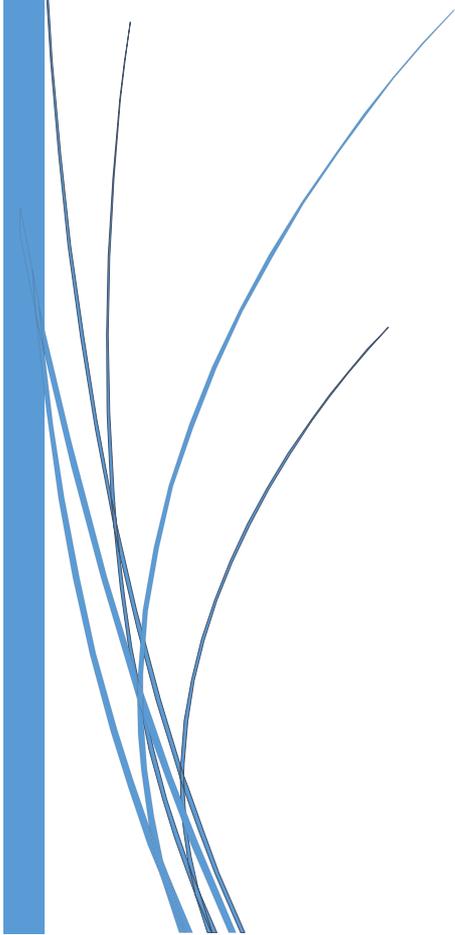
Le protocole expérimental est constitué de deux chapitres dont l'un est consacré à la présentation des matériaux et techniques expérimentales utilisés et l'autre porte sur la discussion des résultats. Enfin, nous terminons par une conclusion et quelques perspectives pour la suite du travail.



CHAPITRE I



Généralités sur les matériaux composites



I-1 Introduction:

Depuis leur avènement dans les années trente et jusqu'à nos jours, les matériaux composites ont fortement participé au développement de nos technologies, en répondant aux exigences actuelles, car ils nous permettent d'obtenir des matériaux ayant des propriétés physico mécaniques désirées (à la carte).

I-2 Définition d'un matériau composite :

Dans un sens très large, le mot « composite » signifie « constituer de deux ou plusieurs parties différentes ». Par ailleurs on définit un composite comme un matériau réunissant au moins deux composants qui ne sont pas miscibles mais présentent une forte capacité d'adhésion. L'association de ces éléments conduit à un matériau dont les propriétés sont supérieures aux propriétés des éléments pris séparément [8]. Les fibres jouent le rôle de renfort tandis que la matrice assure la cohésion du composite et le transfert des efforts aux fibres [9]. On distingue deux classes de matériaux composites :

- Composites de grande diffusion ; le taux volumique de la matrice est de l'ordre de 50 à 70%.
- Composites à hautes performances; le taux volumique varie de 40 à 50%.

I-3 Constituants des matériaux composites :

Un matériau composite est constitué de différentes phases nommées « matrice » et « renforts ». Chacun des deux constituants jouent un rôle particulier dans la tenue mécanique du matériau. La matrice assure la cohésion entre les renforts de manière à recevoir toutes les sollicitations et répartir les efforts dans tout le matériau. L'arrangement des fibres et leur orientation permettent de renforcer les propriétés mécaniques de la structure [10].

Le renfort se présente sous forme de fibres continues ou discontinues dont le rôle est d'assurer la tenue mécanique du matériau composite (rigidité et résistance). La matrice assure la protection chimique et la répartition de la charge mécanique appliquée à la structure [11].

Ces deux éléments, constituants principaux reçoivent des additifs ou charges qui sont des produits qui peuvent être incorporés à la résine pour lui conférer des caractéristiques particulières ou en réduire le coût (catalyseur, durcisseur, ...etc.) [12].

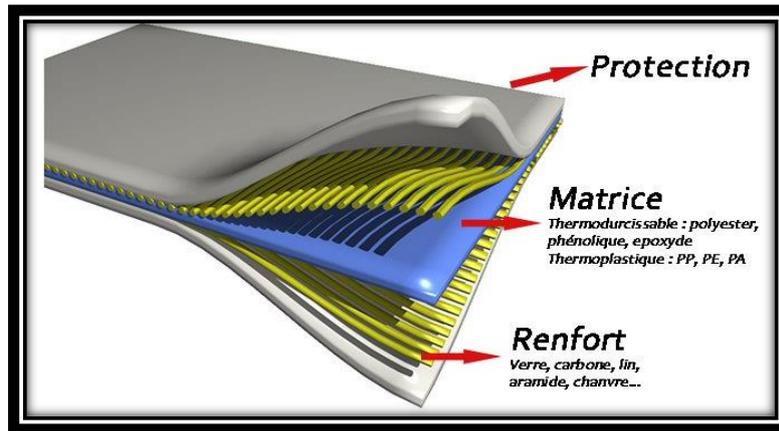


Figure I-1 : constituants d'un matériau composite.

I-3-1 Renfort :

Le rôle principal des renforts est d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice. Ils sont caractérisés par la nature de la fibre, minérale ou organique et l'architecture du renfort [12] [13].

I-3-1-1 Types de renfort:

La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la figure suivante :

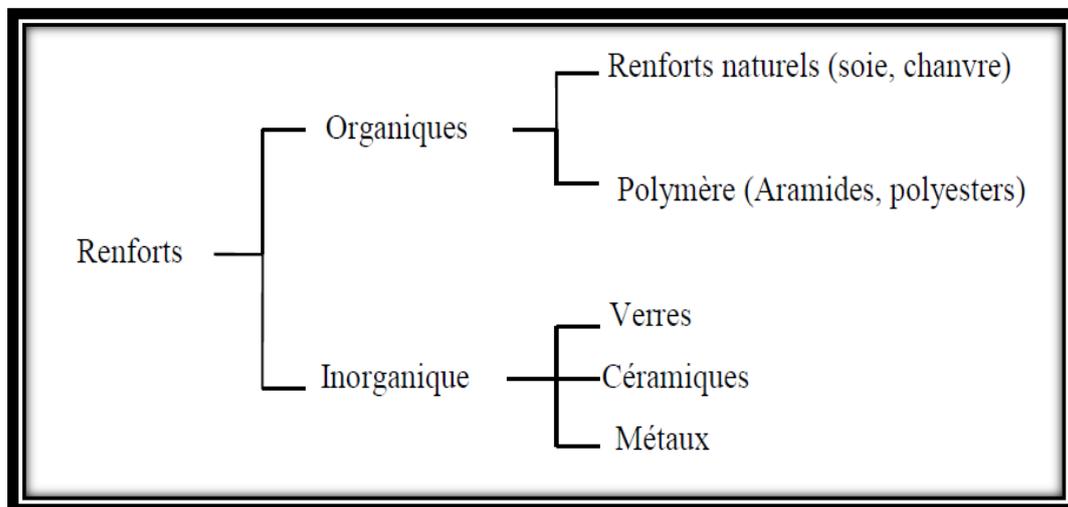


Figure I-2: Classifications des types de renfort [14].

I-3-1-1-1 Fibres de verre:

Elles constituent le principal renfort, utilisé dans plus de 95% des matériaux composites, et plus particulièrement pour les produits de grande diffusion, elles ont une bonne adhérence entre fibres et résines (matrices), bonnes propriétés mécaniques, mais inférieures à celles de la

fibre de carbone, et aussi possèdent des propriétés d'isolation électrique acceptables pour la plupart des applications [13].

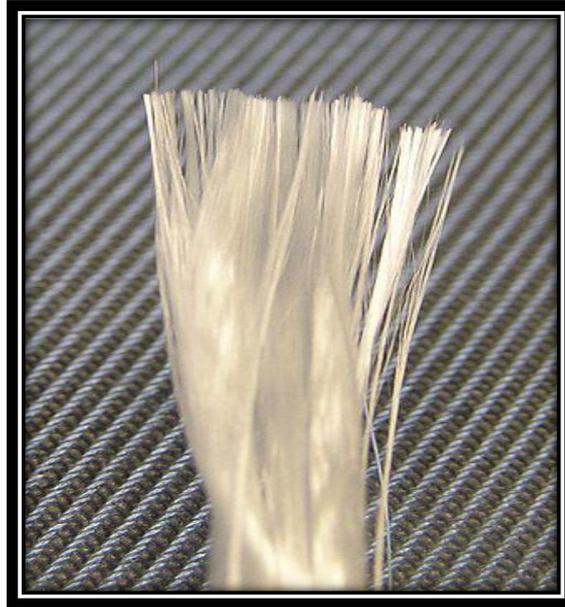


Figure I-3: Fibre de verre.

I-3-1-1-2 Fibres de carbone:

Les fibres de carbone sont élaborées à partir d'un polymère de base appelé précurseur, se présentant lui-même sous forme de fibres orientées et réticulées. Actuellement, les fibres utilisées sont les fibres acryliques élaborées à partir du polyacrylonitrile (PAN), elles sont obtenues par décomposition thermique de fibres (PAN) sans fusion, aboutissant à une graphitassions [15]. Les fibres de carbone possèdent de très bonnes caractéristiques mécaniques d'autant plus que leur masse volumique est faible, elles ont un excellent tenu en température, en atmosphère non oxydantes. En effet leurs caractéristiques mécaniques sont maintenues jusqu' à 1500°C environ. Elles sont utilisées dans les tuyères de fusée, les plaquettes de freins (camion, avion) [8].

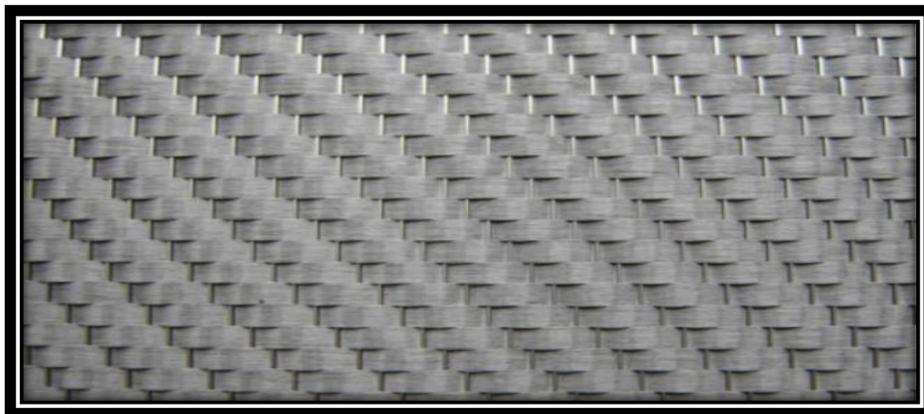


Figure I-4: Fibre de carbone.

I-3-1-1-3 Fibres d'aramides:

Les fibres d'aramides sont généralement connues par le nom commercial « Kevlar ». Ce sont des polyamides aromatiques obtenus par synthèse à basse température (environ de -10 °C). Ils sont ensuite filés et étirés pour obtenir un module d'élasticité élevé. Les fibres d'aramides possèdent des propriétés mécaniques élevées en traction comme les fibres de carbones mais leurs résistances à la compression sont faibles, elles sont essentiellement utilisées avec des matrices métalliques ou céramiques, pour la fabrication des aubes de compresseur, les turbines, etc. [8].

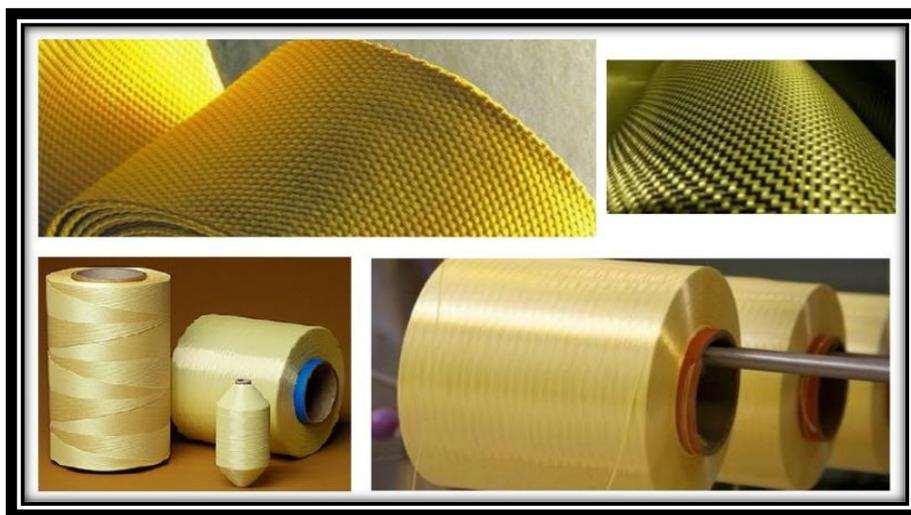


Figure I-5: Fibre d'aramides (Kevlar).

I-3-1-1-4 Fibres naturelles:

Les fibres naturelles sont utilisées dans les composites depuis 3000 ans, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et d'argile étaient mélangés pour construire des murs [16]. Elles sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine [17] et présentent en général de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, leur utilisation dans les composites est limitée par leur caractère hydrophile et leur faible stabilité thermique. De même, la comptabilisation fibres-matrice va dépendre non seulement de la nature des fibres mais également de la nature de la matrice de polymère [18]. La structure, les dimensions des cellules et la composition chimique des fibres naturelles sont les principales variables qui conditionnent l'ensemble des propriétés des fibres. En règle générale, la résistance à la traction et le module d'Young des fibres croît avec l'augmentation de la teneur en cellulose [8].

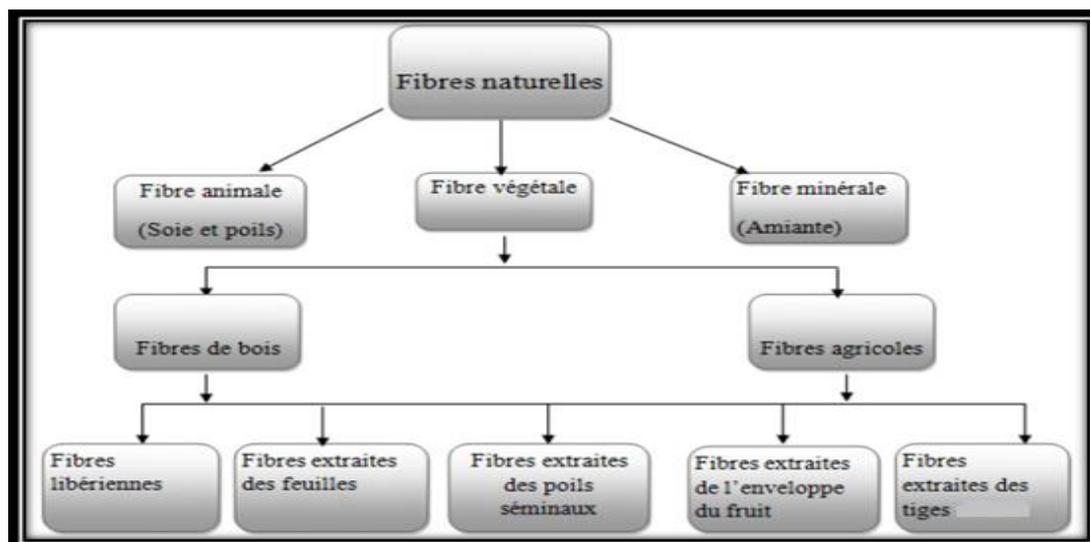


Figure I-6 : Classification des fibres naturelles [18].

I-3-1-1-4-1 Fibre d'alfa :

L'Alfa est une herbe vivace typiquement méditerranéenne, elle pousse en touffes d'environ 1m à 1m20 de haut formant ainsi de vastes nappes. Elle pousse spontanément notamment dans les milieux arides et semi arides, elle délimite le désert, là où l'Alfa s'arrête, le désert commence (Figure I-7) [20].



Figure I-7: Illustrations de la plante d'Alfa à l'état brut.

Cette plante appartient à la famille des Graminées, tribu des Stipées, genre *Stipa*. Ce genre comprend, outre l'Alfa (*Stipa Tenacissima*, seule espèce exploitée), environ 250 espèces dont 7 seraient rencontrées en Algérie [21]. L'Alfa occupe une aire géographique bien délimitée. Originaires des régions arides et semi arides méditerranéennes à l'exclusion des secteurs désertiques : Afrique du Nord (le Maroc, l'Algérie, la Tunisie, et la Libye) et Europe du Sud (l'Espagne, le Portugal et l'Italie) [22] [23]. La localisation étroite de cette Graminée assure aux pays cités un monopole en ce qui concerne son exploitation et sa vente sous forme de produit brut. La répartition territoriale connue à ce jour est représentée dans le (tableau I-1).

Tableau I-1 : Estimation de la répartition de l'Alfa en 2012 [24].

Pays	Nombre d'Hectares
Algérie	4.000.000 ha
Maroc	3.186.000 ha
Tunisie	600.000 ha
Lybie	350.000 ha
Espagne	300.000 ha

L'exploitation et l'utilisation de l'Alfa paraissent remonter à la plus haute antiquité. Cependant, l'essor véritable de l'Alfa en tant que plante industrielle de large utilisation date de la fin du XIXe siècle lorsque, grâce au procédé Routledge, les papeteries écossaises purent l'utiliser comme matière première pour la fabrication de la pâte à papier [23].

La plante présente un intérêt écologique et économique puisqu'elle n'a pas besoin d'insecticides ni de pesticides nocifs à l'environnement et elle consomme très peu d'eau. En plus, l'Alfa joue un rôle important dans la lutte contre la désertification et l'érosion [24].

I-3-1-1-4-2 Domaines d'application de l'Alfa :

L'utilisation de la plante d'Alfa date de bien loin dans l'histoire. Ainsi elle a été utilisée depuis l'an 1322 pour la fabrication des cordes, et d'un type de chaussure bien répandu jusqu'à nos jours nommé espadrille de l'Espagnol '**ESPARTEÑA**'. Ces chaussures ont été fabriquées en Espagne (un pays riche en Alfa) d'où leur nom qui porte le nom de cette plante. De nos jours, l'Alfa est employé dans différents domaines :

➤ La pâte à papier :

À la fin du 19^{ème} siècle, le papier d'Alfa est apparu, c'est un papier de bonne qualité qui met bien en évidence la valorisation de cette plante et lui donne une grande importance économique [24] [25]. La pâte à papier représente la branche qui consomme le plus d'Alfa (la Société Nationale de Cellulose et de Papier Alfa (SNCPA – Tunisie) produit 25.000 tonnes de papier et 12.000 tonnes de pâte par an) [26]. Cette pâte est essentiellement utilisée dans la fabrication du papier noble usage, du papier cigarette, du papier filtre et du papier condensateur (diélectrique).

➤ **Non tissés:**

Des travaux ont été effectués afin de remplacer des fibres de verre et de carbone, qui ont un coût élevé influençant le prix de revient du produit fini. Les non tissés sont utilisés comme couche de renfort pour des emboitures dans le domaine orthopédique par exemple [22] [27].

➤ **Composites:**

Analogiquement, des études ont été réalisées pour développer des composites à base de fibres d'Alfa dans une matrice de polypropylène, de polyester ou de PVC. Ce recours aux fibres naturelles se produit de plus en plus de nos jours afin de réaliser des composites biodégradables avec des bonnes performances mécaniques et acoustiques et avec moins d'impact sur l'environnement. Mais ce type d'application connaît quelques difficultés pour la mise en œuvre telles que des problèmes d'adhésion avec la matrice utilisée [28].

I-3-1-1-4-3 Modification chimique de la fibre:

Les fibres végétales doivent être traitées afin d'améliorer leur accrochage et leur dispersion dans les matrices polymères. Les différents traitements qui peuvent être appliqués sont généralement classés en deux catégories : chimiques et physiques. On s'intéresse dans cette partie plutôt au traitement chimique qui permet de nettoyer la surface de la fibre, de modifier sa composition chimique, d'abaisser la rétention de l'humidité, d'augmenter sa rugosité, de modifier les propriétés mécaniques et d'améliorer sa stabilité thermique. En effet, la zone amorphe est beaucoup plus accessible à l'attaque des réactifs que la zone cristalline [29].

Le traitement chimique a pour but d'améliorer l'adhésion entre la surface de la fibre et la matrice polymère. Le couplage réalisé permet l'association des fibres cellulosiques fortement hydrophiles avec des polymères hydrophobes [30].

I-3-1-1-4-3-1 Traitement alcalin :

Le traitement des fibres le plus couramment employé est le traitement alcalin appelé aussi la mercerisations. Il s'agit d'une méthode ancienne largement utilisée dans le domaine du textile. Il est aussi considérablement utilisé avec les fibres végétales lorsqu'elles sont destinées au renforcement des thermodurcissables et des thermoplastiques [31] [32] [33].

Le schéma de la réaction de l'hydroxyde de sodium avec la fibre est le suivant :

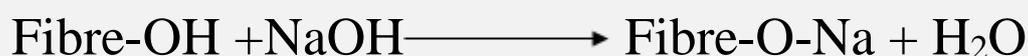


Figure I-8 : Traitement alcalin des fibres cellulosiques. [34]

Ce traitement permet d'éliminer les composants indésirables de la fibre, telles que l'hémicellulose, la lignine, la pectine et les huiles [35] [36].

Après traitement alcalin, le taux de cristallinité de la fibre augmente à cause de l'élimination des parties amorphes [35] [37]. Néanmoins, la soude à certaines concentrations a tendance à diminuer la cristallinité des fibres. Or, l'amélioration des propriétés mécaniques de ces dernières après traitement alcalin dépend étroitement de la conservation de leur cristallinité [38].

En effet, si le traitement est réalisé à haute concentration de soude ou pendant un temps long, il peut y avoir une extraction excessive de l'hémicellulose et de la lignine. Ceci, peut provoquer l'endommagement et la dégradation des parois des cellules et par conséquent un abaissement des propriétés mécaniques de la fibre [39].

Le traitement alcalin influence aussi les propriétés thermiques des fibres naturelles [31] [33] [40] [41].

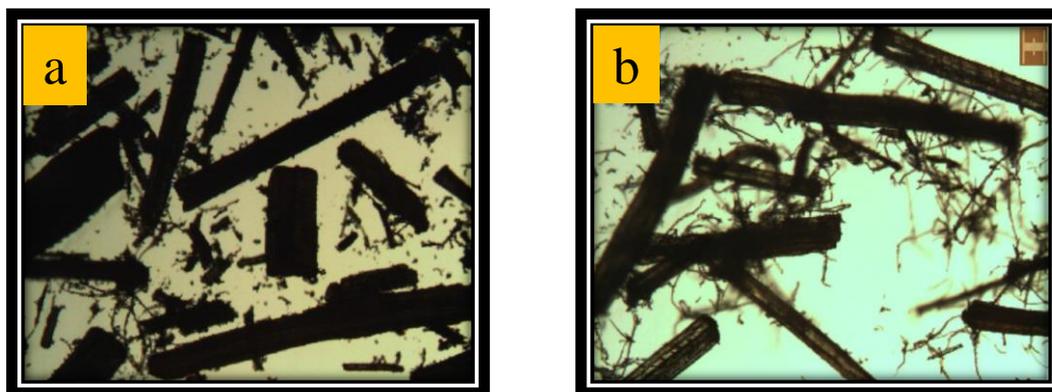


Figure I-9 : Micrographies des fibres obtenues au microscope optique
(a) Alfa non traitée, (b) Alfa traitée 5%.

I-3-1-1-4-4 Structure et composition d'une fibre végétale :

Les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des fibres sont directement liées à sa composition en polymères naturels. Les constituants chimiques des fibres peuvent être divisés en deux groupes de substances :

Les substances macromoléculaires constitutives de la paroi cellulaire sont largement majoritaires. Il s'agit de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines qui forment une structure dont la séparation nécessite de puissants traitements chimiques.

Les substances de faible masse molaire sont plus spécifiques à certaines espèces. Il s'agit des substances extractibles ou extraits [30].

➤ **La cellulose:**

La cellulose est un polymère naturel dont les molécules, formées de longues chaînes, sont constituées de D-anhydroglucopyranoses liés par des liaisons β -(1,4)-glycosidiques en position C1 et C4 (Figure I-7). Le degré de polymérisation (DP) est d'environ 10 000, il varie selon l'espèce végétale. Chaque unité de répétition comporte trois groupes hydroxyles. Ces groupes hydroxyles et leur capacité à réaliser des liaisons hydrogène jouent un rôle majeur pour la cristallinité. [16]

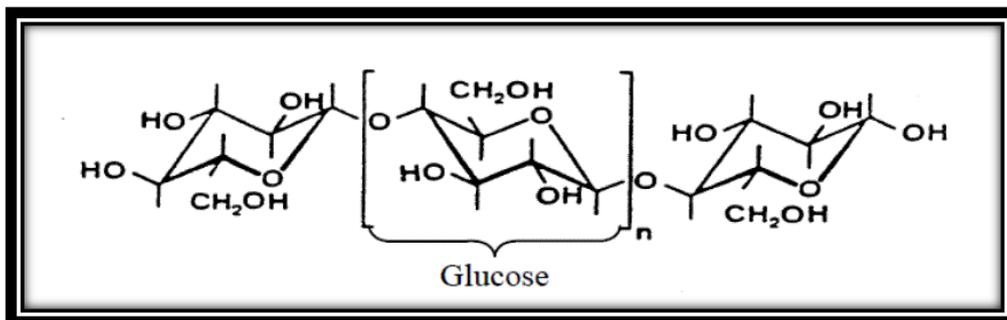


Figure I-10: Molécule de la cellulose [16].

Les chaînes de cellulose sont rassemblées en structures basiques appelées microfibrilles (Figure I-11) qui ont des diamètres de 2 à 20 nm. Chaque microfibrille peut être considérée comme des chaînes de cristaux de cellulose liés par des domaines amorphes [9].

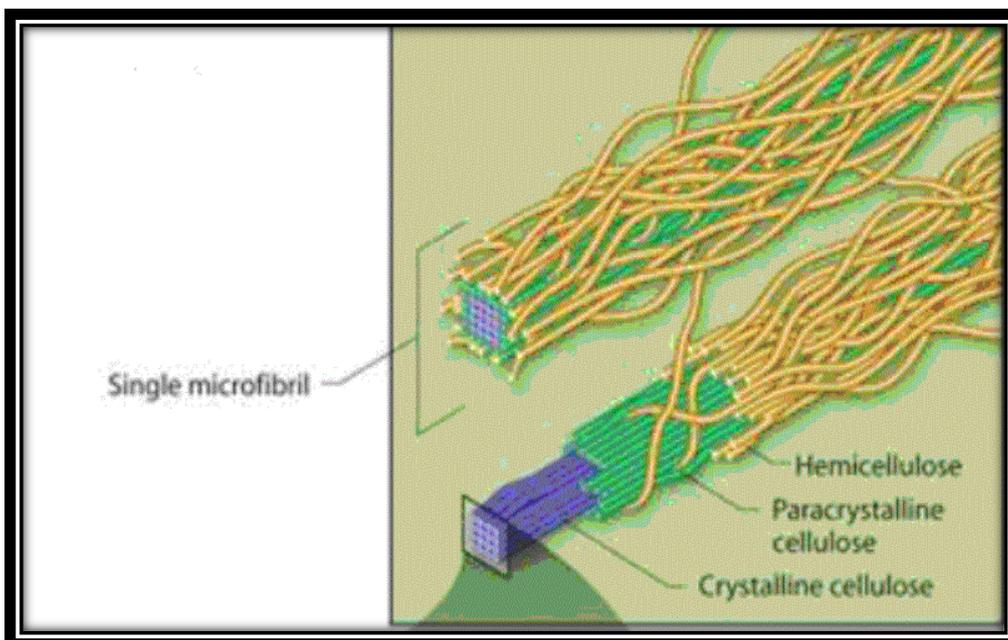


Figure I-11: Structure de la microfibrille de cellulose [16].

➤ **Lignine:**

La lignine est la seconde substance présente sur la terre après la cellulose. Avec la cellulose et l'hémicellulose, elle entre dans la constitution du bois. Sa proportion dans le bois

varie entre 15 et 30%. Les propriétés physiques et chimiques de la lignine sont étroitement liées aux méthodes d'obtention, car elle est facilement modifiée par des composés chimiques d'où une variation très rapide de ses propriétés. La lignine n'a pas de point de fusion, elle se ramollit entre 100 et 200°C. Elle se décompose à partir de 270°C. [30]

La structure des lignines, très complexe, ne peut pas être déterminée de façon précise, car les unités constitutives sont liées entre elles de manière désordonnée, et par le degré d'enchevêtrement élevé de la thermique et diminue son hygroscopicité. [42]

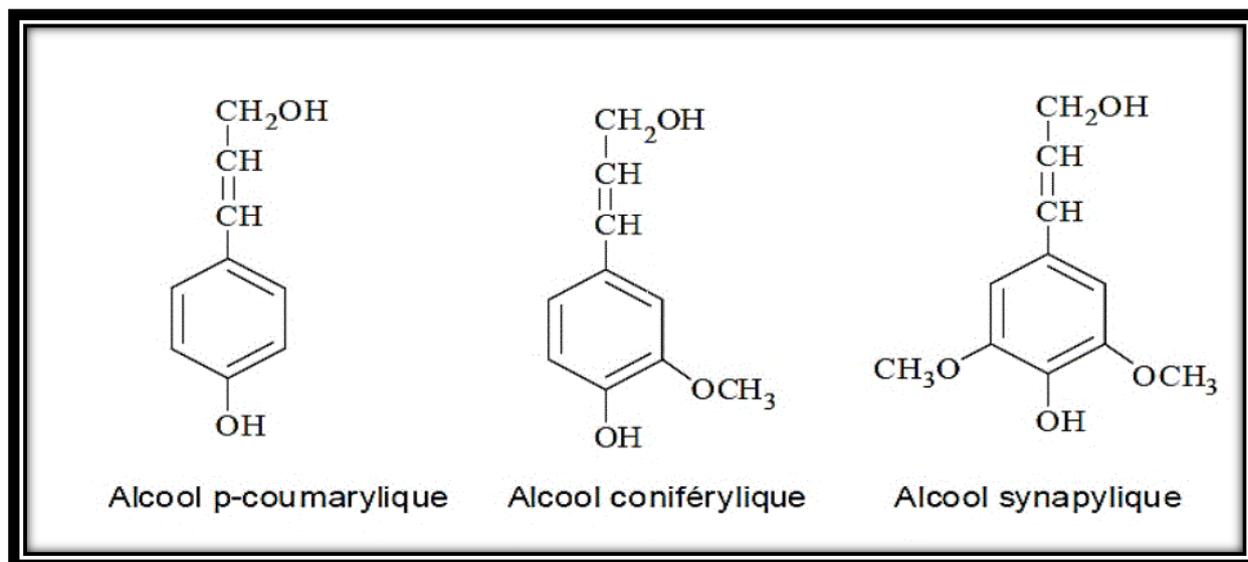


Figure I-12: Les monomères de la lignine [42].

➤ Les hémicelluloses:

Les hémicelluloses sont des polysaccharides, qui se trouvent dans tous les végétaux caractérisés par des masses molaires beaucoup plus faibles que celle de la cellulose et par des structures moins régulières à la fois par la présence de différentes unités dans leurs chaînes et/ou de ramifications. Si l'on considère que le bois est un matériau composite dans lequel la cellulose est la fibre de renfort et la lignine est la matrice, les hémicelluloses jouent le rôle de comptabilisant à l'interface entre ces deux éléments. [19]

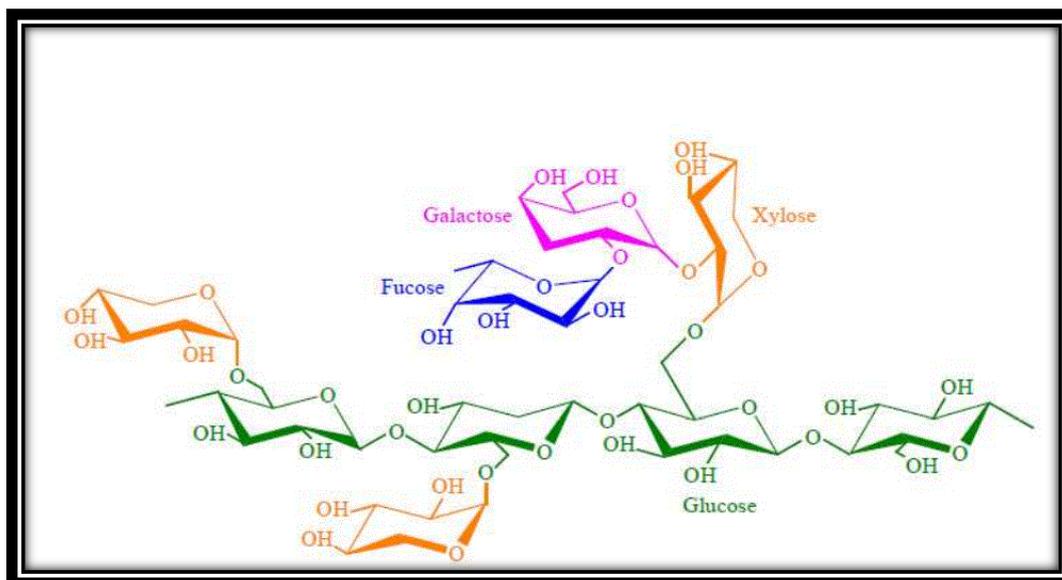


Figure I-13: Structure d'un type de xyloglucane[16].

I-3-2 Matrices:

Le rôle de la matrice est de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est simplement déformable et assure aussi la protection chimique des fibres. Généralement, c'est un polymère ou une résine organique [43].

Les différentes familles de la matrice sont présentées ci-dessous (Figure I-14):

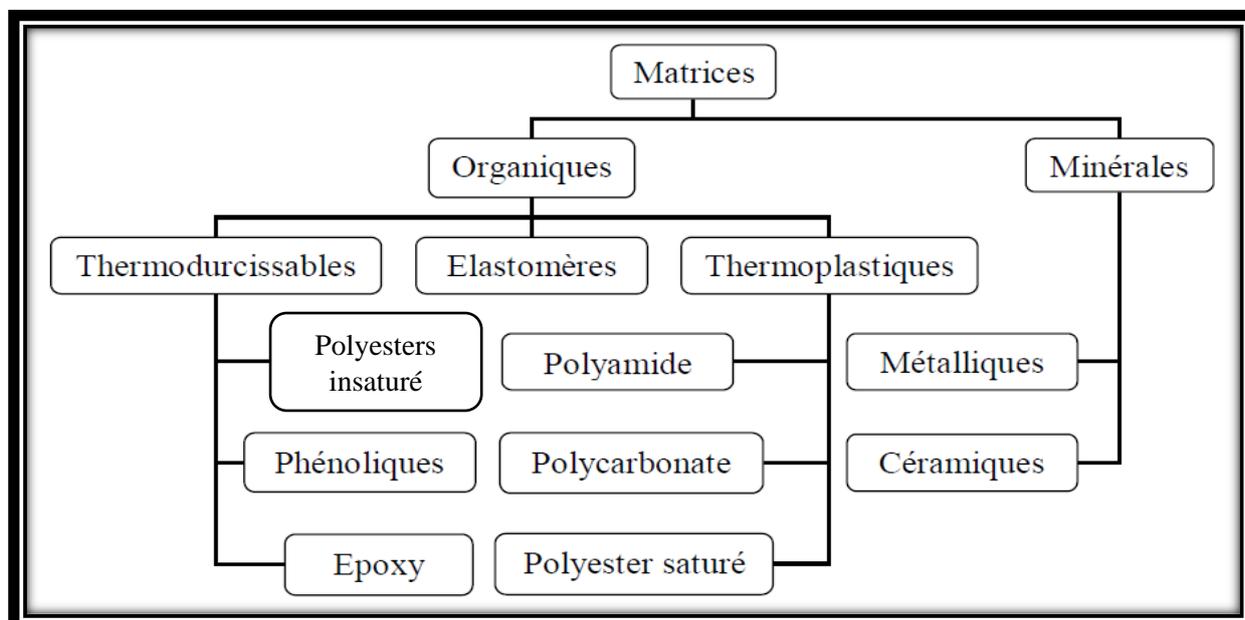


Figure I-14: Différentes familles de matrice [44].

I-3-2-1 Matrices thermoplastiques :

Les résines thermoplastiques sont des solides souvent solubles, formés de chaînes distinctes bien pressées, qui sont liées entre elles par des liaisons secondaires (force de van der Waals, liaisons d'hydrogène) et ensuite mis en forme par chauffage et refroidissement [45].

Elles présentent la propriété de passer de façon réversible de l'état solide à l'état pâteux. La mise en œuvre rapide est possible par thermoformage. Elles présentent la possibilité de soudage et de recyclage du fait de la réversibilité [46].

On cite les exemples suivants :

- Polypropylène (**PP**).
- Polysulfure de phénylène (**PPS**).
- Polycarbonate polyamide (**PA**).
- Polyéther-sulfone (**PES**).
- Polyéther-imide (**PEI**).
- Polyéther-éther-cétone (**PEEK**).

I-3-2-2 Elastomères :

Un élastomère est un polymère présentant des propriétés «élastiques», obtenues après réticulation. Il supporte de très grandes déformations avant rupture. Le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère.

Les matériaux élastomères tels que les pneumatiques sont souvent à base de caoutchouc naturel (sigle NR) et de caoutchouc synthétique(coupage).Le caoutchouc nature est resté longtemps le seul élastomère connu.

Un élastomère est un polymère amorphe et présentant une température de transition vitreuse (T_v) faible (souvent inférieure à -40 °C) [47].

I-3-2-3 Matrices thermodurcissables:

Les thermodurcissables se solidifient ou « durcissent » de manière irréversible lorsqu'ils sont chauffés. Ils ne peuvent pas être remodelés plus tard par un nouveau chauffage. Les thermodurcissables sont habituellement des polymères tridimensionnels dans lesquels le taux de réticulation entre les chaînes est très important une fois qu'ils sont durcis par la chaleur. Les réticulations restreignent les mouvements des chaînes et mènent à un matériau rigide, solide et résistant. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie automobile et les constructions. Ils servent également à créer des jouets, des vernis, des coques de bateau et des colles [48]. Elles ont des caractéristiques mécaniques élevées et une masse volumique faible.

Tableau I-2: Principales différences entre matrices TP et TD[49].

Matrices	Thermoplastiques TP	Thermodurcissables TD
Etat de base	Solide prêt à l'emploi	Liquide visqueux à Polymériser
Stockage	Illimité	Réduit
Mouillabilité renforts	Difficile	Aisée
Moulage	Chauffage + refroidissement	Chauffage continu
Cycle	Court	Long
Tenue au choc	Assez bonne	Limitée
Tenue thermique	Réduite	Bonne
Chutes et déchets	Recyclables	Perdus ou recyclés en charges
Conditions de travail	Propreté	Émanation pour "méthode humide"

Les principales résines thermodurcissables utilisées dans la mise en œuvre des matériaux composites sont [48] :

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

I-3-2-3-1 Polyesters insaturés :

C'est la résine la plus utilisée dans l'application composite de grande distribution. Une résine de polyester insaturé contenant un monomère (généralement le styrène) est réticulée à température ambiante par addition d'un catalyseur de type peroxyde organique et d'un accélérateur. Elle passe successivement de l'état liquide visqueux initial à l'état de gel, puis à l'état de solide infusible. La réaction est exothermique et la température de la résine augmente progressivement depuis le gel jusqu'à un maximum pour redescendre ensuite lentement à la température ambiante.

Le durcissement sera d'autant plus rapide ou, si l'on préfère, le temps nécessaire dans le moule sera d'autant plus court que la courbe de température en fonction du temps se rapprochera davantage de la verticale.

La réaction de durcissement dépend de la réactivité de la résine, de la forme de l'objet fabriqué (épaisseur, etc.), de la nature et du dosage du système catalytique.

Il existe différents types de résines:

- Orthophtalique : la plus courante;
- Isophtalique: qui donne une meilleure tenue à l'humidité;
- Bisphénol: possédant de bonnes caractéristiques chimiques et thermiques [50].

Les avantages et inconvénients des polyesters insaturés sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau I-3 : Les avantages et inconvénients des polyesters insaturés [50].

Avantages	Inconvénients
Bonne adhésion avec les fibres de verre.	Inflammabilité.
Bonne résistance chimique.	Tenue vapeur et eau bouillante.
Mise en œuvre facile.	Retrait important (6 à 15 %).
Tenue en température (> 150 °C).	Durée de conservation en pot limitée.
Prix réduit.	Emission de styrène.

I-3-2-3-2 Résines de condensation :

Les résines de condensation comportent les résines phénoliques, les aminoplastes.

Les résines phénoliques sont les plus anciennes des résines thermodurcissables dont la plus connue est la bakélite [46].

Tableau I-4 : Les caractéristiques de la résine de condensation [46].

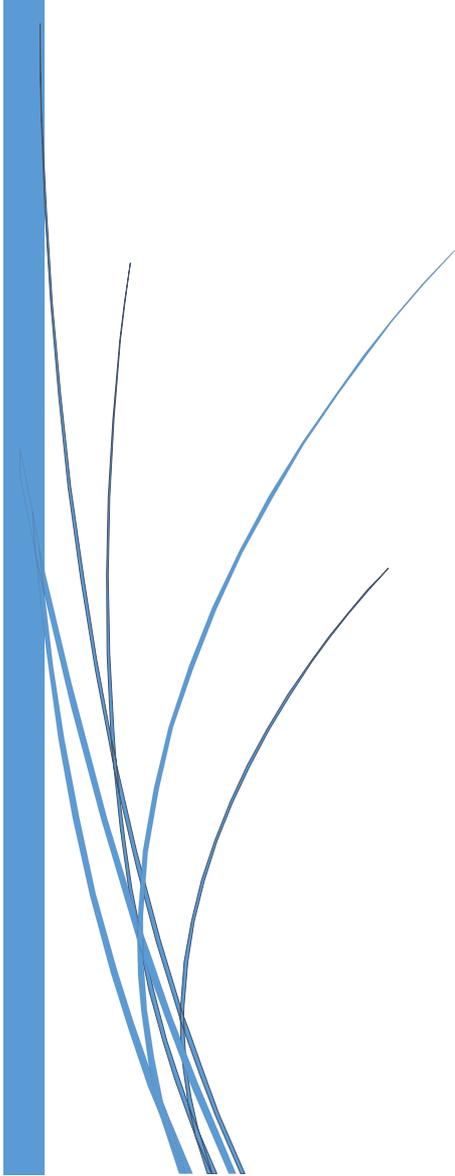
Masse volumique	1200 Kg/m ³
Module d'élasticité en traction	2, 8 à 3,5 GPa
Module d'élasticité en flexion	3 GPa
Contrainte à la rupture en traction	40 MPa
Contrainte à la rupture en flexion	90 MPa
Allongement à la rupture en traction	2, 5 %
Résistance en compression	250 MPa
Température de fléchissement sous charge	120 °C

Dans ce présent travail nous avons utilisé comme matrice thermodurcissable « les résines époxydes ».



CHAPITRE II

**Etude des composites époxy-
amine/fibres naturelles**



II-1 Introduction :

Les résines époxydes ont une place particulière en raison de leur polyvalence dans les applications industrielles. Leur production mondiale est estimée à 1,6 million de tonnes par an, 85% des résines époxydes sont produites aux Etats-Unis, en Europe et au Japon. Une résine époxyde est obtenue par la condensation d'un composé phénolique avec un époxyde [51].

Les résines époxydes sont les plus utilisées après les résines polyesters insaturées. Elles ne représentent cependant que 5 % du marché composite, à cause de leur prix élevé (de l'ordre de cinq fois plus que celui des résines polyesters) [52]. Du fait de leurs bonnes caractéristiques mécaniques, les résines époxydes, généralement utilisées sans charges, sont les matrices des composites à hautes performances (constructions aéronautiques, espace, missiles, etc.).

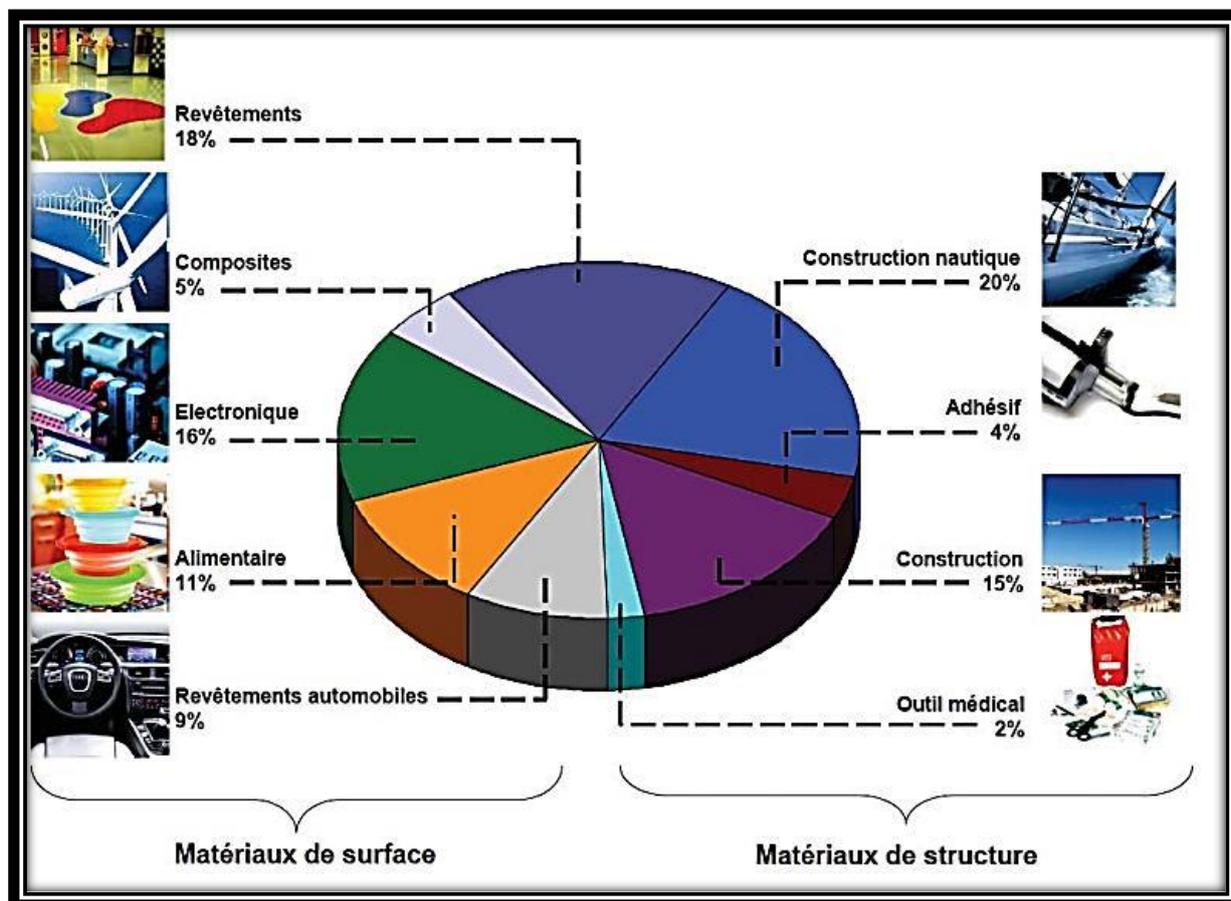


Figure II-1: Diagramme des applications des résines époxydes dans l'industrie [51].

II-2 Historique :

- 1854 : Berthelot et Luca découvrent en partant de la glycérine, un liquide à odeur de chloroforme qui est l'épichlorhydrine du glycol comme dans la Figure II-2.

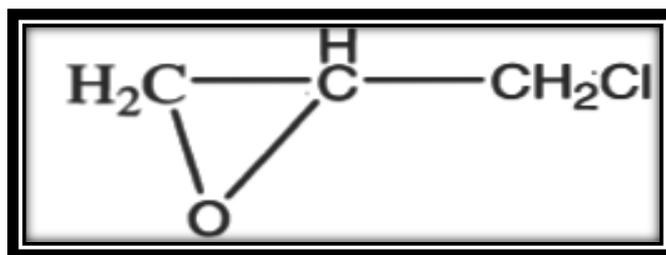


Figure II-2 : L'épichlorhydrine (1-chloro-2,3-époxypropane).

- 1860 : Wurtz étudie le groupe époxyde (Figure II-3).

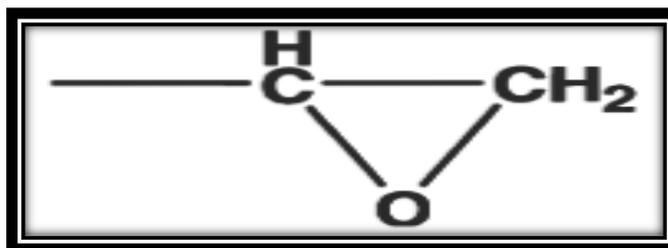


Figure II-3 : Le groupe époxyde.

- 1891 : Dianin obtient du bisphénol à partir de phénol et d'acétone (Figure II-4).

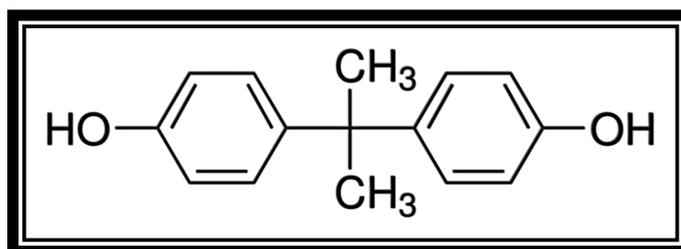


Figure II-4: Bisphénol.

- 1905 : Weinschenk détermine que la réaction entre l'épichlorhydrine et l'anhydride phtalique donne une masse résineuse.
- 1909 : Le chimiste russe Prileschajew découvre que les oléfines réagissaient avec l'acide perbenzoïque pour donner une fonction époxy.
- 1932 : À Zurich, Detrey cherche à remplacer le caoutchouc vulcanisé de prothèses dentaires par des matières synthétiques.
- 1934 : Fairborn, Gibson et Stephen étudient la réaction de l'épichlorhydrine avec le phénol. Schalack et I.G. Farben cherchant à améliorer la teinture de la soie en faisant réagir des dérivés époxydes avec des polyamides. La réaction peut conduire à des colles et à des masses plastiques.

- 1934-1938 : Le suisse Pierre Castan, qui travaille pour les frères de Trey, met au point et brevète les premières résines époxydes obtenues par réaction du bisphénol et de l'épichlorhydrine. La résine est durcie avec de l'anhydride phtalique ou des amines.
Application : exclusivement le moulage de prothèse dentaire.
- 1940 : L'américain Sylvain Grenelée, chimiste de la société de peinture Devoe et Reynolds, combine le bisphénol et l'épichlorhydrine pour obtenir des alcools à haut poids moléculaire.
- 1941 : Shell produit industriellement l'épichlorhydrine à partir du propylène. Elle s'associe à Devoe et Reynolds pour la mise au point de peintures très résistantes à la corrosion et applicables sous l'eau.
- 1946 : La société suisse Ciba, qui a acheté la licence des brevets Castan, présente à la foire de Bâle, les premiers échantillons d'un adhésif puissant pour tous matériaux, l'araldite.
- 1950 : La production industrielle débute pour répondre à une demande croissante de revêtements performants. Les applications des époxydes se développent dans les adhésifs, peintures pour bateaux, installations portuaires, pipe-lines, raffineries, etc. On utilise aussi pour le moulage de plastiques armés à très haute résistance mécanique telles que les pales d'hélicoptères.
- 1968 : Mise au point de la gélification sous pression automatisée. Ceci permet de mouler des pièces de 2 g à 200 kg comme des isolateurs de corps de pompes, des disjoncteurs, etc.
- 1972 : Premiers moulages par injection de résines époxydes solides. Aujourd'hui, les résines époxydes servent aussi bien au bricoleur qu'au fabricant d'engins spatiaux, à la préservation des vieux monuments ou à la copie de pièces de musée [53].

Depuis 1950, plus d'une cinquantaine de structures chimiques distinctes ont été mises au point avec des nuances quant à la masse moléculaire, l'isomérisation, la pureté, etc.

Avec une centaine d'agents de réticulation, des agents modificateurs, des diluants, des charges organiques ou inorganiques, ces résines peuvent être préparées avec une variété infinie de formules. Les époxydes sont considérés comme un avancement technologique sans précédent sur les résines phénoliques et les résines polyesters [54].

II-3 Principaux types de résines époxydes: Il existe plusieurs types de résines époxydes :

II-3-1 Résines époxydes novolaques :

Elles sont obtenues par action du formaldéhyde sur le phénol en solution acide pour obtenir les époxydes formol phénol novolaques ou (époxydes formol crésol novolaques). Ces résines ont une bonne stabilité à haute température, mais elles sont fragiles [55].

II-3-2 Résines époxydes à base d'amines aromatiques :

Il s'agit principalement du TGMMA (Tetra glycidyl methyl diAniline). Ces résines ont d'excellentes propriétés thermiques.

II-3-3 Résines époxydes à base de para-aminophénol:

C'est une résine trifonctionnelle appelée le Triglycidyléther du para-aminophénol (TGPAP), très utilisée pour la fabrication des pré-imprégnés et les adhésifs.

II-3-4 Résines époxydes souples :

Les résines époxydes souples ne comportant pas de noyau aromatique. Elles peuvent se mélanger avec d'autres résines époxy pour améliorer leur résistance au choc. Par ajout de brome ces résines ont un meilleur comportement à la chaleur [56].

II-4 Durcisseur :

Un durcisseur est ajouté (deuxième composant) permettant la formation d'une molécule tridimensionnelle par création de ponts intermédiaires entre les chaînes linéaires.

Il existe plusieurs types de durcisseurs dont les plus utilisés sont les amines primaires et secondaires. Leur choix détermine le type de liaisons formées et le degré de réticulation. Ils influent sur la vitesse de réaction et la température de transition vitreuse. De cette façon ; ils agissent directement sur la résistance chimique et les propriétés mécaniques du réseau époxy [57].

Le choix du durcisseur est fonction de l'application envisagée et des caractéristiques du produit fini. Les durcisseurs peuvent agir entre 15 et 200°C, suivant leur nature chimique [58].

On deux groupes :

- **Durcisseurs acides** : ils représentent de 30 à 150 % du poids de la résine. Ce sont en général des anhydrides d'acides.
- **Durcisseurs basiques** : ils représentent de 5 à 100 % du poids de la résine. Ce sont habituellement :
 - ✓ Des amines aromatiques (agissant généralement à chaud) : diaminodiphénylmétal, phénylène diamine
 - ✓ Des amines aliphatiques ou cycloaliphatiques (agissant généralement à température ambiante) triéthylène, tétramine, méthylène diamine
 - ✓ Des polyaminoamides.

- ✓ Des additifs de polyamines aliphatiques (mélanges de résines ayant partiellement réagi et contenant un excès d'amines) [59].

II-5 Mécanisme de la réticulation :

La réticulation est le processus de branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, sous l'action par exemple de la température. L'objectif est de constituer un réseau de masse moléculaire plus élevée que les polymères de départ et qui présentent des propriétés physico-chimiques adaptées aux applications envisagées [60].

II-6 Réseau époxy-amine:

Un réseau époxy est en général formé par polycondensation ou polyaddition d'un mélange monomère époxyde et d'un durcisseur dans lequel un au moins des composants a une fonctionnalité supérieure à 2 afin d'obtenir un réseau après réaction [61].

De nombreux autres systèmes réticulant peuvent être utilisés comme les anhydrides d'acide, les polyamines aromatiques ou aliphatiques, les alcools et les acides... Les durcisseurs les plus utilisées sont de type amine. Les amines aliphatiques sont plus réactives que les amines aromatiques grâce à leur plus grande basicité. En particulier, les résines époxyde réticulées avec les durcisseurs amines peuvent présenter une température de transition vitreuse très élevée (100 °C ; 250 °C), elles ont aussi une excellente stabilité thermique et une bonne résistance aux produits chimiques. La variation de la viscosité au cours de leur réticulation est étroitement liée au mécanisme réactionnel entre les groupes époxy et les groupes amines primaires et secondaires [62].

La réticulation d'une résine époxyde fait intervenir une diamine ou un anhydride cyclique qui réagit sur des groupements époxydes comme cela est indiqué dans la Figure II-5 :

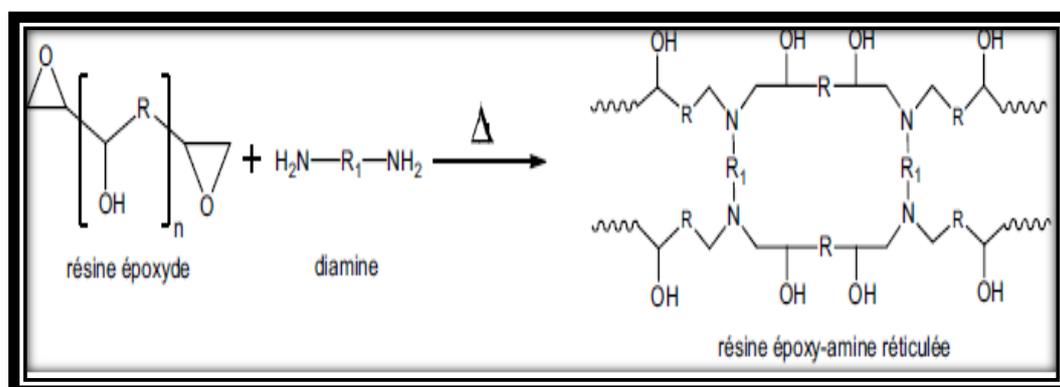


Figure II-5: Réticulation d'une résine époxy/amine [60].

La réticulation avec une amine a lieu par réaction de la fonction amine sur le groupement époxyde. C'est l'amorçage de la réticulation. Le premier réseau amine est formé puis réagit en chaîne sur d'autres fonctions époxydes. Lorsque toutes les fonctions époxydes sont ouvertes et/ou que tous les groupements amines sont liés, la résine est réticulée. Elle est aussi appelée résine « époxy-amine » [60].

II-7 Mécanismes de réticulation des pré polymères époxydes avec des durcisseurs de type amines :

La réaction d'une amine primaire avec des groupes époxy conduit à plusieurs possibilités. La structure du réseau formé lors de la réticulation est influencée par les vitesses relatives des différentes réactions.

La réaction d'un groupe époxy avec une amine primaire produit un alcool secondaire et une amine secondaire (réaction 1). L'amine secondaire réagit à son tour avec un groupe époxy pour donner une amine tertiaire et deux alcools secondaires (réaction 2). A chaque réaction entre un époxyde et un hydrogène d'amine, il y a formation d'un groupement hydroxy-propyléther. Ces séquences jouent un rôle primordial sur les propriétés du matériau à température ambiante (figure II-6) [59].

La réactivité des amines dépend de leur basicité, les amines aliphatiques étant les plus réactives et les amines aromatiques les moins réactives. Les réactions (1) et (2) se font suivant le même mécanisme. Cependant, les groupements amines secondaires étant plus encombrés stériquement que les groupements amines primaires, les constantes de vitesse des réactions (1) et (2) peuvent être différents.

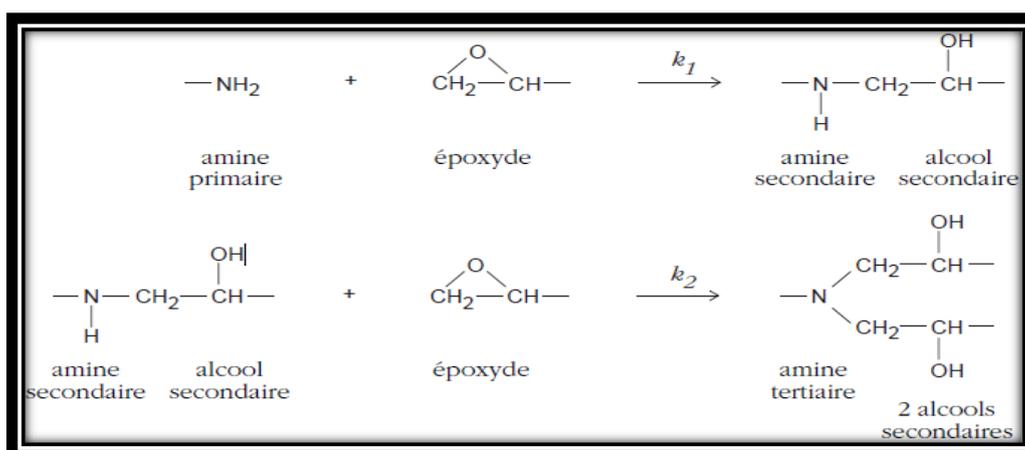


Figure II-6 : Principales réactions chimiques ayant lieu lors de la réticulation [59].

II-8 Différentes techniques de moulage:

L'élaboration de matériaux composites chargés fibres naturelles se fait en général par plusieurs techniques, les plus utilisées sont :

- ❖ **Moulage par compression:** qui domine largement, des investissements importants sont notés en moulage par compression, utilisant des fibres naturelles, en Chine, Inde et Iran [63] [64]. La compression fait généralement appel à des feuilles de non-tissé, ou mat, composées de fibres végétales seules, ou en mélange avec des fibres synthétiques. Le procédé est aujourd'hui bien connu, et l'on sait qu'il ne convient pas aux pièces de grande taille, au design complexe, et qu'il génère beaucoup de déchets [65].
- ❖ **Moulage par injection:** qui est avantageux par rapport au moulage par compression. C'est la technique qui progresse le plus pour les fibres végétales, en les associant à des thermoplastiques comme le PP, PEHD ou ABS [66] [67] [68]. Elle convient bien aux pièces de structures et aux pièces techniques.
- ❖ **Moulage par transfert de résine (RTM):** technique utilisée généralement pour les résines thermodurcissables. Elle consiste en l'injection à basse pression en amont et/ou assistance du vide à l'aval, de résine liquide réactive (exemple : époxy/amine) dans un moule fermé contenant des assemblages de fibres. La pièce est ensuite polymérisée dans le moule, suivi éventuellement d'une post cuisson. Toutes les formes classiques de renforts (unidirectionnels, mats à fibres longues ou courtes ...) peuvent être utilisées en RTM [69] [70] [71].

Après avoir utilisé les fibres naturelles dans des thermoplastiques, plusieurs recherches ont été faites ces dernières années avec les thermodurcissables [72] [73] [74]. « Compositec », le centre technique basé au Bourget-du-Lac (Savoie), s'est chargé des études avec des résines thermodurcissables [63] [71]. Les essais menés ne sont pas concluants : les pièces, réalisées par imprégnation (injection RTM et BMC) de résines époxydes ou polyester dans un feutre non tissé de fibres végétales (chanvre, lin, jute, sisal/coco), ont des propriétés mécaniques très inférieures à celles des thermodurcissables renforcés de fibres de verre. [75].

II-9 Avantages et les inconvénients de la résine époxyde :

Les avantages et inconvénients de la résine époxyde sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau II-1 : Les avantages et inconvénients de la résine époxyde [46].

Avantages	Inconvénients
Tenue mécanique, thermique, chimique.	Prix élevé.
Faible retrait (1 à 2 %).	Sensibilité à l'humidité et aux UV.
Excellente adhérence sur fibres.	Vieillessement sous température.
Auto-extinguibilité.	Sensibilité aux chocs.
Mise en œuvre facile, sans solvant.	Temps de polymérisation lent.

II-10 Domaines d'application de la résine époxyde :

Les résines époxydes sont exploitées dans différents domaines :

- La Peinture (peinture pour béton, peinture marine anticorrosion, peinture automobile).
- Fabrication de différents produits on peut citer : les produits de collage (Araldite, Epitoke), les vernis, les ciments imperméables et d'enduits.
- Fabrication de stratifiés dans l'industrie aéronautique.
- L'enrobage des circuits électroniques ou électriques.
- La fabrication des moules et des noyaux de fonderie.
- La fabrication de planches à voile, de skis ou de bateaux de plaisance à hautes performances [76].

II-11 Etat d'arts:

Dans cette partie, on a présenté une synthèse bibliographique qui englobe les principaux travaux de la littérature concernant l'étude des composites à base d'une matrice époxy-amine et fibre naturelle :

- **A. SBIAI et al. (2011) [62]:** ont pu valoriser les rejets agricoles du palmier dattier par leur introduction comme renfort fibreux dans la préparation des biocomposites à matrice polyépoxyde (DGEBA/IPD). Le suivi de mise en forme par RTM (moulage par transfert de résine) a montré un effet positif de l'oxydation sur le déroulement de l'injection. Une meilleure mouillabilité du mat des fibres oxydées par la résine est à l'origine de l'amélioration du procédé.
- **C. Barrere et al. (1997) [61] :** a fait le point sur l'état actuel des connaissances concernant les résines époxydes réticulées par des polyamines, et plus particulièrement sur le mécanisme de la réticulation des résines époxydes avec les

agents de réticulations de type amine et sur la morphologie des systèmes réticulés et les paramètres qui les influencent.

- **Biswas et al. (2010) [63]**: ont mené une étude comparative entre les fibres naturelles et fibres synthétiques. Ils ont utilisées fibres du bambou et fibres de verre pour renforcer les composites à base d'une matrice époxyde. Ils ont prouvé que les propriétés mécaniques des composites à base de fibre de bambou sont inférieures à celles du composite à base de fibres de verre tandis qu'une forte amélioration de la résistance à l'usure a été remarquée quand les fibres de verres sont remplacées par des fibres de bambou.
- **K. Hamamousse et al. (2019) [77]** : ont analysé la réponse à l'impact à faible vitesse de panneaux renforcés par des fibres d'alfa courtes. Des éprouvettes de traction et des panneaux orthogrides ont été fabriqués avec deux types de résines époxydes (Medapoxy et Araldite époxy) et différentes fractions de fibres alfa écrasées et tamisées (fraction volumique de fibres (Vf) de 10% à 50. Les résultats obtenus ont montré que les échantillons avec Medapoxy sont plus ductiles, tandis que les composites avec Araldite époxy sont plus fragiles-élastiques.
- **J. Gassan (2002) [78]** : a étudié le vieillissement hydraulique des composites qui se caractérise par l'apparition de fissures. Ces fissures dépendent de la ductilité et du type de matrice, ainsi que du module de la fibre. L'humidité se disperse dans le composite et augmente les fissures entre les fibres et la matrice. Leurs résultats montrent une diminution progressive de la résistance et de la dureté avec une augmentation du taux d'eau absorbé par les matériaux composites.
- **T.M.H. Nguyen et al. (2007) [79]** : ont étudié des systèmes époxy-amine complexes contenant une faible teneur (<1%) de bisphénol A. L'activité catalytique du bisphénol A, a été étudiée par analyse calorimétrique différentielle (DSC) en conditions isotherme et non-isotherme. Un nouveau mécanisme prenant en compte la présence du bisphénol A, a été proposé. Des valeurs pertinentes des paramètres cinétiques et thermodynamiques de chacun des actes élémentaires du mécanisme ont été obtenues. Ce mécanisme permet également de prévoir les cinétiques de réticulation de systèmes présentant des teneurs en catalyseur différentes. Le comportement en immersion dans l'eau des réseaux époxyde - aminé a été étudié par différentes techniques, une reprise de réticulation dans les réseaux sous réticulés a été observée

lors de l'immersion dans l'eau à 20°C. Cela a été attribué à un effet plastifiant et catalytique des molécules d'eau. Par ailleurs, les résultats obtenus suggèrent que, dans le cas de réseaux à degré d'avancement élevé, la cinétique de sorption est contrôlée par la distance entre les sites polaires de la structure. Ce constat ne peut être généralisé à l'ensemble des réseaux époxyde-aminé.

- **P.C. Georgel. (2009) [80]** : à varier des résines époxydes et des fibres naturelles afin produire des matériaux composites. En particulier, l'étude a porté sur la fabrication et la caractérisation de plusieurs types de résines époxydes et aussi sur plusieurs types de fibres naturelles en utilisant des amines comme agent de réticulation (durcisseur). Les échantillons ont été caractérisés en termes de densité, morphologie et propriétés mécaniques (tension, flexion et torsion). Leurs résultats démontrent que l'utilisation des fibres naturelles conduit à une augmentation considérable des propriétés mécaniques des résines époxydes. Ils ont constaté que les meilleurs résultats ont été obtenus avec des fibres de bois.
- **M. ROKBI et al. (2011) [81]** : Ils ont étudié des traitements alcalins de différentes concentrations de NaOH (1, 5 et 10%) durant 0, 24 et 48h sur les fibres Alfa. Leurs résultats montrent que la contrainte et le module de flexion du composite à base d'une résine polyester renforcé par des fibres traitées à 10% de NaOH durant 24h s'améliorent de l'ordre de 60% et de 62% respectivement comparés à ceux du composite à renfort non traité. En revanche, pour un traitement des fibres (NaOH à 5%) durant 48h, les propriétés mécaniques du composite diminuent. Cette diminution est liée principalement à la réduction de la lignine qui lie les fibrilles de cellulose.
- **Liang et al [82]**: ont étudié l'effet de traitement alcalin de surface de fibres de bambou courtes sur les propriétés mécaniques, thermiques des composites époxy-amine renforcés avec différentes longueurs de fibres de bambou 5mm, 10mm, 15mm. Les fibres ont été traitées avec différentes teneur en NaOH (2%,6%,10%) pendant 12h. l'objectif de leur étude était de trouver la concentration en NaOH idéale pour le traitement interracial des fibres de bambou. Les tests de traction réalisés selon les normes ASTM D638 a révélé l'amélioration de la résistance à la traction et la limite d'élasticité des composites traités avec 6% NaOH.
- **George et al. (1999) [83]** ont caractérisé les propriétés mécaniques des époxydes renforcées avec des fibres de lin. Différents traitements ont été utilisés afin de modifier l'interface fibre-matrice et des tests en traction avec une vitesse de 1

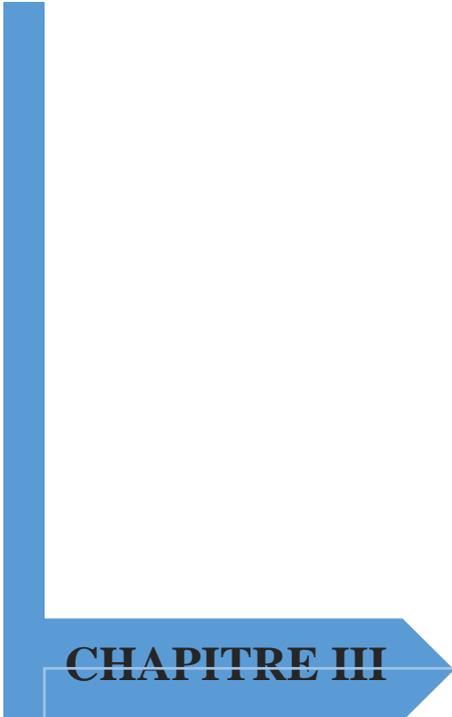
mm/min ont été faits. Les résultats montrent que l'ajout de 35% de fibres de lin donne une augmentation de 20% du module en traction.

- **M. González et al. (2012) [84]** : ont démontré comment extraire des informations pertinentes des spectres pour identifier les composants typiques des résines et des durcisseurs. Suivre les variations temporelles de bandes spécifiques permet d'extraire les paramètres cinétiques pertinents pour mieux comprendre le mécanisme de réaction spécifique du processus de durcissement. L'inspection de changements subtils dans la ligne de base peut être corrélée avec les processus de miscibilisation ou de séparation de phase. L'analyse détaillée des bandes OH permet d'extraire des informations sur les interactions intermoléculaires entre les composants de la résine.
- **Sapuan et al. (2005) [85]** : ont déterminé les propriétés mécaniques de l'époxyde renforcée avec des fibres de noix de coco. Ils ont utilisé un ratio résine-durcisseur de 5 / 1 et les composites contiennent 30% de fibres. Leurs études se composait de trois types de stratifiés. Leurs résultats indiquent que la résistance à la traction et à la flexion de l'époxyde renforcée avec des fibres de noix de coco a été plus élevée dans le cas de traitements avec du NaOH, mais a diminué avec la présence des agents de couplage.
- **Bisanda et al (1991) [86]** : ont étudié l'effet du traitement de salinisation et mercerisations des fibres de sisal sur les propriétés mécaniques et physiques des composites époxyde/fibres de sisal. Leurs résultats montrent que les deux traitements améliorés la résistance des composites à l'humidité. Et ils sont arrivés à prouver que le taux d'absorption d'eau élevé, réduit considérablement les propriétés mécaniques des composites.
- **Scida et al (2011) [87]** : ont évalué l'influence d'absorption de l'eau sur les propriétés mécaniques des composites à base de résine époxyde et de fibres de lin. Deux matériaux composites ont été étudiés : le premier est un stratifié à fibres quasi-unidirectionnelles et le second est à renfort de type sergé. Leurs résultats montrent que l'humidité influe sur le comportement mécanique des deux matériaux, en provoquant une diminution du module élastique et une augmentation de la déformation lorsque l'eau diffuse dans le matériau. Ces variations de comportement sont également liées à la nature du renfort puisque les variations constatées sur le composite à renfort sergé sont plus élevées par rapport au composite unidirectionnel.

- **Balnois et al (2007) [88]** : ont traité les fibres de lin par des traitements successifs : à base de soude (10g/l), d'anhydride acétique et d'acide formique. Ils ont conclu que le traitement chimique des fibres naturelles apporte une augmentation des propriétés d'adhésion entre la fibre et la matrice. De plus, le traitement des fibres de lin par ce procédé rend la surface des fibres plus lisse et diminue sa rugosité.
- **Joshy et al (2007) [89]** : ont traité les fibres d'Isora par 1% d'une solution alcaline à 30°C pendant 4h pour renforcer comme renforcer la matrice polyester. Ils ont observé que les propriétés mécaniques des composites élaborés sont meilleures avec les fibres traitées qu'avec les fibres non traitées. Ils sont arrivés à conclure que le traitement alcalin des fibres d'Isora conduit à une amélioration des propriétés rhéologiques des matériaux composites.
- **Abdal-Hay et al (2012) [90]** : ont mené une étude sur l'effet de la dimension des fibres de palmier et le traitement alcalin sur les propriétés mécaniques des fibres et des composites époxydes renforcés par des fibres de palmier. Leurs résultats montrent qu'après le traitement alcalin, la résistance à la traction et la déformation à la rupture de la fibre ont augmenté de 57% et de 24.7%, respectivement. D'autre part, les propriétés en traction des composites ont augmenté après le traitement, dû à la diminution de la taille du diamètre des fibres.
- **Khalil et al [91]**:ils ont examiné l'effet de la durée de traitement alcalin des fibres typha sur la compatibilité interfaciale des composites époxy –typha. Les chercheurs ont indiqué une amélioration dans les propriétés mécaniques des composites renforcés de fibres de typha traitées, mais après 8hb du traitement alcalin ils ont observé une diminution de la résistance à la traction et la résistance au choc des composites, cela était dû à la dégradation des molécules cellulosiques après un traitement prolongé.
- **J. Igboekwe et al (2020) [92]** : ont mené une étude expérimentale sur les effets de la teneur en fibres sur la résistance mécanique, la morphologie de surface et la résistance chimique du composite époxy/fibre de rotin ont été étudiés. Par l'analyse de la microscopie électronique à balayage (MEB), Leurs résultats montrent que la fibre de rotin a amélioré l'adhérence faciale et une distribution assez uniforme de la fibre dans la matrice. Des résultats similaires ont été observés pour les résistances à la flexion et à la traction avec une augmentation graduelle des résistances avec la charge de remplissage. Les propriétés mécaniques se sont améliorées avec

l'augmentation de la charge en fibres, atteignant un pic à 25 % en poids. La meilleure résistance à la traction et à l'impact a été obtenue à 25 % en poids de charge avec une valeur de 19,271 MPa et 18,876 J/m. La dureté a augmenté de 4,48 % à 15 % en poids, de 6,55 % à 20 % en poids et de 7,46 % à 25 % en poids, ce qui représente la dureté la plus élevée pour chaque pourcentage en poids de fibres considéré. La résistance à la flexion obtenue pour les échantillons présentés a augmenté avec la teneur en fibres, tandis que le meilleur résultat de résistance à la flexion de 27,542 MPa a été observé à 25 % en poids de fibres.

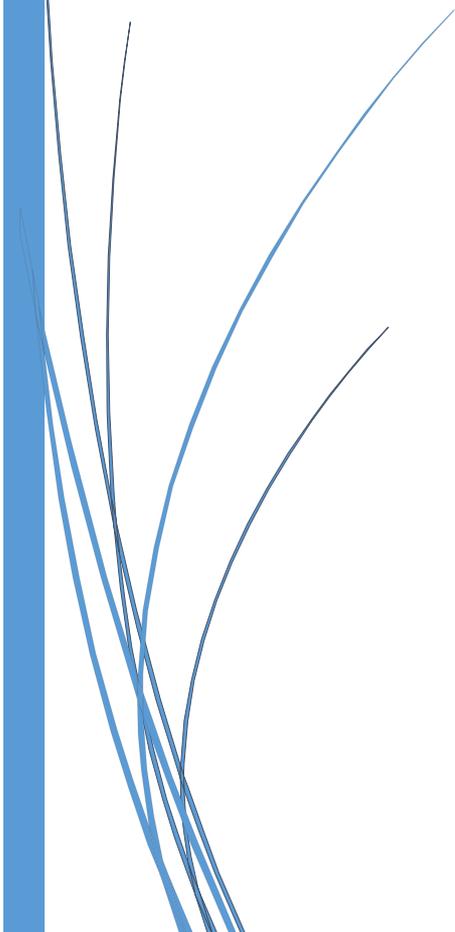
- **Weyer & al. (2002) [93]** : ont effectué une caractérisation chimique sur les résines époxydes réticulées par des durcisseurs de type diamines. Leurs résultats du FTIR montrent une grande réactivité est attribuée à la forte nucléophilie de l'atome d'azote du groupe amino. Bien qu'elle soit conditionnée par sa structure chimique. Le groupe amino présente des absorptions bien définies dans l'infrarouge moyen et proche. Les principales absorptions dans le domaine moyen sont l'étirement et la déformation des liaisons N-H et la déformation de ces liaisons. Ces bandes reflètent également certaines différences entre les amines primaires et secondaires. Cristallinité élevée, Cela peut s'expliquer par l'élimination des parties amorphes comme la lignine et l'hémicellulose pendant le traitement alcalin.



CHAPITRE III



**Matériaux et techniques
de caractérisations**



III-1 Introduction:

Dans ce chapitre, nous allons présenter les produits utilisés dans notre travail ainsi que les matériaux et les techniques de caractérisation qui sont : FTIR, ATG, DTG, absorption d'eau et le test de dureté.

III-2 Présentation des produits utilisés:**III-2-1 Résine époxyde :**

Le prépolymère diépoxyde utilisé est un diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA ; commercialisée par RESIN PRO), (CAS : 25068-38-6), avec une masse volumique de 1126 Kg/cm³ à 20 °C, fourni par La Porta Danilo Viale Mazzini, 77, 19038 Sarzana (SP) - Ligurie – Italie, sous le nom commercial “ RESIN PRO “.

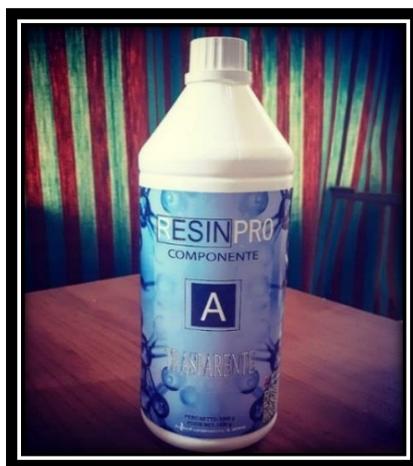


Figure III-1: Résine époxyde.

Les propriétés physiques et chimiques de la résine époxy sont présentées dans le **tableau III-1** selon la fiche technique mentionnée ci-dessous :

Tableau III-1 : Les propriétés physiques et chimiques de la résine époxy (DGEBA).

Propriétés	Evaluation
État physique à 20 °C	Liquide
Apparence	Transparente
Point d'ébullition à la pression atmosphérique	290 °C
Pression de vapeur à 50 °C	1 Pa
Température d'auto-inflammation	400 °C
Viscosité cinématique à 20 °C	12,33 cSt
Viscosité dynamique à 20 °C	13,88 cp

❖ Indices de la sécurité :

- Chimiquement stable dans les conditions de stockage, de manipulation et d'utilisation.
- Éviter tout contact involontaire avec les composés aminés : dans le cas de masses plus importantes de 0,5 kg peut se développer une réaction exothermique à haute température et libération de CO₂.
- En cas de décomposition thermique ou d'incendie, il peut se dégager des gaz et des vapeurs potentiellement dangereux pour la santé. Libérés monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, chlore, oxyde d'azote peut réagir avec la vapeur d'eau pour former de l'acide nitrique corrosif.

III-2-2 Durcisseur :

Il s'agit de l'isophorone diamine (IPD) (CAS: 2855-13-2) qui est une amine avec une composition de [3-aminométhyl-3,5,5-triméthylecyclohexylamine] et avec une masse volumique de 979Kg/cm³ à 20 °C, qui contient un groupement aliphatique et un autre cycloaliphatique. Ce durcisseur est sous forme de liquide à la température ambiante avec une masse molaire de 170g/mol et une fonctionnalité égale à 4. Fourni par La Porta Danilo Viale Mazzini, 77, 19038 Sarzana (SP) - Ligurie – Italie, sous le nom commercial “ RESIN PRO “.



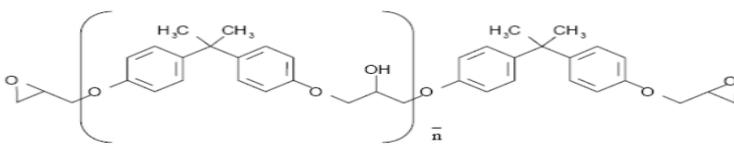
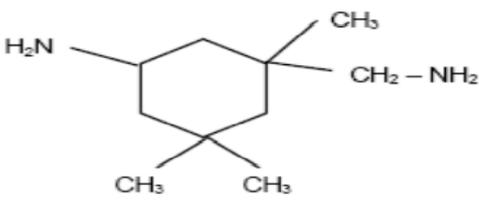
Figure III-2 : Agent de réticulation.

Les propriétés physiques et chimiques du durcisseur (Isophorone Diamine) sont telles que présentées par la fiche technique du tableau **III-2** ci-dessous :

Tableau III-2 : Les propriétés physiques et chimiques du durcisseur (IPD).

Propriétés physiques	Evaluation
État physique à 20 °C	Liquide
Apparence	Transparente
Couleur	Incolore
Point d'ébullition à la pression atmosphérique	226 °C
Pression de vapeur à 50 °C	56 Pa (0 kPa)
Pression de vapeur à 20 °C	4 Pa
Température d'auto-inflammation	380 °C
Viscosité cinématique à 20 °C	3,36 cp
Viscosité dynamique à 20 °C	3,29 cp

Tableau III-3 : structures chimiques des produits utilisés [62].

Réactifs	Structure chimique
Prépolymère DGEBA	
L'isophorone diamine	

III-2-3 La fibre alfa :

Dans la vaste étendue des fibres végétale, nous avons opté pour la fibre d’Alfa (**Stipa Tenacissima**). La plante utilisée est issue des steppes Algériennes. Ses propriétés sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau III-4 : Différentes propriétés de la fibre d’alfa [30].

Disponibilité par an au plan mondial (Milliers tonnes)	Composition chimique (%)				Densité	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture MPa	Module de Young GPa
	Cellulose	Lignine	Hémicellulose	Cendre				
500	33-38	17-19	27-32	6-8	1.4	1.5-2.4	134-220	13-17.8

III-3 Elaboration des matériaux composites thermodurcissables :

III-3-1Le traitement alcalin de la fibre d’alfa :

Le traitement des fibres d’alfa a été effectué avec un traitement alcalin (5%). La fibre a été initialement immergée dans une solution de NaOH à 5% et agitée pendant 2 h à température ambiante. La fibre a été retirée de la solution NaOH, neutralisée avec une solution d'acide acétique à 1%, et finalement lavée avec de l'eau distillée. Un pH final de 7 a été maintenu. Les fibres traitées ont ensuite été séchées dans un four à 60 C° pendant 12 heures [94].



Figure III-3: Fibre d’alfa traité



Figure III-4 : Fibre d’alfa non traitée

III-3-2Elaboration des plaques composites :

Le prépolymère DGEBA est pesé dans un bécher puis le durcisseur isophorone diamine est rajouté goutte à goutte en quantité stœchiométrique. Le mélange est bien agité

manuellement à l'aide d'une spatule en inox avant d'ajouter 10% de fibre lentement et en maintenant l'agitation. Après une dispersion homogène et une bonne imprégnation des fibres par le mélange de prépolymères. Le mélange composite est transvasé dans un moule en acier de dimension (200 x 200 x 4) mm³ puis mis à l'étuve à 80 °C. Le cycle de cuisson est de 2h sous 80°C puis à 120°C pendant 2h ensuite les plaques ont été mises dans une étuve à vide pour être post-cuites à 160°C pendant 2h. Les plaques sont mises enfin dans un dessiccateur pour éviter l'absorption d'humidité [62].



Figure III-5 : Elaborations des plaques composites.

III-4 Techniques de caractérisations :

III-4-1 Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR):

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse physique rapide, simple à mettre en œuvre et ne nécessitant que peu de quantité de matière à analyser. Basée sur les transitions entre les états vibrationnels et rotationnels d'une molécule.

Elle permet de connaître la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur un spectre.

Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes. Elle permet d'avoir des informations sur la structure moléculaire d'un composé donné en détectant la présence de groupements fonctionnels dans ce composé [62].

Dans cette présente étude les spectres IR de la fibre issue des déchets de menuiserie traité et non traité ont été enregistré sur un spectrophotomètre de type SHIMADZU FTIR -

8400 S, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4cm^{-1} dans la région 400 cm^{-1} à 4000cm^{-1} . L'analyse est réalisée sur des mélanges de KBr et la résine sous forme de pastilles de proportion 0,08 et 0,02 mg respectivement, préparées sous une pression de l'ordre de 90 kN.



Figure III-6: Appareil FTIR piloté par un micro-ordinateur.

III-4-2 L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) :

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui permet la mesure de la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps [62]. Elle permet d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de la température [84]. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type **SETARAM TGA 92**, piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 10 à 20 mg est introduite dans un creuset en platine. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermobalance sous atmosphère inerte d'azote dans un intervalle de température de 20 à 700°C avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min.

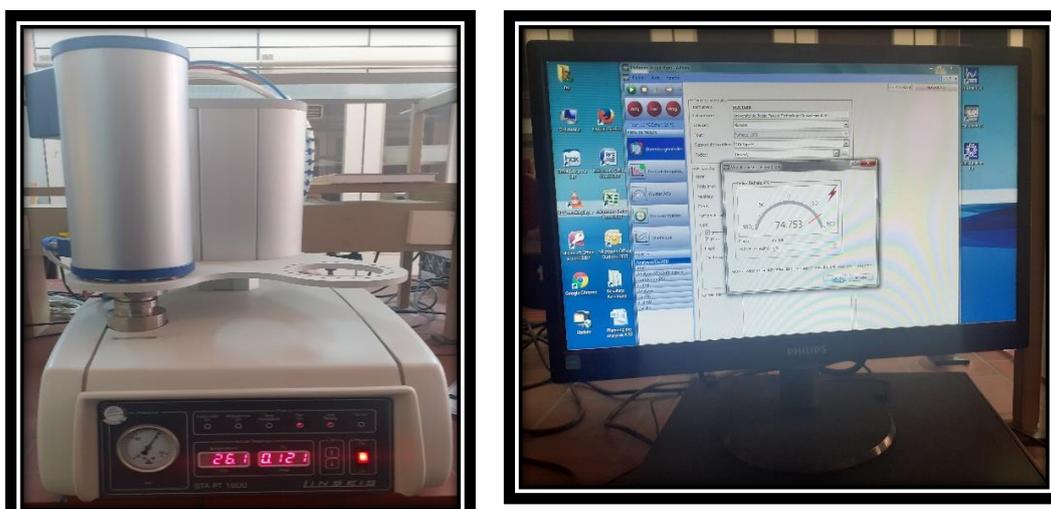


Figure III-7 : Appareil Thermogravimétrique piloté par un micro-ordinateur.

III-4-3 Le test d'absorption d'eau :

Les tests d'absorption d'eau ont été effectués selon la norme **ASTM D 5529[95]**. Avant les tests, le poids des échantillons a été mesuré, puis tous les échantillons ont été immergés dans de l'eau distillée à température ambiante dans un intervalle de temps de 30 jours, après cette période, les composites absorbés ont été retirés de l'eau et essuyés avec du papier absorbant avant que le poids ne soit mesuré.

Le pourcentage d'humidité [WA%] de biocomposite a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$WA\% = \frac{M_1 - M_0}{M_0} * 100$$

Avec : M_0 : la masse de l'échantillon avant l'immersion dans l'eau distillée.

M_1 : la masse de l'échantillon après l'immersion dans l'eau distillée.

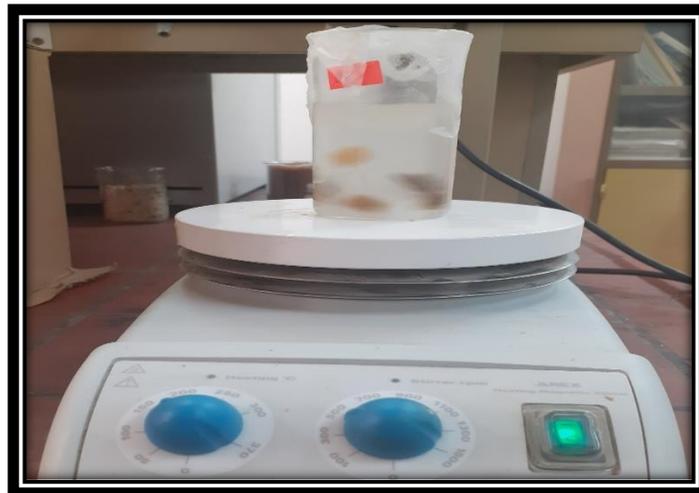


Figure III-8 : Test d'absorption d'eau.

III-4-4 Test de dureté :

L'essai de dureté a été effectué selon la norme **NF T51-109**, à l'aide d'un duromètre de type shore D, constitué essentiellement d'un pied presseur, pénétrateur et d'un cadran permettant de lire l'enfoncement du pénétrateur au bout de 15 secondes. La photo de l'appareille brancher à un micro-ordinateur est illustrée sur la figure III-7.

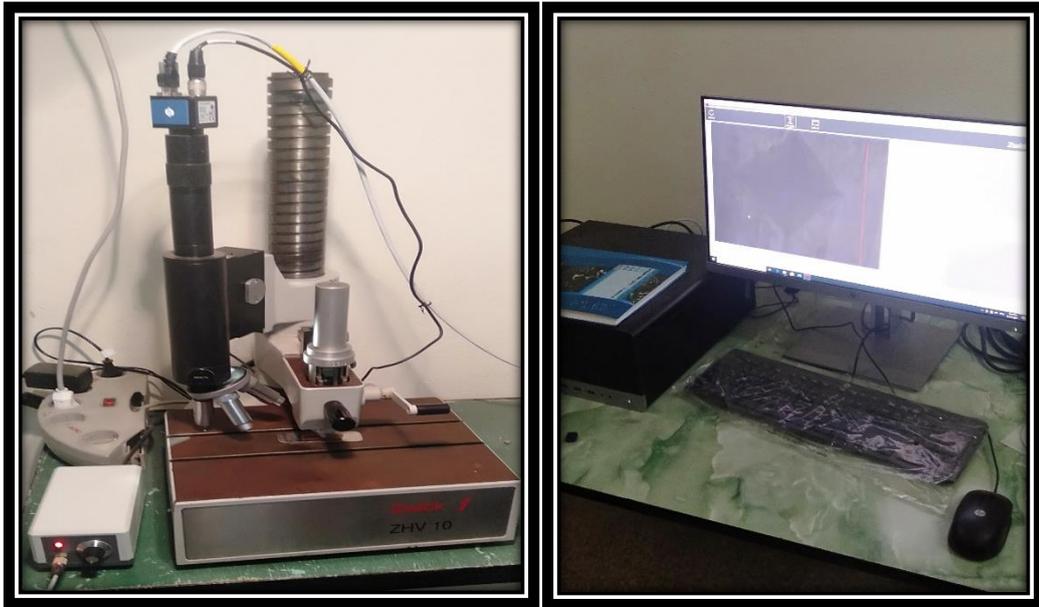


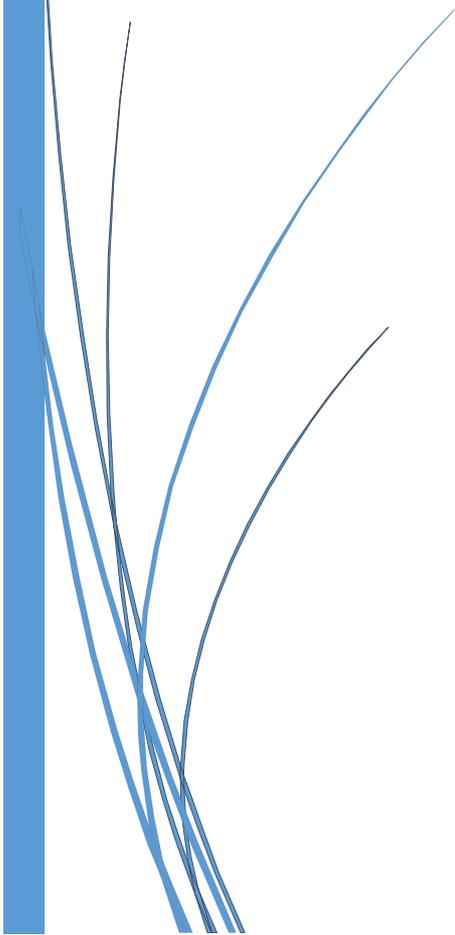
Figure III-9: Un duromètre piloté par un micro-ordinateur.



CHAPITRE IV



Résultats et discussions



IV-1 Introduction :

Les résultats obtenus des différents tests effectués, sont présentés et discutés dans ce chapitre. Nous avons étudiés les caractérisations structurales par IRTF, l'évolution des propriétés mécaniques, thermiques et taux d'absorption d'eau, en fonction du taux d'alfa traitée et non-traitée par NaOH.

IV-2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels qui apparaissent sous forme de bande d'absorption et traduits par des pics.

Le spectre infrarouge IR est étudié dans une gamme de fréquence allant de 4000 à 400 cm^{-1} , les bandes les plus caractéristiques se distinguent dans trois régions différentes :

- 4000 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} : contient les bandes d'allongement correspondant au principal groupement OH, CO, NH_2 , ... etc.
- 1500 cm^{-1} à 600 cm^{-1} : c'est une région complexe appelé empreinte digitale du composé dans laquelle se situe de nombreuses vibrations de déformation ainsi que des bandes d'allongement des liaisons CO tel que les esters, les éthers et alcools.
- 1000 cm^{-1} à 600 cm^{-1} : c'est une zone très utilisée pour la détermination des structures éthylique et aromatique.

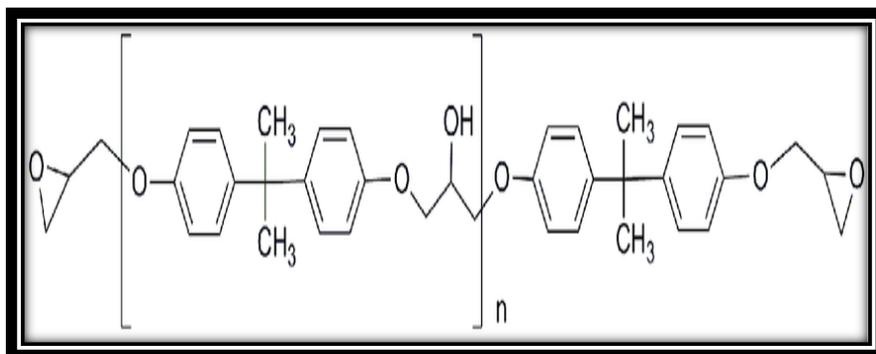


Figure IV-1 : Structure de Diglycidyléther de Bisphénol A.

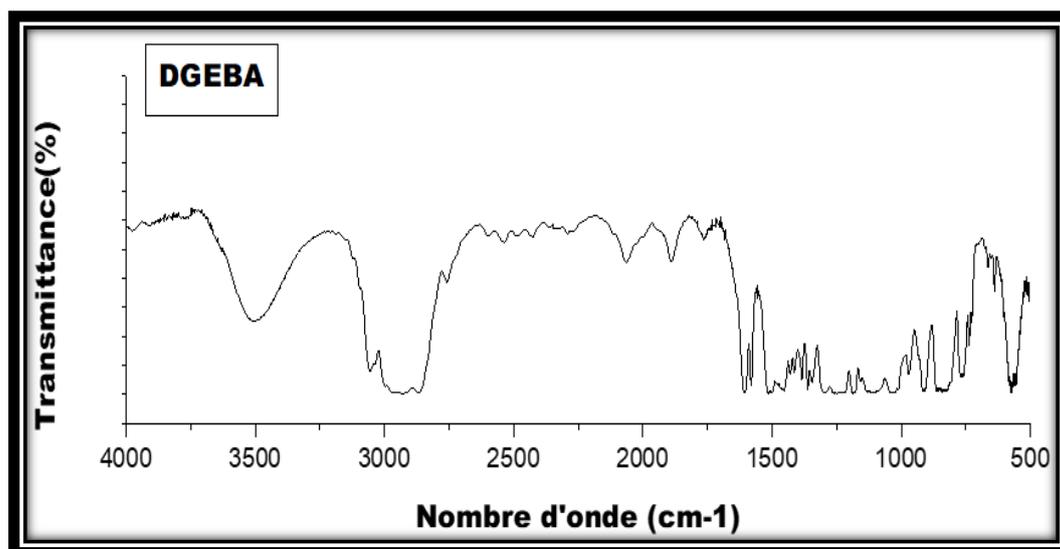


Figure IV-2 : Spectre de FTIR de DGEBA.

En effet, les bandes des différents groupements caractéristiques du DGEBA sont observées sur le spectre IR :

- On observe une large bande à 3400-3200 cm^{-1} , qui est due principalement aux groupements OH.
- Des bandes vers 3000 cm^{-1} associées à la vibration de la liaison (C-H) des parties aliphatiques et aromatiques.
- Des groupements éthyléniques C=C de longueur d'onde de 1600 cm^{-1} traduit l'existence.
- On observe également la présence d'un pic à 1655 cm^{-1} correspond à des cétones conjuguées.
- Une bande à 1274 cm^{-1} associée à la vibration des simples liaisons (C-O) des mêmes fonctions esters de la chaîne polymère.
- Une bande de 1160-1057 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C-O et C-O-C, 806 cm^{-1} est attribuée au groupement C-H de noyau aromatique.
- Étirement C-O du groupe oxirane à 915 cm^{-1} .
- Une bande fine à 720 cm^{-1} associée aux liaisons covalentes C-C, des quatre méthylènes adjacents (-CH₂-).
- Des Bandes d'absorption des cycles aromatiques, situées entre 700 et 900 cm^{-1} . Toutes les autres bandes (entre 3900-3300 cm^{-1} , 1445-1325 cm^{-1} et 1250-900 cm^{-1}) sont essentiellement associées à l'amidon présent dans le polymère [95].

IV-2-1 Caractérisation de la fibre alfa par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

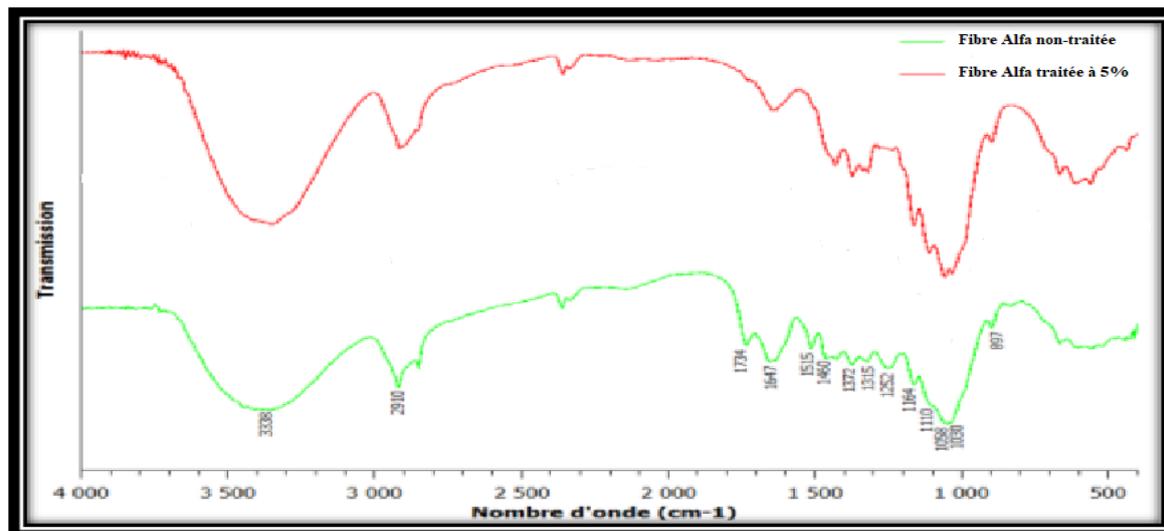


Figure IV-3 : Spectres infrarouges des trois types de fibres d'Alfa [96].

La figure IV-3 montre les spectres infrarouges obtenus pour les fibres Alfa, brutes et traitées à 5% de la soude. Le tableau IV-1 synthétise les nombres d'ondes des principales bandes d'absorption, associées aux constituants de la fibre.

D'après cette figure, on remarque que le traitement alcalin entraîne l'endommagement de certains constituants de la fibre d'Alfa, notamment la lignine et l'hémicellulose, qui seront presque totalement éliminés. Sur les spectres IR de la figure IV-3, les conséquences de ces effets sont bien discernables. Ainsi, en comparant les deux spectres des fibres brutes et traitées, on remarque la disparition des pics à 1515 et 1460 cm^{-1} , attribués à la lignine, dans le spectre des fibres traitées à 5% de NaOH [96].

De plus, on observe une diminution de l'intensité des bandes à 1734 et à 1252 cm^{-1} dans le spectre des fibres traitées, ces bandes sont associées à l'hémicellulose (Tableau IV-1). Par ailleurs, l'intensité du pic situé entre 3100 et 3800 cm^{-1} , attribué aux groupements hydroxyles de la cellulose, augmente après traitement par la soude aux deux concentrations ; ceci confirme l'augmentation de la quantité de cellulose dans les fibres traitées [97] [98]. Ces résultats sont en accord avec les compositions déterminées pour les trois types de fibres (Tableau IV-1).

Tableau IV-1 : Correspondance des bandes d'absorption obtenues sur le spectre IR avec les différents composants de la fibre d'Alfa [99].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Origine du pic	Référence
3100-3800	Vibration de valence du groupement hydroxyle O-H en cellulose.	Paiva et al, 2007 ; Popescua et al, 2012 ; Alvarez and Vazquez, 2006
2910, 2848	Vibration de valence du groupement C-H de la liaison CH et CH ₂ (cellulose-hémicellulose).	Paiva et al, 2007 ; Popescua et al, 2012 ; Alvarez and Vazquez, 2006 ; Liu et al, 2014.
1734	Vibration de valence de la liaison C=O (groupes ester et acide carboxylique de l'hémicellulose).	Alvarez and Vazquez, 2006 ; Liu et al., 2014.
1647	déformation des groupements OH de l'eau adsorbée.	Paiva et al, 2007 ; Sila et al, 2008 ; Lopattananon et al, 2006.
1515	C=C squelette aromatique (lignine).	Popescua et al.,2012; Alvarez and Vazquez, 2006 ; Liu et al., 2014
1460	Vibration de déformation de la liaison C-H en lignine.	Popescua et al., 2012; Alvarez and Vazquez, 2006 ; Sila et al., 2008.
1430	Vibration de déformation de la liaison C-H en lignine et en cellulose.	Popescua et al., 2012; Alvarez and Vazquez, 2006 ; Lopattananon et al.,2006.
1252	C-H bending dans l'hémicellulose.	Reddy et al, 2012; Lopattananon et al, 2006.
1372	Vibration de déformation de la liaison C-H en cellulose et hémicellulose.	Popescua et al., 2012; Oh et al., 2005 ; Sila et al., 2008.
1315	Vibration de déformation de la liaison O-H et de la liaison CH ₂ .	Popescua et al., 2012 ; Oh et al., 2005.
1164	Vibration antisymétrique du pont C-O-C du β-glucose.	Popescua et al., 2012; Oh et al., 2005 ; Sila et al.,2008.
1110	Stretching ring in plane.	Oh et al., 2005.
1058	Vibration de valence de la liaison C-O de la cellulose.	Popescua et al., 2012; Oh et al., 2005 ; Sila et al., 2008.
1030	Vibration de valence de la liaison C-O dans la cellulose et l'hémicellulose.	Popescua et al., 2012; Oh et al., 2005 ; Sila et al., 2008.
897	liaison (C-O-C) du β-glucose.	Popescua et al., 2012; Oh et al., 2005 ; Sila et al., 2008.

IV-2-2 Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour les composites

Epoxy-amine/Alfa :

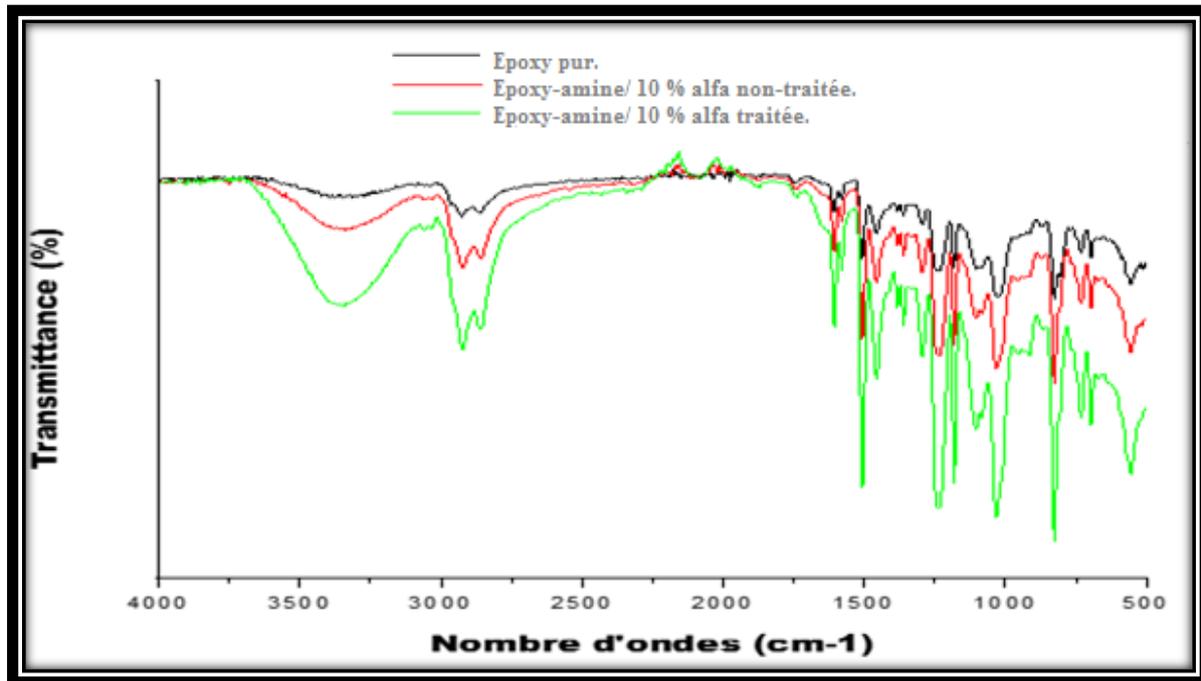


Figure IV-4 : Spectre infrarouge de la matrice EP pure et de ses composites.

Chaque bande d'absorption qui apparaît sur les spectres correspond à une fonction ou groupement chimique. Ainsi, la bande qui s'étend de 3600 à 3000 cm^{-1} est assignée à la vibration des groupes hydroxyles (-OH) liés. La bande d'intensité moyenne centrée vers 2926 cm^{-1} traduit les vibrations d'élongation symétrique et asymétriques des liaisons C-H du groupe -CH₂ des segments de la cellulose et de la lignine. On remarque aussi une bande à 2330 cm^{-1} qui peut être attribuée aux vibrations des groupements formant la structure du dioxyde de carbone (CO₂) se trouvant dans l'air de la chambre d'analyse.

Les spectres révèlent aussi une bande d'absorption centrée à 1739 cm^{-1} , associée aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses ou pectines se trouvant dans la farine de l'alfa. La bande d'absorption à 1633 cm^{-1} assigné à la déformation (H-O-H) de l'eau absorbée par la fibre par suite à son caractère hydrophile très prononcé.

On observe clairement que l'intensité du pic situé entre 3100 et 3800 cm^{-1} , attribué aux groupements hydroxyles de la cellulose, a augmenté après le traitement alcalin ; ceci confirme l'augmentation de la quantité de cellulose dans les fibres traitées. Et on remarque aussi la disparition de la bande à 1734 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O, dans le spectre de la fibre traitée indique l'élimination de l'hémicellulose après le traitement [100] [101].

On note également l'apparition d'une bande d'absorption à 1512 cm^{-1} qui traduit la vibration de déformation de C=C de la lignine l'élongation symétrique des liaisons C=C du cycle aromatique présent dans la structure de la lignine. Les bandes d'absorption se trouvant entre 1453 et 1412 cm^{-1} et à 1383 cm^{-1} sont essentiellement dues aux vibrations de déformation des groupements -CH₂ et -CH₃, contenus dans les structures de la lignine et l'hémicellulose. La bande à 1250 cm^{-1} est caractéristique de la déformation des groupes acétyle de la lignine. Après le traitement par le NaOH, on observe la disparition de la bande à 1739 et 1250 cm^{-1} . Enfin, un pic vers 607 cm^{-1} lié à la déformation du groupement (-OH). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Zhou et al [102] et Lu et al [103].

IV-3 Analyse thermogravimétrique d'époxy-amine pure et de ses composites (ATG/DTG):

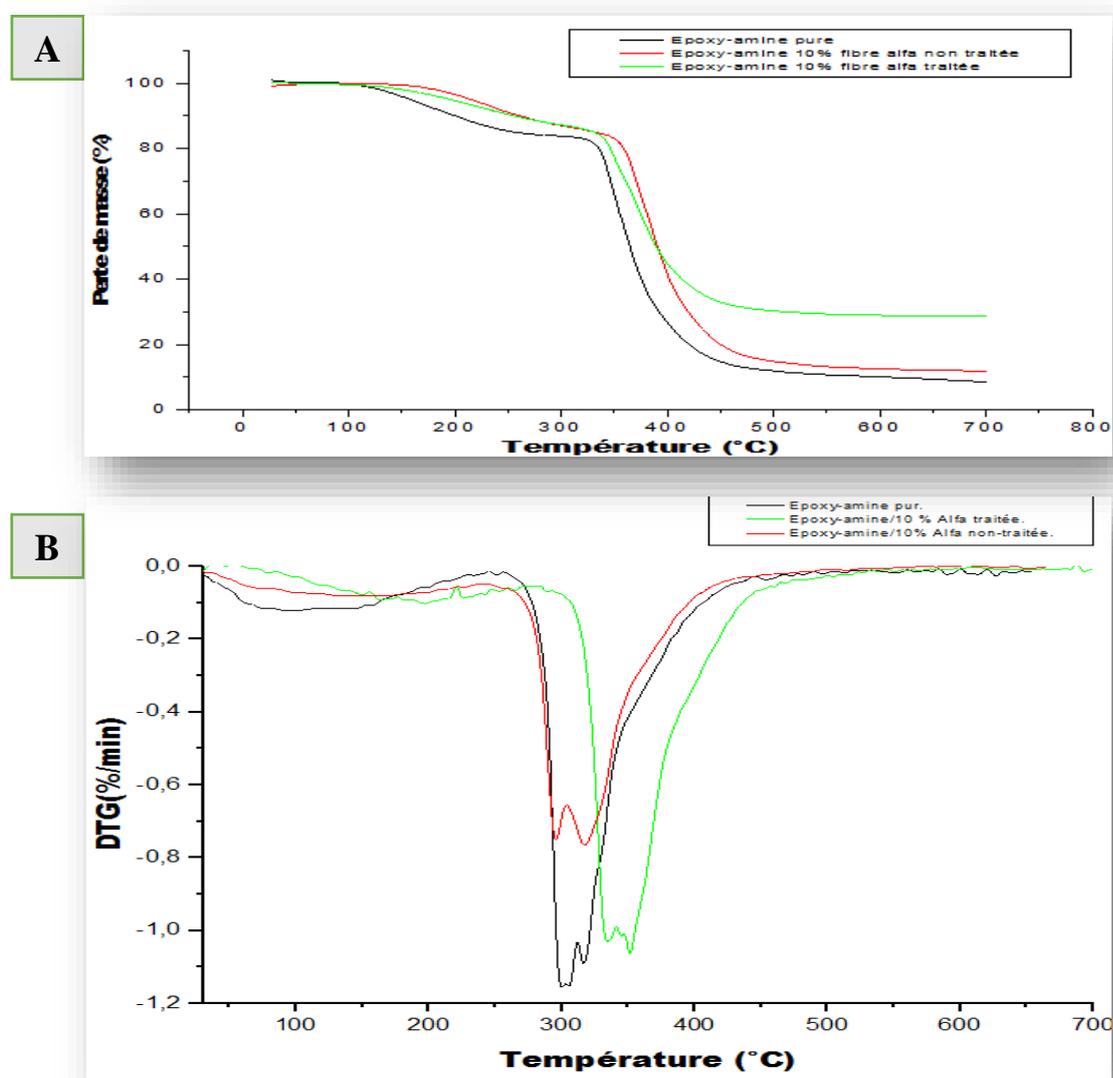


Figure IV-5: Thermogramme ATG (A)/DTG (B) de la matrice pure EP et de ses composites.

D'après la figure IV-5 A, on constate que la dégradation thermique de polymère époxyde pure et renforcé s'effectue en deux étapes, dont la première étape à une température de 100°C qui est due principalement à l'élimination de l'humidité présente dans l'échantillon provoquant une perte de masse.

La deuxième étape où tous les échantillons se dégradent fortement, cela est due à la dépolymérisation et à la dégradation des chaînes macromoléculaires plus faibles de réseau époxy-amine.

D'après le tableau IV-2, on constate que la décomposition thermique des composites a commencé à des températures plus élevées comparativement à celle de la matrice époxyde pure, selon **Saw et al, (2013) [94]**, cela montre que l'incorporation de fibres dans un polymère époxy a amélioré la stabilité thermique des composites, ce qui était dû à la quantité de la lignine présente dans l'échantillon. Cette explication est peut-être appuyée par la vitesse maximale de décomposition qui est très faible en présence d'alfa non traité par rapport aux deux autres à savoir les composites brutes et traité.

Tableau IV-2 : Données ATG/DTG de EP et de ses composites.

Echantillons	T _d (°C)	T _{max} (°C)	Résidu (%)	DTG (%/C°)
EP pur	120	374.37	15.19	1.14
EP/10% alfa non-traitée	207	376.15	17.60	0.76
EP/10 % alfa traitée	160	379.7	33.84	1.06

D'après la figure IV-5 B, une perte de masse de 0,1 %/°C de l'époxy pur est observée dans la première étape (jusqu'à 160°C), probablement associée à l'humidité libérée présente dans la résine de polymère synthétique.

La plus grande phase de dégradation thermique de la fibre se produit dans l'intervalle de 250 °C à environ 450 °C, avec un taux de perte de masse maximum à 355 °C, associé à la perte des composants structurels de la fibre, principalement la lignine, l'hémicellulose et la cellulose [104].

La vitesse maximale de dégradation diminue avec l'incorporation de la fibre brute et elle augmente avec l'ajout de la fibre traitée, cela montre que la fibre d'alfa améliore la stabilité thermique du composite. Ceci peut être expliqué par la stabilité thermique élevée de la lignine qui retarde d'une manière significative la dégradation [105].

IV-4 Test d'absorption d'eau :

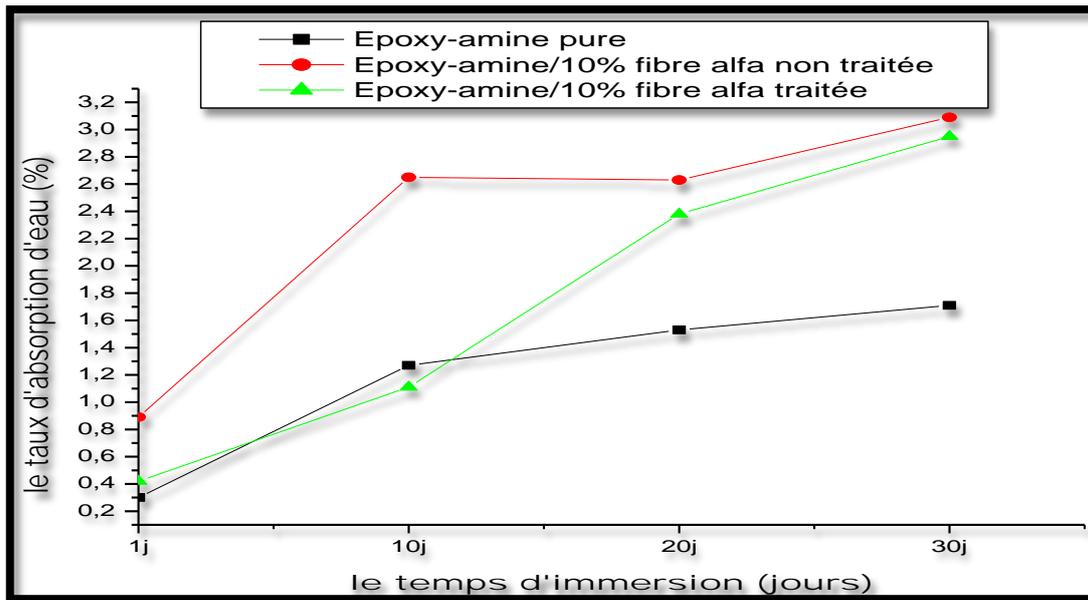


Figure IV-6 : Effet de la modification de la surface des fibres sur l'absorption d'eau.

Les valeurs d'absorption d'eau de l'époxy-amine pure et des composites sont montrées dans la figure IV-7.

L'absorption d'eau est due à la présence des groupements hydroxyles qui sont hydrophiles. D'après les résultats obtenus, on peut voir qu'après 24h d'immersion de l'échantillon brute, la teneur en eau absorbée augmente jusqu'au dixième jour d'immersion. Ensuite le taux d'absorption est très lent jusqu'à la fin du test, ce qui indique le stade de saturation. Pour ce qui est des composites traités et non traités, on peut remarquer que la présence des fibres dans le matériau augmente le taux d'absorption d'eau durant toute la période d'immersion. Toutefois, il est important de signaler que les fibres traitées absorbent moins d'eau que les non traités. Nous suggérons, de faire un ou deux prélèvements de plus, pour voir si nous avons atteints le stade de saturation.

Ces résultats peuvent être expliqués que la cellulose de la fibre naturelle a un caractère hydrophile qui absorbe facilement de l'eau [106] et à la composition chimique des fibres naturelles (cellulose) parce que l'oxygène dans la cellulose réagit à l'hydrogène dans l'eau et forme les liens hydrogène-oxygène avec elle. [107].

IV-5 Effet des fibres sur la dureté des composites :

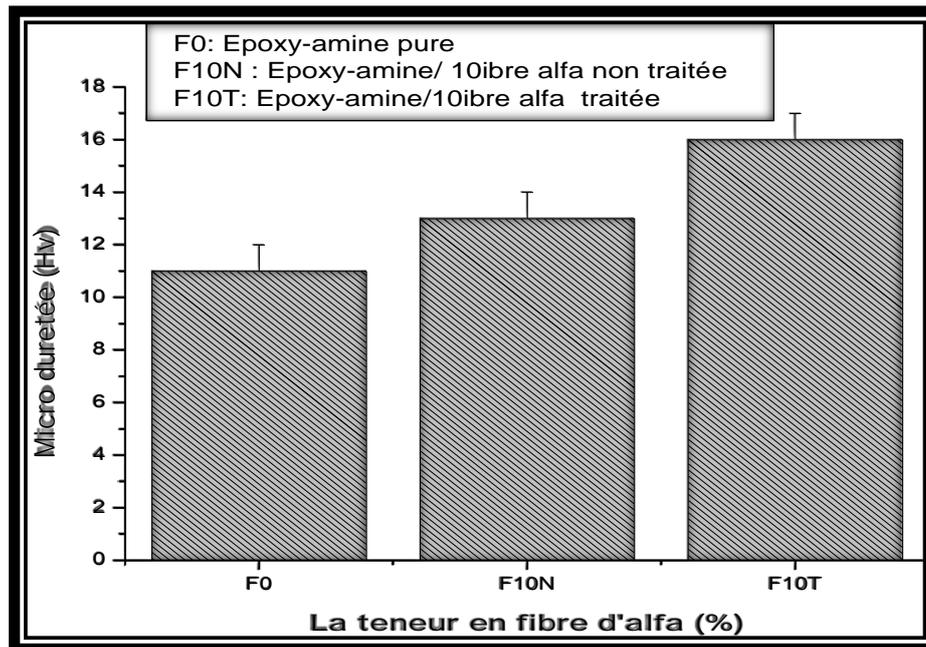


Figure IV-7 : Propriétés mécaniques de l'époxy pur et de ses systèmes composites.

La figure IV-8 montre l'effet des fibres sur la dureté des composites. D'après les résultats de la figure, on peut constater que l'incorporation de 10% de la fibre d'alfa dans les composites à base d'une matrice époxyde augmente la rigidité de 11Hv à 13Hv pour les composites non traités et 16Hv pour les composites traités. Ceci devrait être important lorsque les propriétés d'usure de tels systèmes sont évaluées. En fait, les valeurs de dureté sont une mesure de la meilleure résistance à l'usure, puisque les matériaux durs résistent mieux à la friction et à l'usure.

Les résultats de cette étude indiquent que l'utilisation de composites époxy renforcés de fibres d'alfa pourrait développer avec succès un matériau composite en termes de haute résistance et de rigidité pour des applications légères par rapport aux composites d'alfa conventionnels.

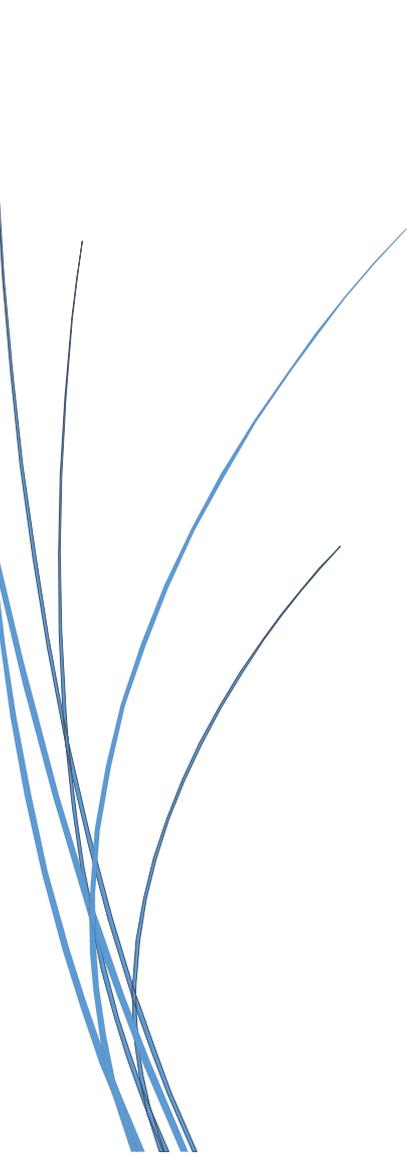
Selon **Sandhyarani Biswas et al (2012) [108]**, l'augmentation de la rigidité des composites est due à la diminution du taux de lignine et augmentation du taux de cellulose après traitement en milieu alcalin. Les groupements hydroxyles des réseaux époxy amines peuvent réagir avec les hydroxyles de la cellulose pour former une liaison éther.



V



Conclusion



Cette étude constitue une contribution à la recherche de nouveaux matériaux induisant des produits originaires des ressources naturelles végétales. Elle vise à la valorisation et à l'exploitation des fibres naturelles locales extraites de la plante d'Alfa en combinaison avec une matrice thermodurcissable (résine/époxy-amine) afin d'élaborer des matériaux composites biodégradables. Nous avons ainsi visé deux types de composites polymères : les composites polymères à fibres courtes traitées et non traitées. Nous avons traité les fibres d'Alfa par voie alcaline.

Le durcissement des résines époxydes est un phénomène complexe de première importance pour l'industrie. Dans ce travail, plusieurs résultats ont été obtenus sur la fabrication et la caractérisation de résine époxyde renforcée avec la fibre d'Alfa en utilisant la DGEBA et le durcisseur IPD.

Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'adhésion de l'interface matrice/Fibre. Par ailleurs, on a choisi le traitement alcalin par la solution de NaOH. La mise en évidence de la modification a été examinée par l'analyse IRTF. L'impact du traitement sur les propriétés thermiques, chimiques et mécaniques des composites a été de même étudié.

Les résultats de l'analyse spectrale IRTF ont montré que la structure de la résine a changé après le processus de réticulation. Cette modification a été montrée par la disparition de pic de groupement oxirane de la matrice époxyde située à 915 cm^{-1} , cela est un paramètre important pour suivre le phénomène de réticulation des prépolymères époxydes avec l'agent de réticulation.

L'analyse thermogravimétrique a montré que l'incorporation de fibre dans un polymère époxy a amélioré la stabilité thermique des composites, ce qui était dû à la présence de la lignine dans le matériau.

Les résultats obtenus sur l'évaluation du taux d'absorption d'eau des trois échantillons, révèlent que l'introduction des fibres d'alfa traitées et non traitées augmentent ce paramètre. Toutefois, il est moins important pour le composite traité à la soude car on a la diminution des groupements hydroxyles.

Dans le cas de l'essai de dureté, l'ajout des fibres traitées et non traitées améliore cette propriété et d'une manière remarquable avec les fibres traitées.

A l'issue de cette étude et des résultats obtenus, nous pouvons dire que l'utilisation des fibres végétales locales d'alfa peuvent être un bon renfort pour les composites polymères à base d'une matrice époxy amine.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau composite à base d'une matrice époxy-amine renforcée par la fibre d'alfa en utilisant des amines comme agent, de réticulation (durcisseur). L'efficacité des traitements chimiques a été vérifiée par l'analyse spectroscopie IRTF. L'analyse thermogravimétrique, l'absorption d'eau et des tests mécaniques ont été effectués pour déterminer les propriétés thermiques, physiques et mécaniques des composites époxy-amines renforcés par des fibres d'alfa non traités et traités chimiquement.

Les résultats démontrent que l'utilisation de fibres naturelles conduit à une augmentation considérable des propriétés mécaniques et thermiques des matériaux époxy-amines. On conclut que la fibre d'Alfa peut être un bon renfort pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des composites à base d'une matrice époxyde.

Mots Clés : Composites, alfa, époxy, absorption d'eau, propriétés mécaniques, propriétés thermiques.

Abstract

The objective of this work is the elaboration and characterization of a new composite material based on an epoxy-amine matrix reinforced with esparto fiber using amines as cross-linking agent (hardener). The effectiveness of the chemical treatments was verified by FTIR spectroscopy analysis. Thermogravimetric analysis, water absorption and mechanical tests were performed to determine the thermal, physical and mechanical properties of untreated and chemically treated epoxy-amine composites reinforced with esparto fibers.

The results show that the use of natural fibers leads to a considerable increase in the mechanical and thermal properties of epoxy-amine materials. It is concluded that Alfa fiber can be a good reinforcement to improve the mechanical and thermal properties of epoxy matrix based composites.

Keywords : Composites, alfa, epoxy, water absorption, mechanical properties, thermal properties.

Références bibliographiques:

- [1] **A.Sbiai, A. Maazouz, E.Fleury, H.Sautereau, H. Kaddami**, Tempo-Mediated Oxidation of Lignocellulosic Fibers from Date Palm Leaves: Effect of the Oxidation on the Processing byRTM Process and Properties of Epoxy Based Composites, In Book: Composites Material/Book 2, pp 171-208, 2012.
- [2] **H. Kaddami, A. Dufresne, B. Khelifi, A. Bendahou, M.Taourirte, M. Raihane, N. Issartel, H. Sautereau, J.F. Gerard, N. Sami**, Short palm tree fibers – Thermoset matrices composites, InsaLyon, Volume 37, Issue 9, Pages 1413-1422, 2006.
- [3] **C.A. May**, Epoxy resins, Chemistry and Technology (2nd), Marcel Dekker, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, Volume 26, Issue 12, pp 539-539, New York, 1988.
- [4] **A.I. Barabanova, P.L. Shevnin, T.A. Pryakhina, K.A. Bychko, V.V. Kazantseva, B.G. Zavin, Y.S. Vygodskii, A.A. Askadskii, O.E. Philippova, A.R. Khokhloy**, Nanocomposites Based on Epoxy Resin and Silicon Dioxide Particles. Nanocomposites Based on Epoxy Resin and Silicon Dioxide Particles, European Polymer Journal, Vol. 50, No. 7, (November 2007), pp. 808-819, ISSN 0965-545X, 2008.
- [5] **J.S. Chen, C.K. Ober, M.D. Poliks**, Characterization of Thermally Reworkable Thermosets: Materials for Environmentally Friendly Processing and Reuse, European Polymer Journal, Vol.43, No.1, (January 2002), pp. 131-139, ISSN 0032-3861, 2002.
- [6] **Z. Tao, S. Yang, J. Chen, L. Fan**, Synthesis and characterization of imide ring and siloxane-containing cycloaliphatic epoxy resins, European Polymer Journal, Vol.43, No.4, (January 2007), pp. 1470-1479, ISSN 0014-3057, 2007.
- [7] **M.D. Soucek, O.L. Abu-Shanab, C.D. Anderson, S. Wu**, Kinetic Modeling of the Crosslinking Reaction of Cycloaliphatic Epoxides with Carboxyl Functionalized Acrylic Resins: Hammett Treatment of Cycloaliphatic Epoxides. Macromolecular Chemistry and Physics, Vol.199, No.6, pp. 1035-1042, ISSN 1022-1352, December 1998.
- [8] **J-M. Berthelot**, Matériaux composites comportement mécanique et analyse des structures, 4eme édition, p1-63, Lavoisier, 2005.
- [9] **F. Zhou, G. Cheng et B. Jiang**, Effet du traitement au silane sur la microstructure des fibres de sisal, Journal of Applied Surface Science., Vol. 292, 2014.

- [10] **J-M. Berthelot**. Matériaux composites. Editions Eyrolles, 2010.
- [11] **L. Gendre**. Matériaux Composites et Structures Composites, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, 2011.
- [12] **L. Gornet**, Généralité sur les matériaux composites, thèse de doctorat ECN, Centre Nantes, 2011.
- [13] **L. Berreur, B. Maillard, S. Nösperger**, L'industrie Française des Matériaux Composites, Nodal Consultants, p17, 2002.
- [14] **S. Mohamadi**, Matériaux composites, thèse de doctorat, Université Akli Mohand Oualhadj de Bouira, 2014.
- [15] **D. Gay**, Matériaux composites, Lavoisier 5eme édition, p19-260, 2005.
- [16] **V.V.D. Thi**, Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [17] **F. Michaud**, Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : aptitude au post formage, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2003.
- [18] **A. Stanojlovic-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.
- [19] **A. Fadel**, Influence des diverses modifications du Genêt d'Espagne sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques de composites à matrice thermoplastique, Mémoire de Magister, Université de Sétif 1, 2014.
- [20] **G.G. Giménez**, « Aportaciones a la Química del Esparto Español », Anales de l'Universidad de Murcia. Vol 13, N° 1. Curso 1954-55.
- [21] **P. Laumont, A. Berbigier**, L'Alfa et l'Expérimentation alfatière en Algérie. Journal d'Agriculture Traditionnelle et de Botanique Appliquée, 33:125-40, 1953.
- [22] **A. Maghchiche, A. Haouam, B. Immirzi**, Extraction and characterization of Algerian Alfa grass short fibers (*Stipa Tenacissima*). Chemistry & Chemical Technology, 339-44.2013.
- [23] **S.B. Brahim, R.B. Cheikh**, Influence of fiber orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite, Composites Science and Technology, 67,140-7, 2007.

- [24] **D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, M. Beztout**, Effet d'un nouvel agent de couplage PVC-g-Ma sur les propriétés physiques et diélectriques des composites PVC/alfa, *Annales de chimie*, vol 36/3, 2011.
- [25] **A. Omar, M.B. Khadra**. Esparto grass (Stipatenacissima), Raw Material of Papermaking. First Part. *Химиярастительного сырья*, 2007.
- [26] Le site de la Société Nationale de Cellulose et de Papier Alfa <http://www.snepa.com.tn>.
- [27] **J. Mounir, W. Béchir, M. Salah, B. Mohamed**, Characterization of Mechanical Extracted Alfa Fibers. *International Journal of Fiber and Textile Research*, 4:1-4. 2014.
- [28] **Z. Belouadah AA, M. Rokbi, A. Bezazi, A. Imad**, Optimisation Des Méthodes D'extraction Et Caractérisation Mécanique De La Fibre Alfa En Vue De Son Application Comme Renfort Des Matériaux Composites *Journal of Materials, Processes and Environment*, Vol.2, 2014.
- [29] **A. M. Regiani, E. Frollini, G. A. Marson, O. A.El Seoud**, Second International Symposium on Natural Polymers and Composites, pp 235-239, 1998.
- [30] **D. Hammiche**, Synthèse d'un Nouvel Agent de Couplage PVC-g-MA et son Utilisation dans les Composites PVC/Alfa, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, 2010.
- [31] **D. Ray, B.K. Sarkar, A.K. Rana, N.R. Bose**, « Effect of alkali treated jute fibers on composite properties », *Bulletin of Materials Science*, Vol. 24, p. 129-135, 2001.
- [32] **L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell**, « The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibers for composite reinforcement », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 272, p.108-116, 1999.
- [33] **M.S. Sreekala, M.G. Kumaran, S. Thomas**, 1997, « Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, 1997, p. 821-835, 1997.
- [34] **L. Xue, L.G. Tabil, S. Panigrahi**, « Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites ». *J. Polym. Environ*, 15, 25–33, 2007.
- [35] **M.L. Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J. P. Bonnet, A. Smith, R. Guinebretiere, V. Gloaguen, P. Krausz**, « Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibers », *Composites, Part A*, vol. 39, p. 514–522, 2008.

- [36] **N.E. Zafeiropoulos, C.A. Baillie, F.L. Matthews**, « A study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fiber reinforced composite materials », *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, p. 525–543, 2001.
- [37] **J. Jayaramudu, J.A. Maity, E.R Sadiku, B.R Guduri, A. VaradaRajulu, C.H.V.V. Ramana, R. Li**, « Structure and properties of new natural cellulose fabrics from *Cordiadichotoma* », *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, p. 1623–1629, 2011.
- [38] **L.Y. Mwaikambo, E. Martuscelli, M. Avella**, « Kapok/cotton fabric–polypropylene Composites », *Polymer Testing*, vol. 19, p. 905-918, 2000.
- [39] **E.S. Rodriguez, P.M. Stefani, A.Vazquez**, « Effects of Fibers ‘Alkali Treatment on the Resin Transfer Moulding Processing and Mechanical Properties of Jute-Vinylester Composites », *Journal of Composite Materials*, vol. 41, p. 1729-1741, 2007.
- [40] **R. Narendar, K. P. Dasan**, « Chemical treatments of coir pith: Morphology, chemical composition, thermal and water retention behavior », *Composites Part B*, vol. 56, p. 770 -779, 2014.
- [41] **D.T.T. Loan**, Investigation on jute fibers and their composites based on polypropylene and epoxy matrices; thesedoctorate, University of Dresden, 2006.
- [42] **N. Ardjoum, F. Amri**, Elaboration et caractérisation d’un matériau composite à base d’une matrice biodégradable renforcée par la fibre de bois issue des déchets de menuiseries, Mémoire Master, Université de Bejaia, 2016.
- [43] **Y. Djebbloun**, Généralité sur les matériaux composites, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2004.
- [44] **E.J. Jules**, « Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l’hystérésis diélectrique », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2001.
- [45] **H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plumer, P. Decroly**, *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques (Volume 14)*, Livre: *Traité des Matériaux*, juin 2001.
- [46] **F. Belhadj Ahmed**, Etude de la diffusion d’un matériau composite « résine époxy », Thèse de doctorat, Université d’Oran, 2016.
- [47] **Pic, Aurélie**, « Les matériaux élastomériques ». *L’Orthodontie Française* 80, 2009.

- [48] **L. Hubert**, Étude des COV issus de la dégradation thermique et oxydative de matériaux polymères, Thèse de doctorat, Université Paris-sud, p12, 2014.
- [49] Glossaire Matériaux Composites. Carma Actualisation octobre 2006.
- [50] **C. Bastioli, I. Guanella, G. Romano**, Role of the Interface in Composite Materials during Water Ageing, Polym.Compos. 1990.
- [51] **G.H. Delmas**, « structure et application à l'élaboration de résines époxy », Thèse soutenue à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011.
- [52] **J.M. Berthelot**, Livre « mécanique des matériaux et structures composites », l'Institut Supérieur des Matériaux et Mécaniques Avancés, le Mans, France, 1999.
- [53] **M. Aufray**, Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine/oxyde ou hydroxyde métallique et de leurs constituants, Thèse de doctorat, École Doctorale des Matériaux de Lyon (2005).
- [54] **S. Étienne, D. Laurent, E. Gaudry, P. Lagrange, J. Ledieu, J. Steinmetz**, Les matériaux de A à Z, p54-63, DUNOD, 2008.
- [55] **P. Zinck, L. Salmon, J.F. Gérard**, « Durabilité d'Interfaces Polyépoxyde / Fibre de Verre E au Sein de Microcomposites et de Matériaux Composites Unidirectionnels en Milieu humide », Micromechanical Modeling Polymer, vol 42, pp. 5401-5413, 2001.
- [56] **B.L. Denq, Y.S. Hu, L.W. Chen, W.Y. Chiu, T.R. Wu**, « The Curing Reaction and Physical Properties of DGEBA/DETA Epoxy Resin Blended with Propyl Ester Phosphazene », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74, pp. 229–237, 1999.
- [57] **P. Marcus**, Corrosion mechanisms in theory and practice second edition, revised and expanded, New-York, Marcel Dekker, Corrosion Technology, vol17, 2002.
- [58] **A. Ruskin, J.P. Salomon, J. Sabbagh**, Les résines composites Classification / Evolution. Réalités Cliniques, accepté à publication, 2006.
- [59] **C. Barrère, F. Dal Maso**, résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés, Thèse Doctorat, Institut Français du Pétrole, 1997.
- [60] **G.H. Delmas**, Structure et application de résine epoxy, Thèse Doctorat, l'Université de Toulouse, 2011.

- [61] **J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams**, Thermosetting polymers, New-York & Basel, Edited by Marcel DEKKER. 2002.
- [62] **A. Sbiai**, Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier: effet de l'oxydation au tempo sur les fibres, Thèse Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, 2011.
- [63] **S. Biswas, A.A. Satapathy**, Comparative study on erosion characteristics of red mud filled bamboo–epoxy and glass–epoxy composites. *Materials and Design*, v.31, p.1752-1767, 2010.
- [64] **N. Chand, D. Jain**, Effect of sisal fiber orientation on electrical properties of sisal fiber reinforced epoxy composites. *Composites : Part A*, v. 36, p.594-602, 2005.
- [65] **T. D. Anselme**, Matériaux composites renforcés par des fibres végétales en particulier par des fibres de lin, Thèse, Université de Rennes 1, Rennes, 1997.
- [66] **A.P. Haseena, G. Unnikrishnan, G.Kalaprasad**, Dielectric properties of short sisal/coir hybrid fiber reinforced natural rubber composites, *Composite Interfaces*, v.14, n.7-9, p.763-786, 2007.
- [67] **A. Bendahou, H.Kaddami, H.Sautereau, M.Raihane, F.Erchiqi, A.Dufresne**, Short Palm Tree Fibers Polyolefin Composites: Effect of Filler Content and Coupling Agent on Physical Properties, *Macromolecular Materials & Engineering*, v.293, p.140–148, 2008.
- [68] **A. Bendahou, H.Kaddami, A. Dufresne**, Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites, *European Polymer Journal*, v.46, p.609-620, 2010.
- [69] **T.B.H. Nguyen, A.Maazouz**, Elastomer-modified epoxy/amine systems in a resin transfer moulding process, *Polymer International*, v.53, p.591-602, 2004.
- [70] **J. Bréard, L. Bizet, N.Montrely, C. Baley**, Comparaison des propriétés de composites mats verre/polyester et lin/ polyester pour faisabilité par procédé RTM. *Revue des composites et des matériaux avancés, Renforcement des polymères par des fibres végétales*, v.16, n.1, p.101-113, 2006.
- [71] **A. Sbiai, A. Maazouz, E. Fleury, H.Sautereau, H.Kaddami**, Short Date Palm Tree Fibers / Polyepoxy Composites Prepared using RTM Process: Effect of TEMPO Mediated Oxidation of the Fibers. *BioResources*, v.5, n.2, p.672-689, 2010.

- [72] **H. Kaddami, A. Dufresne, B.Khelifi, A.Bendahou, M.Taourirte, M.Raihane, N. Issartel, H.Sautereau, J.F. Gérard, N. Sami**, Short palm tree fibers - Thermoset matrices composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v.37 p.1413 – 1422, 2006.
- [73] **A. Sbiai, H.Kaddami, E. Fleury, A. Maazouz, F.Erchiqui, A. Koubaa, J. Soucy, A. Dufresne**, Effect of the Fiber Size on the Physicochemical and Mechanical Properties of Composites of Epoxy and Date Palm Tree Fibers,*Macromolecular Materials & Engineering*, v.293, p.684-691, 2008.
- [74] **S. Harish, D.P. Michael, A.Bensely, D. Mohan Lal, A.Rajadurai**,Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite,*Materials Characterizations*, v.60, p.44-49, 2009.
- [75] **N. Quelenis**, Les matériaux composites à base de fibres végétales, Fiche technique Agro-industrie, v. Fiche n°12, 2005.
- [76] **J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J.Willaims**,book of thermosetting polymers, New York, 2001.
- [77] **K. Hamamousse, Z. Sereir, R. Benzidane, F. Gehring, M. Gomina, C. Poilâne**, Experimental and numerical studies on the low-velocity impact response of orthogrid epoxy panels reinforced with short plant fibers, *Composite Structures*,*Journal of ELSEVIER*, 2019.
- [78] **J. Gassan**, A study of fiber and interface parameters affecting the fatiguebehavior of natural fiber composites, *Composites Part A*, 33, 369-374, 2002.
- [79] **T.M.H.Nguyen**, Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : Cinétique de réticulation- vieillissement hydrolytique, Académie de Nice Université du sud Toulon Var, 2007.
- [80] **P.C.Georgel**, Résines époxydes renforcées avec des fibres naturelles, Faculté des Sciences et de Génie, Mémoire présenté dans le cadre du programme de maîtrise en génie chimique, Université Laval, Québec, 2009.
- [81] **M. Rokbi, H. Osmani**,L'effet des traitements de surface des fibres sur les propriétés mécaniques de composites Polyester-fibres Alfa, Thèse de doctorat, Université de M'sila, 2011.
- [82] **A.Raskin, J.P. Salomon, J. Sabbagh**, Les résines composites Classification / Evolution.Réalités Cliniques, accepté à publication,2006.

- [83] **J. George, 1. Van De Weyenberg, J. Ivens, 1. Verpoest**, Mechanical properties of flax fiber reinforced epoxy composites, 2nd International Wood and Natural Fiber Composites Symposium June 28-29, Kassel/Germany, 1999.
- [84] **G.G. Maria, J.C.Cabanelas, J.Baselga**, Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake, Published: April 25th2012.
- [85] **S.M. Sapuan, M.N.M. Zan, E.S. Zain din, P.R. Arora**, Tensile and flexural strengths of coconut spathe-fiber reinforced epoxy composites, J. Tropical Agriculture, 43, 63-65, 2005.
- [86] **E.T.N. Bisanda, M.P. Ansell**. « The Effect of Silane Treatment on the Mechanical and Physical Properties of Sisal-Epoxy Composites ». Composites Science and Technology, Vol. 41, pp. 165-178, 1991.
- [87] **D. Scida et al.** « Effet de l’humidité sur le comportement mécanique des composites à fibres de lin », 17^{èmes} Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Poitiers-Futuroscope, France, pp. 1-9, 2011.
- [88] **E. Balnois, F. Busnel, C. Baley, Y. Grohens**. « An AFM study of the effect of chemical treatments on the surface microstructure and adhesion properties of flax fibers », Composite Interfaces., Vol.14, pp 715-731, 2007.
- [89] **M.K.Joshy, L. Mathew. R. Joseph**. « Studies on interfacial adhesion in unidirectional isorafiber reinforced polyester composites », Composite Interfaces, Vol.14, pp 631-646, 2007.
- [90] **A. Abdal-Hay, N.P.G. Suardana, K. S Choi, J.K Lim**, « Effect of diameters and alkali treatment on the tensile properties of date palm fiber reinforced epoxy composites. ». International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, Vol.13, pp 1199–206, 2012.
- [91] **H. P. S. Abdul Khalil, S. Rizal, Ikramullah, D.A. Gopakumar, S. Thalib, S.Huzni**, Interfacial Compatibility Evaluation on the Fiber Treatment in the Typha Fiber Reinforced Epoxy Composites and Their Effect on the Chemical and Mechanical Properties, Faculty of Engineering, Universitas Syiah Kuala, Darussalam, Banda Aceh 23111, Indonesia, School of Industrial Technology, University Sains Malaysia, Penang 11800, Malaysia, Published: 28 November 2018.

- [92] **J. Igboekwe, O. O. Obiukwu** Mechanical, Morphological Properties and Chemical Resistance of Filled Rattan Wastes Powder Epoxy Composites, Thèse de Doctorat, Federal University of Technology, Owerri, Imo, Nigeria, 2020.
- [93] **L. Weyer, S.C. Lo**, Spectra-Structure Correlations in the Near-infrared, In Handbook of Vibrational Spectroscopy, Vol. 3, Wiley and Sons, ISBN 0471988472, UK, pp. 1817-1837, 2002.
- [94] **S.K. Saw, R.Purwar, S. Nandy, J. Ghose, G. Sarkhel**, Fabrication, Characterisation, and Evaluation of Luffa cylindrica Fiber Reinforced Epoxy Composites, Bioresources 8(4), 4805-48262013.
- [95] **J.F. Mano, D. Koniarova, R.L. Reis**, « Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability », Journal Materials Science: Materials Medicine, vol.14, p. 127-135, 2003.
- [96] **R. Narendar, K. Priya Dasan**, « Chemical treatments of coir pith: Morphology, chemical composition, thermal and water retention behavior », Composites Part B, vol. 56, p. 770–779, 2014.
- [97] **J. Jayaramudu, B.R. Guduri, A. VaradaRajulu**, «Characterization of new natural cellulosic fabric Grewiatilifolia», Carbohydrate Polymers, vol. 79, p. 847-851, 2010.
- [98] **V.A. Alvarez, A. Vazquez**, « Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites », Composites Part A, vol. 37, p. 1672–1680, 2006.
- [99] **E.B. Karama**, Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa, L'École Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Tunisie, 2016.
- [100] **H. Han**, Study of Agro-composite Hemp/Polypropylene: Treatment of Fibers, Morphological and Mechanical Characterization, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes, 2015.
- [101] **M. Ardanuy, M. Antunes, J.I. Velasco**, Vegetable fibres from agricultural residues as thermo-mechanical reinforcement in recycled polypropylene-based green foams, Journal Waste Management, Vol 32, p258, 2011.
- [102] **F. Zhou, G. Cheng et B. Jiang**. « Effect of Silane Treatment on Microstructure of Sisal Fibers », Applied Surface Science. Vol. 292, pp 806-812, 2014.

- [103] **N. Lu, S. Oza**, «Thermal stability and thermo-mechanical properties of hmp-high Density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications». *Composites Part B: Engineering*. Vol. 44, pp 484-490, 2013.
- [104] **S.N. Monteiro, V. Calado, F.M. Margem, R.J. Rodriguez**, Thermogravimetric stability behavior of less common lignocellulosic fibers—A review. *J. Mater. Res. Technol*, 1, 189–199, 2012.
- [105] **N. Chibani**, Récupération, recyclage et réutilisation des déchets lignocellulosiques dans les composites, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2015.
- [106] **Y.R.Pратиwi, I.Widiastuti, B.Harjanto** Studies on Water Sorption Behaviour of Laminated Bamboo Polymer Composite, Doctorat at the universitasSebelasMaret, Jl. IrSutami No.36 A, Surakarta, Central Java, 57126, Indonesia, 2019.
- [107] **G. Marosi, B. Szolnoki, K. Bocz, P.L. Soti, B. Bodzay, E.Zimonyi, A.Toldy, B. Morlin, K. Bujnowicz, M.Wladyka-Przybylak**, Development of natural fiber reinforced flame retarded epoxy resin composites, Budapest University of Technology and Economics, Hungary, Institute of Natural Fibres & Medicinal Plants, 60-630 Poznan, ul. WojskaPolskiego 71B, Poland, 2015.
- [108] **B. Sandhyarani, T.R.S. Priyadarshi**, Influence of fiber surface treatments on physico-mechanical behavior of jute/epoxy composites impregnated with aluminium oxide filler, Thèse de doctorat, National Institute of Technology, India, 2012.