



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عباس لغرور خنشلة
UNIVERSITÉ ABBES LAGHROUR- KHENCHELA



Faculté des Sciences et Techniques
Département de Génie Industriel

N° de série:

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de **Master**

Filière: **Génie de Procédés**

Spécialité: **Génie de Procédés de l'environnement**

Intitulé par :

Étude de l'absorption d'eau du biocomposite: fibres de Jute /PEHD

Réalisé par : **Nacira BOUDJEMAA**

Lamia AOUMI

Dirigé par : **Dr. A. MAKHLOUF**

Membres de jury :

Dr . R. KIHHEL

M.C.B à l'Université de Khenchela

Présidente

Dr . S. BAHLOULI

M.A.A à l'Université de Khenchela

Examineur

2021-2022



Dédicace



Je dédie ce projet : A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : **mon cher père**. A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : **mon adorable mère** Mon mari **Badereddine**, Symbole de courage et de tendresse qui m'a soutenu et encouragé D'aller loin dans mes études. A mes chers enfants : **Wijdan, Djad, Abderrahmane** A mes chères sœurs et ses enfants, mes chers frères **Hocine et Nacereddine** Pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études. En outre, je le dédie à tous ceux qui ont participés de près ou de loin à l'élaboration de ce travail ; sans oublier ma collaboratrice " **Nacira**". A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment, que Dieu vous garde Toute la promotion 2022.

Lamia





Dédicace



Je dédie ce projet **A ma chère mère, A mon cher père**, Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs. Mon mari **MECHRI Hammadi**, symbole de courage et de tendresse qui m'a soutenu et encouragé d'aller loin dans mes études. A mes chers enfants : **Rayene, Malek, Iyed, Ala et Loudjine** A mes chers frères et leurs femmes et enfants A ma chère sœur **Hakima** et ses enfants, ma chère sœur **Hanan** et son mari et enfants Pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études. En outre, je le dédie à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail ; sans oublier ma collaboratrice "**Lamia**". A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment, que Dieu vous garde Toute la promotion 2022 ;

NACIRA





Remerciements



On m'aurait dit au début de la rédaction que les remerciements seraient la partie la plus difficile à écrire, je n'y aurais pas cru. Et pourtant, je peux le confirmer maintenant. .. Ils représentent bien souvent la partie la plus lue d'un mémoire de thèse, ou du moins celle qu'un lecteur regardera naturellement en premier. Il s'agit donc de trouver les mots justes pour chacun, tout en n'oubliant personne. Je commencerai donc par remercier toute personne que j'aurais pu malencontreusement oublier par la suite. Contrairement aux idées reçues, une thèse n'est pas le résultat d'un travail purement personnel. Au-delà d'être une expérience scientifique incroyable, c'est également une aventure humaine inoubliable qui m'a permis de rencontrer et côtoyer des personnes extraordinaires, qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail. C'est donc naturellement et en toute sincérité que je vais maintenant remercier l'ensemble des personnes qui m'ont entourée pendant cette année ! Je tiens tout d'abord à remercier la personne qui m'a le plus soutenue pendant cette période de ma vie. Il s'agit de mon directeur de thèse : **Dr. A. MAKHLOUF**, merci à toi de m'avoir initiée à un domaine qui m'était totalement au départ, merci pour l'explication et la patience lors de nos longues discussions, merci pour tout. Je tiens ensuite à adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail : **Dr. R. KIHAL ; Dr.S. BAHLOULI** ; Je voudrais remercier ma famille pour leur soutien et leurs encouragements pour poursuivre la thèse. Je n'oublie pas bien évidemment de remercier : **Dr. R. AOUAFI** pour son aide et ses conseils. Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont permis de traverser cette année à L'Université de ABBES LAGHROUR Khenchela.

Table des matières

Dédicace	i
Dédicace	ii
Remerciements	iii
Liste des tableaux	viii
Table des figures	viii
Introduction générale	1
I Généralités sur les polymères	4
I.1 Introduction	4
I.2 Définition des polymères	5
I.2.1 Monomères	5
I.2.2 Polymères	5
I.3 Nature des polymères	6
I.3.1 Polymères naturels	6

I.3.2	Polymères artificiels	8
I.3.3	Polymères de synthèse	9
I.4	Structure des polymères	10
I.4.1	Polymères linéaires	11
I.4.2	Polymères ramifiés	11
I.4.3	Polymères réticulés	12
I.4.4	Polymère en étoile	13
I.4.5	Polymère dendrite (dendrimère)	13
I.4.6	Copolymères	13
I.5	Propriétés des polymères	14
I.5.1	Propriétés physiques	15
I.5.2	Propriétés mécaniques	18
I.6	Applications des polymères	20
II	Matériaux Composites	21
II.1	Définition et classification des composites	21
II.1.1	Classification par la taille des particules de renfort	22
II.1.2	Matériaux composites structuraux	24
II.1.3	Classification par le type de matrice	26
II.1.4	Classification par marché	27
II.1.5	Les biocomposites	27
II.2	Quelques données sur les biocomposites	28
II.2.1	Les renforts	28
II.2.2	Les matrice	35

II.2.3	Modes de productions des composites	37
III	Absorption des eaux par les matériaux composites	40
III.1	Matériau composite	40
III.1.1	Polyéthylène haute densité PEHD	41
III.1.2	Fibres de Jute	43
III.1.3	Adhésion fibre-matrice	45
III.1.4	Effet de l'humidité	46
III.1.5	Définition de l'eau	46
III.2	Absorption De l'eau par les polymères	47
III.2.1	Classification des polymères	47
III.2.2	Diffusion de l'eau dans les polymères	47
III.3	Mécanisme d'absorption d'eau par les polymères et les composites	48
III.3.1	Phénomènes de transport de l'humidité dans les polymères et les composites	48
III.3.2	Le transport de l'humidité par le volume libre	49
III.3.3	Lois de diffusion de l'humidité dans les polymères et les composites à matrice polymère	50
III.3.4	La capacité maximale d'absorption d'humidité et les iso- thermes d'absorption	51
III.4	Théorie de la sorption d'humidité par les fibres végétales et leurs composites	52
III.4.1	Mécanisme physique de sorption de l'eau par les fibres végétales	53

III.4.2 Cinétique et mécanisme d'absorption d'eau par les composites	53
III.5 Effets des paramètres environnementaux et structuraux du composite	61
III.6 Conséquences de l'absorption d'eau par les polymères et composites	61
III.6.1 Chute de la température de transition vitreuse	61
III.6.2 Chute des modules – phénomène de plastification du réseau polymère	62
III.6.3 Gonflement hygroscopique (local et global)	62
III.6.4 Sorption et désorption : effets d'hystérésis	63
III.7 Effets irréversibles induits par la présence d'eau	63
III.7.1 Le vieillissement chimique en présence d'eau : Phénomènes d'hydrolyse	63
III.7.2 Chute des résistances limites	64
IV Résultats et Discussion	65
IV.1 Introduction	65
IV.2 Plans d'expériences	65
IV.2.1 Méthode appliquée	66
IV.2.2 Modélisation mathématiques	66
IV.2.3 Terminologie	67
IV.3 Techniques expérimentales	67
IV.3.1 Matériaux et composants	67

IV.4 Résultats et discussion	69
IV.5 Optimisation par RSM	78
Bibliographie 	85

Liste des tableaux

II.1 Composition chimique des fibres naturelles les plus courantes (hors bois).	30
II.2 Comportement de quelques fibres naturelles visa vis de l'eau. . . .	35
III.1 Principales caractéristiques physiques des fibres de jute.	44
III.2 Classification des polymères	47
IV.1 Résultats de l'absorption des échantillons en fonction du temps. .	68
IV.2 REML (R Estricted Maximum Likelihood) analysis.	76
IV.3 Composants d'écart.	76
IV.4 Statistiques d'ajustement	77
IV.5 Coefficients en termes de facteurs codés.	77
IV.6 100 Solutions trouvées.	81
IV.7 Optimisation de la réponse basée sur RSM.	81
IV.8 Optimisation de la réponse basée sur RSM.	82

Table des figures

I.1	Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.	11
I.2	Polymères linéaires.	11
I.3	Polymères ramifiés.	12
I.4	Polymères réticulés.	12
I.5	Polymères en étoile.	13
I.6	Polymères dentrite	13
I.7	Quatre structures copolymères.	14
II.1	Classifications schématique des différents types de composites. . .	23
II.2	Illustration de composite selon la nomenclature Callister : a) par- ticules, b) Fibres alignées, c)Fibres discontinues.	24
II.3	Composite Monocouches.	24
II.4	Composite stratifié.	25
II.5	Composite sandwiches.	25
II.6	Classification générale des fibres.	28
II.7	Angle des micros fibrilles d'une fibre végétale.	31
II.8	Fibres élémentaires (single fibre) et l'association des fibres en faisceaux de fibres (bundle)	32

III.1 Grain de PEHD	41
III.2 Plante de jute Typique a, b et c botte de fibres extraite de la tige de jute	44
III.3 Portion d'une section verticale de fibre de jute (a), amas de fibre (b), et brins tressé et filé (c)	44
III.4 Schéma modèle d'adhésion inter-fibres dans le cas des liaisons hydrogène en phase humide et sèche.	46
III.5 La structure moléculaire de l'eau	47
III.6 Courbe de diffusion Fickienne (évolution de la teneur en humidité en fonction du temps)	56
III.7 Forme générale de la courbe de sorption d'un matériau hygroscopique.	60
III.8 Représentation simplifiée du phénomène de plastification	62
IV.1 Surface de réponse 3D de l'absorption d'eau par différents composites.	71
IV.2 Surface de réponse 2D de l'absorption d'eau par différents composites.	71
IV.3 L'influence interactive de la teneur en fibres et du temps d'immersion sur l'absorption d'eau.	73
IV.4 a.b.c : Le tracé de probabilité normale et le tracé réel par rapport aux tracés prédits pour les valeurs d'absorption d'eau	74
IV.5 Le tracé normal des résidus.	75
IV.6 Résidu étudiant en externe en fonction de nombre de diffusion.	75

IV.7 Désirabilité des solutions.	79
IV.8 Taux d'absorption maximale.	79
IV.9 Taux d'absorption minimale.	80
IV.10 Optimisation par RSM pour évaluer la capacité d'absorption d'eau la plus élevée.	80
IV.11 La valeur optimale a été obtenue pour évaluer l'absorption d'eau .	81

Introduction générale



Dans le domaine des matériaux composites, les fibres naturelles d'origine végétale représentent une bonne alternative aux fibres de verre pour le renforcement de matrices polymériques. Ils constituent des produits naturels et biodégradables ; des ressources aux très bonnes propriétés physico-chimiques bien spécifiques. Les matériaux biocomposites sont prometteurs pour applications dans le secteur de l'automobile, des sports et loisirs ainsi que dans le domaine nautique.

Les fibres végétales présentent un caractère très hydrophile. Cependant, au cours de leur cycle de vie, les matériaux sont souvent soumis à des conditions climatiques variables ; qui peuvent induire des phénomènes de reprise ou de désorption d'eau. Ainsi, dans un environnement humide, les fibres d'origine végétale peuvent absorber jusqu'à 20% de la masse d'eau, ce qui peut entraîner une modification de leurs propriétés : gonflement, modification des propriétés mécaniques et physico-chimiques, entre autres.

Des effets de couplages multi-physiques sont donc à étudier sur ce type de matériaux. En particulier, des phénomènes de gonflement liés à l'absorption d'humidité existent. La compréhension de ce le gonflement hygroscopique est indispensable pour déterminer la loi

de comportement de ces nouveaux composites.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'absorption d'eau du biocomposites : fibres de Jute/PEHD. La résolution du problème de modélisation et d'optimisation de l'absorption d'eau est réalisée par une méthode (CCD) et de méthodologie de surface de réponse (RSM). Pour mener à terme ce projet, nous avons structuré ce travail en quatre chapitres suivants :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, portant sur les matériaux polymère. Nous parlons de leurs définitions, composants, leurs classifications, et leurs caractéristiques générales.

Le deuxième chapitre est consacré à la formulation théorique du comportement physico-chimique des matériaux composites. Nous parlons de leurs définitions, composants, leurs classifications, et leurs caractéristiques générales. Ensuite, on a présenté les avantages et inconvénients des matériaux composites et matériaux composites structuraux. Enfin, les procédés de fabrication des composites.

Le troisième chapitre, dans la première partie on présente un matériau composite est constitué par :

- Une matrice organique (polymère PEHD).
- Une structure de renfort constituée de fibre naturelle (Jute).
- Dans Le deuxième partie étude de mécanisme de l'absorption d'eau du biocomposite : fibres de Jute/PEHD.

Le quatrième chapitre présent le détail de la programmation du modèle développé dans le cadre de cette étude sous forme d'organigramme et des courbes. Les résultats de cette étude sont présentés sous forme graphique avec les interprétations. Enfin une conclusion générale et recommandations sont présentées à la fin de ce mémoire.

Chapitre I

Généralités sur les polymères



I.1 Introduction

Les polymères représentent une classe de matériaux de grand intérêt pour les industries chimiques et celles des matériaux. Ils comptent en effet parmi les fabrications des industries chimiques ayant le plus large volume de production et les matériaux engendrant les plus grands profits. Peu de nouveaux polymères industriels voient toutefois le jour ; les nouveaux polymères restent principalement l'apanage de recherches académiques. Le coût associé à leur mise sur le marché est en effet un facteur limitant. Ce qui est plutôt recherché dans l'industrie est l'obtention de propriétés spécifiques en effectuant des mélanges de polymères, ou la synthèse de copolymères. Il suffit de penser à l'ABS, ter polymère intervenant dans la fabrication des premiers pneus. Ce copolymère associe la rigidité, la dureté et la résistance à la chaleur, grâce à une juste combinaison des trois monomères. Il n'en demeure pas moins qu'une forte composante expérimentale est mise à contribution pour trouver le meilleur compromis, c'est-à-dire la composition des différents polymères

ou chaînons du copolymère, offrant la propriété optimale (tout en préservant les autres propriétés). Afin de pallier les problèmes de temps et de coût associés à la recherche du meilleur candidat, la simulation moléculaire se révèle parfaitement appropriée.

I.2 Définition des polymères

I.2.1 Monomères

Ce sont les composés de base des polymères. Relevant de la chimie organique, ils associent par des liaisons covalentes des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc. Chaque atome de carbone, tétravalent, est relié aux atomes voisins par quatre liaisons covalentes, orientés dans l'espace vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier [1].

I.2.2 Polymères

Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées Macromolécules. Une macromolécule résulte de l'enchaînement par liaison covalente, d'unités constitutives (ou groupes d'atomes) appelés « mères » (provenant du grec «meros» qui signifie «partie»)[2].

Les polymères sont utilisés essentiellement pour :

- Leur souplesse : textiles, joints, flexibles, élastiques, films plastiques (emballage, sacs).
- Leur facilité de mise en forme : moulage d'objets de forme parfois complexe, contenants (flacons, bouteilles, bidons, cuves).
- Leur légèreté (faible masse volumique, certains flottent dans l'eau) : matrices de matériaux composites (construction navale, aviation), objets du quotidien.

- Leurs propriétés de surface : anti-adhérence (Téflon) ou au contraire forte adhérence (pneu, peinture, colle).
- Leurs propriétés isolantes, thermiques et électriques.
- Leur résistance à divers environnement chimiques : alimentaire, acides,...

Les limites d'utilisation sont :

- la température : leurs propriétés mécaniques se dégradent dès que la température s'élève, la plupart des polymères s'altèrent, brûlent ou fondent à température modérée (inférieure à 300°C).
- La dégradation sous l'effet des rayons ultraviolets, de l'air (dioxygène, ozone) et de l'eau.
- Leur faible dureté, leur faible résistance à la traction (sauf les fibres), à l'érosion [3].

I.3 Nature des polymères

Les polymères naturels ont été les premiers matériaux utilisés : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc. Les polymères synthétiques ont été développés durant la Seconde Guerre mondiale, les États-Unis étant alors privés de leur approvisionnement en caoutchouc naturel (sève d'hévéa) [3].

I.3.1 Polymères naturels

Sont ceux synthétisés par les êtres vivants animaux, végétaux et micro-organismes.

La famille la plus importante est celle des polysaccharides (glucides) comme l'amidon, la cellulose, la lignine. On retrouve ces polymères dans le bois, le papier, la viscose, la cellophane et toutes les fibres textiles (coton, lin, chanvre, sisal ...). Une autre famille

sujette à de nombreux travaux actuellement est celle des protéines (gluten, caséine, collagène, gélatine . . .). Enfin, la dernière famille est celle des lipides. Les huiles de colza, soja, tournesol . . . ont un avenir certain pour la fabrication de lubrifiants ou de graisses biodégradables, de biocombustibles et même de produits rigides. A cette famille, on pourrait rattacher les élastomères carbonés comme le caoutchouc naturel [4].

I.3.1.1 Bois

Le bois est prélevé tel quel (abattage d'arbres) puis usiné (sciage) pour faire des planches ou des poutres. Il faut le laisser sécher ou bien l'étuver avant de l'utiliser. Des traitements permettent d'améliorer ses propriétés : traitement d'imprégnation de produits insecticides et fongicides, pour éviter la moisissure, les champignons (mérule) et les insectes xylophages et lignivores (termites, larves de capricorne) ; traitement thermique modifiant la structure de l'extérieur et protégeant contre le pourrissement ; cintrage à la vapeur d'eau, permettant d'avoir des pièces courbes sans couper la fibre : le bois vert ou humidifié sous étuve est très souple, on le courbe et on le laisse sécher sous contrainte [3].

I.3.1.2 Bois est hygroscopique

Il peut absorber une grande quantité d'humidité, il « travaille » sous l'effet des conditions climatiques. Le bois est également la matière première principale de la pâte à papier : il est broyé dans de l'eau, ou bien cuit avec des produits chimiques, afin que les fibres se dispersent, puis on ajoute des produits donnant une tenue à la feuille (liant) et limitant la diffusion de l'encre (imperméabilisant). On peut aussi utiliser comme matière première des chiffons de lin, chanvre ou coton, ou encore du fumier (la paille broyée par la mastication de l'animal se retrouve dans l'excrément) [3].

I.3.1.3 Cuir

Le cuir est la peau d'animaux morts, essentiellement de vache ou de porcs. Cette peau est salée pour éliminer l'eau et éviter le pourrissement, lavée, puis on retire la partie extérieure (poils) et interne (partie sous-cutanée). La peau est tannée, c'est-à-dire traitée par des tanins, afin de la rendre imputrescible [3].

I.3.1.4 Caoutchouc

L'écorce de l'hévéa contient du latex ; il s'agit du liquide contenu dans les cellules de l'écorce tendre (autour du cambium). On obtient ainsi du caoutchouc naturel, auquel on mélange de la silice, de la craie, du soufre, des additifs, etc.

Le caoutchouc peut être mis en forme par pressage dans un moule, mais aussi en trempant une forme dans un bain de latex (liquide), qui forme alors un film. Le produit est ensuite chauffé pour assurer la vulcanisation : le soufre crée des pontages entre les chaînes de polymère et renforce le caoutchouc, qui devient élastique [3].

I.3.1.5 Comportement au feu

Le bois et les fibres naturelles brûlent mais ne dégagent pas de gaz toxiques et se consomment lentement par rapport à la plupart des polymères synthétiques. Le caoutchouc brûle rapidement en dégageant une épaisse fumée noire. Le cuir est incombustible et était utilisé pour les vestes des sapeurs-pompiers ; il est maintenant remplacé par des polymères synthétiques thermostables (marques Kermel, Nomex, Kevlar), plus légers [3].

I.3.2 Polymères artificiels

Résultent de la modification chimique effectuée sur les macromolécules naturelles sans altération profonde de la structure du squelette. Exemple : modification de groupements

fonctionnels de cellulose pour obtenir différents produits aux propriétés variées [5].

I.3.3 Polymères de synthèse

Selon leur comportement vis-à-vis de la chaleur, les polymères peuvent être divisés en deux grandes classes : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les thermoplastiques, peuvent se ramollir chaque fois qu'ils sont portés à une température déterminée après leur mise en forme (Polypropylène PP, Polyéthylène PE, Polychlorure de vinyle PVC, etc.). L'autre groupe est celui des matériaux polymères thermodurcissables (Époxy, Polyuréthane, colles phénoliques, etc.). Ces polymères ont des structures réticulées, formant un réseau 3D et caractérisés par des liaisons covalentes qui assurent les pontages entre les chaînes. Chaque polymère de ces deux groupes possède un ensemble de propriétés et de procédés de fabrication spécifiques. Cependant, l'incorporation de charges (ou renforts) peut modifier leurs caractéristiques physiques et mécaniques [6].

I.3.3.1 Thermoplastiques

Ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [7].

I.3.3.2 Thermodurcissables

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcis ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [8].

1.3.3.3 Elastomères

Les élastomères constituent une famille particulière de « hauts polymères » et se distinguent des plastiques (quelquefois appelés plastomères) par des comportements différents du point de vue, en particulier, de leur rigidité, de leur déformabilité et de leur résilience. Contrairement aux plastiques, les élastomères ont une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante [9].

I.4 Structure des polymères

Il existe quatre structures polymères de base qui sont illustrées dans la figure ci-dessous. En pratique, certains polymères peuvent contenir un mélange des différentes structures de base. Les quatre structures polymères de base sont linéaires, ramifiées, réticulées et en réseau [10].

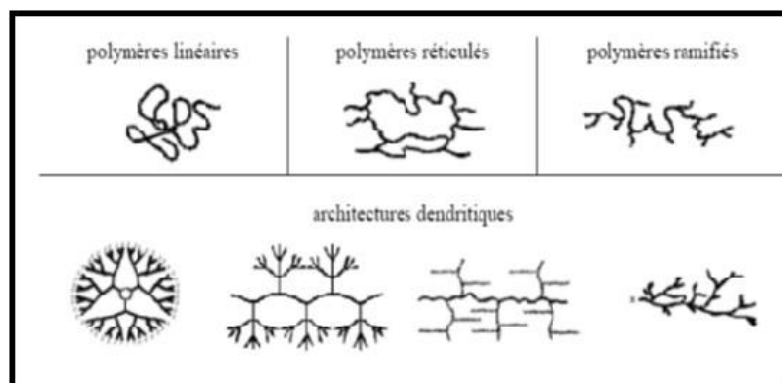


FIGURE I.1 – Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.

I.4.1 Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waal. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide [11].

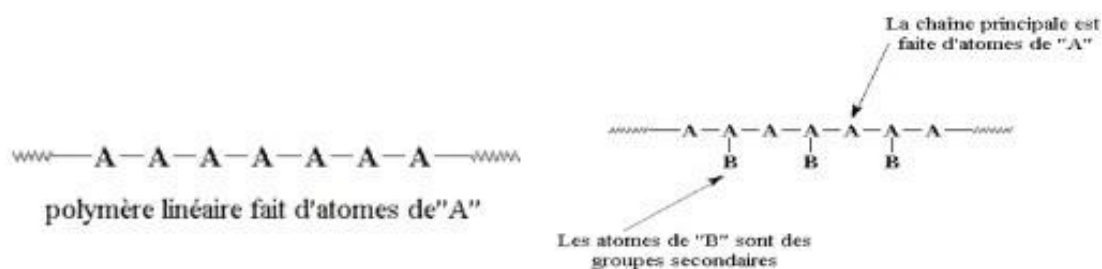


FIGURE I.2 – Polymères linéaires.

I.4.2 Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères

linéaires [12].

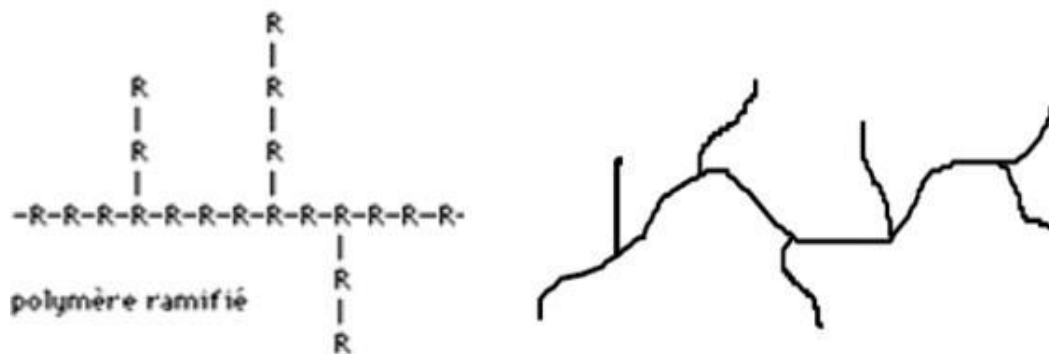


FIGURE I.3 – Polymères ramifiés.

I.4.3 Polymères réticulés

La réticulation attache toutes les molécules de polymère entre elles, alors elles sont difficiles à séparer. Quand on chauffe le caoutchouc, caoutchouc vulcanisé de Charles Goodyear, les molécules ne peuvent pas s'écouler les unes sur les autres, c'est pourquoi le polymère ne fond pas et ne devient pas fragile quand il est refroidi [13].

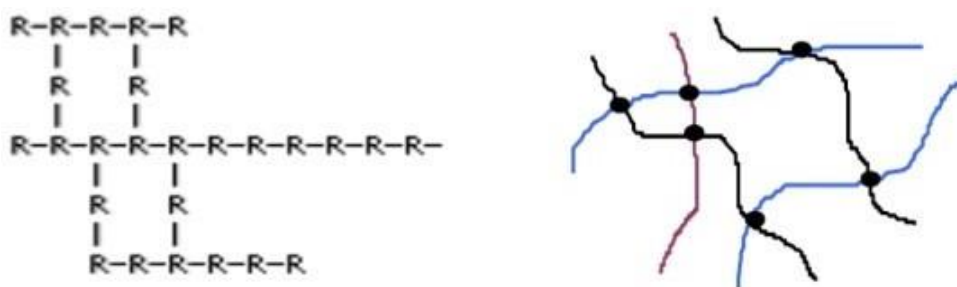


FIGURE I.4 – Polymères réticulés.

I.4.4 Polymère en étoile

Les bouts de plusieurs chaînes de polymères sont attachés en un point commun.



FIGURE I.5 – Polymères en étoile.

I.4.5 Polymère dendrite (dendrimère)

Les branches poussent sur des branches et d'autres branches poussent sur ces branches

[13].

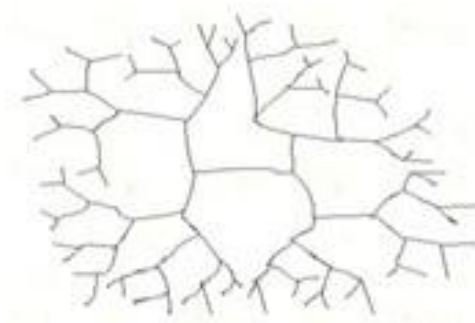


FIGURE I.6 – Polymères dendrite

I.4.6 Copolymères

Si la polymérisation est réalisée à partir d'un minimum de deux types de monomères, le polymère obtenu est un copolymère. Copolymère alterné : Différents monomères sont associés en alternance selon une séquence régulière. Copolymère statique : Les motifs sont

associés selon une distribution irrégulière mais obéit à des lois statistiques (les copolymères aléatoires sont un cas particulier, ils sont tels qu'il n'existe pas de distribution définie des différents unités monomères). Copolymère en blocs : Ce sont des polymères dont les chaînes contiennent de longue séquence d'unités monomères du même type, ils sont intéressants en tant que comptabilisant des mélanges d'homopolymères correspondants. Ils se placent à l'interface et chacune des séquences s'enchevêtre avec l'homopolymère parent à fin d'assurer une bonne adhésion [14].

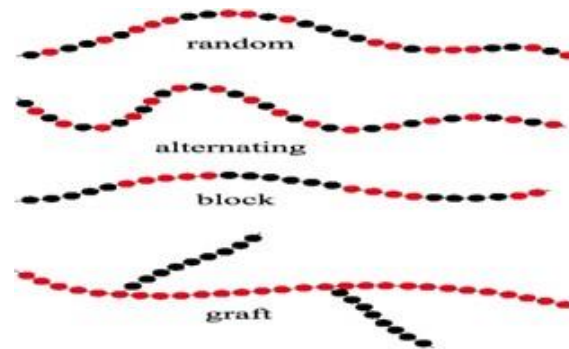


FIGURE I.7 – Quatre structures copolymères.

I.5 Propriétés des polymères

À température ambiante, les polymères peuvent être liquides ou solides. De manière générale, les polymères sont légers. Ils sont aussi souples et ne sont stables qu'à des températures modérées. Sauf exception, ce sont des isolants électriques et thermiques.

De manière plus précise, les propriétés des polymères dépendent : du type d'assemblage (liaisons et formes) et de la nature chimique des monomères qui les constituent, du degré de polymérisation, de la formulation, c'est-à-dire de la nature et du taux des ingrédients que l'on introduit.

On distingue par ailleurs : les homopolymères (linéaires, branchés ou étoilés), comme le polystyrène, qui sont des polymères constitués par l'association de molécules provenant

d'un seul motif monomère, les copolymères lorsque la polymérisation s'effectue sur deux ou plusieurs monomères différents, les polymères réticulés pour lesquels les macromolécules s'enchaînent dans les trois directions de l'espace (macromolécules réticulées).

I.5.1 Propriétés physiques

Les propriétés physiques (qui mesurent le comportement des matériaux soumis à l'action de la température, des champs électriques ou magnétiques, ou de la lumière), chimiques (qui caractérisent le comportement des matériaux soumis à un environnement plus ou moins agressif) et mécaniques (qui reflètent le comportement des matériaux déformés par des systèmes de forces) des espèces moléculaires varient progressivement du monomère au polymère. Elles varient peu avec le degré de polymérisation lorsque celui-ci est élevé [15].

I.5.1.1 L'état cristallin et amorphe

a) L'état amorphe :

A l'état amorphe, une chaîne se replie / déploie dans l'espace pour adopter une configuration de pelote dans laquelle on ne distingue aucun ordre. Les pelotes correspondent à des chaînes voisines étroitement imbriquées et enchevêtrées.

L'absence d'ordre confère au polymère une structure de liquide « figé » dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- Pas de point de fusion T_f .
- Existence d'un point de transition vitreuse T_G marquant le passage de l'état Liquide caoutchoutique à l'état vitreux.
- Transparence dans le visible, le polystyrène « cristal » ou le poly (chlorure de vinyle) « cristal » sont transparents car ils ont une structure amorphe.

b) L'état cristallin :

L'état cristallin se caractérise par l'existence d'un ordre à grande distance. Les chaînes ayant adopté une conformation régulière en zig-zig plan ou en hélice s'empaquent de façon ordonnée et compacte. On peut alors définir une maille cristalline qui se répète de façon périodique dans les trois directions de l'espace.

Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont les suivantes :

- Compacité supérieure à celle de la phase amorphe, les masses volumiques ρ_c (cristalline) et ρ_a (amorphe) sont telles que généralement $1,0 < \frac{\rho_c}{\rho_a} \leq 1,15$.
- Existence d'un point de fusion T_F , absence de transition vitreuse.
- Indice de réfraction supérieur à celui de la phase amorphe ($n_c > n_a$).
- Imperméabilité totale à la plupart des gaz et vapeurs ou liquides.
- Rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.

A partir de l'analyse de ces deux états, on peut en déduire le comportement du polymère à la température ambiante. Ce comportement, permet de classer généralement les polymères en différentes catégories. Les thermoplastiques (ou thermoplastes) sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées, dont la cohérence est assurée par les forces de Van der Waals. Les thermoplastes solides sont soit semi cristallins (polyéthylène, polypropylène, polyamide, . . . , soit amorphes (polystyrène, polychlorure de vinyle, poly (méthacrylate de méthyle et sont fusibles à haute température.

Les polymères réticulés à structure tridimensionnelle sont subdivisés en deux catégories : les élastomères (caoutchoucs) et les thermodurcis à haut degré de réticulation (polyesters insaturés, époxydes, . . .). Ces polymères sont constitués par une seule molécule de taille infiniment grande à l'échelle atomique, puisqu'elle possède

les dimensions macroscopiques de l'objet réalisé avec ces matériaux. Ils ne fondent pas mais se décomposent à température élevée. Les thermodurcis sont des matériaux rigides, cassants et résistants à la température tandis que les élastomères sont des matériaux qui peuvent subir des déformations réversibles très importantes en raison de la faible cohésion entre leurs chaînes.

I.5.1.2 Changement d'état des polymères

Tous les matériaux ont des températures caractéristiques qui sont la température de fusion et la température de transition vitreuse. On définit le point de fusion comme la température à laquelle fondent les derniers cristaux. La température de fusion dépend du taux de cristallinité du polymère et de sa masse molaire.

Les polymères amorphes sont formés de macromolécules ayant des conformations désordonnées. Aux plus basses températures, un tel polymère se comporte comme un verre (dur et cassant) et aux températures les plus élevées comme un caoutchouc car les chaînes peuvent alors glisser facilement. La transition réversible entre les deux états se fait à une température T_G dite de transition vitreuse.

Ce phénomène est également observé pour les polymères cristallins qui, par leurs zones amorphes, sont fragiles au-dessous de T_G mais se déforment plus facilement au-dessus. Ce phénomène influence voire détermine la résistance mécanique et la forme de rupture d'un polymère. Les polymères présentent une grande instabilité thermique. Une élévation modérée de la température entraîne la rupture d'un nombre important de liaisons et donc une diminution des propriétés mécaniques [15].

I.5.2 Propriétés mécaniques

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leur résistances mécaniques et leur durée de vie en service. Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation [16].

I.5.2.1 Essais thermomécaniques

Différents paramètres peuvent influencer les propriétés mécaniques des polymères. Parmi ces paramètres, on rencontre la température, la cristallinité, la masse molaire et la vitesse de déformation.

I.5.2.1.1 Influence de la température

A certaines températures, les polymères présentent des possibilités de mouvement de morceaux de chaîne. Cette mobilité affectera le comportement mécanique des matériaux. En-dessous de la température de transition vitreuse, les chaînes sont très peu déformables, le module élastique ne varie pratiquement pas. A la température de transition vitreuse, les mouvements de segments de macromolécules sont possibles. Au-dessus de celle-ci, le mouvement des chaînes est rendu possible dans les zones amorphes, elles permettent donc des déformations plus importantes et plus faciles. Ainsi le polymère perd de sa ténacité, le module élastique chute brusquement [15].

I.5.2.1.2 Influence de la cristallinité

Pour les polymères partiellement cristallins, le taux de cristallinité (c'est-à-dire le volume de matière bien ordonnée) influence les propriétés mécaniques. Les cristallites jouent le rôle de renfort. La valeur du module élastique de ce type de polymère est souvent assez élevée.

L'importance de la partie amorphe (désordonnée et seule sensible au passage de la transition vitreuse) sera d'autant plus réduite que le polymère est cristallin, réduisant les effets au passage de T_G [15].

I.5.2.1.3 Influence de la masse molaire

La masse molaire, qui caractérise les longueurs de chaîne, influence :

- le degré d'enchevêtrement dans la zone amorphe (de petites chaînes se démêlant facilement pour se casser),
- la liaison intercrystallite / partie amorphe (de grandes chaînes participant à différents domaines cristallins assurent une liaison intercrystallite).

De faibles valeurs de masse molaire influencent peu la rupture du matériau. Il existe une valeur de masse molaire seuil à partir de laquelle, la résistance à la rupture augmente fortement. Les liaisons intercrystallite / parties amorphes sont fortes, conférant au matériau une grande résistance mécanique. Puis, les liaisons intercrystallite ayant atteint leurs valeurs maximales, la résistance à la rupture reste quasiment constante quelle que soit la masse molaire du polymère [15].

I.5.2.1.4 Influence de la vitesse de déformation

Outre les propriétés propres au matériau, les conditions opératoires (température à laquelle s'effectue l'essai mécanique, vitesse de déformation appliquée à l'éprouvette)

peuvent avoir de grandes influences sur les différentes propriétés.

Une vitesse de déformation de l'objet faible permettra, à température constante, une ré-organisation Macromoléculaire plus facile qu'à vitesse importante. Le module élastique augmentera avec la vitesse alors que l'allongement possible diminuera (rupture facile). Une température de travail élevée accordera une mobilité importante aux macromolécules. Ainsi le point de rupture sera retardé et le module élastique plus faible [15].

I.6 Applications des polymères

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Les cinq familles les plus utilisées sont :

- Les polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité.
- Les polyéthylènes (PE) utilisé comme emballages transparents, pièces rigides.
- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS) : pièces rigides, fibres.
- Les polyesters saturés : cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères ; et les polyesters insaturés : films, fibres textiles, matériaux composites.

Citons également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques. Il existe également des polymères spécialement «dessinés» pour des applications plus particulières. Parmi ceux-ci, on retrouve les grandes familles déjà citées, mais aussi les polymères fluorés comme le Téflon ou les polymères minéraux comme les silicones [17].

Chapitre II

Matériaux Composites



II.1 Définition et classification des composites

Les marchés actuels mais aussi les prévisions laissent à penser que l'importance économique des composites sera en augmentation constante dans les années qui viennent. Une grande diversité de matériaux est concernée, depuis les composites dits « de grande diffusion » jusqu'aux produits utilisés dans l'aérospatial à hautes performances mécaniques et thermomécaniques [18].

Il n'y a pas de réelle définition universelle qui puisse caractériser un matériau composite mais un consensus autour d'une description que l'on doit à Lee [19] : "A multiphase material formed from a combination of materials which differ in composition or form, remain bonded together, and retain their identities and properties. Composites maintain an interface between components and act in concert to provide improved specific or synergistic characteristics not obtainable by any of the original components acting alone." Finalement, un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non

miscibles : Un renfort qui assure la tenue mécanique et une matrice qui assure à la fois la protection, la cohésion de la structure et la transmission des efforts vers le renfort.

Ces deux constituants doivent bénéficier d'une forte capacité d'adhésion afin de constituer un matériau aux propriétés nouvelles dont ne bénéficient pas les composants seuls. L'intérêt croissant des composites est dû principalement aux possibilités de gain de poids et de réalisation de pièces complexes.

Il existe plusieurs systèmes de classification des composites. Nous en avons dégagé quatre, les plus usités.

II.1.1 Classification par la taille des particules de renfort

La figure suivante (figure II.1) représente un organigramme de classification des composites selon Callister [20]. Dans cette classification, il est important de noter que sous la famille "structuraux" (matériaux monocouches et matériaux obtenus par assemblage multicouches : sandwich et/ou stratifiés), on peut retrouver les deux premières familles : "renforcés par des particules", "renforcées par des fibres". Les particules désignent ici des éléments qui vont renforcer le matériau mais qui n'ont pas la caractéristique principale d'une fibre à savoir une très grande longueur. Généralement, ces particules présentent un facteur de forme $L/d < 100$ avec L et d Longueur et diamètre respectifs de la particule. Dans le domaine des composites fabriqués à partir de ses renforts, on trouve une majorité de composites thermoplastiques .

Les fibres de ces matériaux peuvent présenter un ratio $L(\mu m)/d(\mu m)$ de 8 à 20 avec une variation des performances mécaniques en fonction de la longueur. Pour ce type de composite, il semblerait qu'une longueur de fibre proche de 0, 5mm apporte une nette amélioration sur les performances mécaniques de la matrice seule [21]. Ensuite, le terme «

Fibres alignées » va signifier un renfort composite utilisant un placement de fibres de type de tissu ou unidirectionnel. Les matières fibreuses utilisées peuvent être des filaments, des faisceaux de fibres constitués de filaments réunis ou des filés de fibres courtes.

Enfin, le terme “Fibres discontinues” désigne un renfort réalisé à partir de fibres de longueurs déterminées (1 à 100cm) généralement courtes (inférieure à 10cm). Ces fibres ne sont pas assemblées préalablement les unes aux autres dans un fil. Elles peuvent soit être directement mélangées dans une matrice, soit liées un matelas de fibres que l’on nomme « Mat » ou « non-tissé ». Dans ce domaine, on trouve traditionnellement et en majorité les composites à résine thermodurcissable c’est-à-dire composés d’une résine qui acquiert ses caractéristiques de dureté par l’action d’un catalyseur chimique. De plus en plus se développent également des composites à matrice thermoplastique qui ont l’avantage d’être facilement recyclables. On s’oriente, de nos jours, vers la mise au point de polymères à propriétés idéales : recyclables et biodégradables (PLA, PHB, . . .). Après utilisation, la valorisation de ces matériaux passe par des mécanismes de dégradation dont les plus utilisés sont la photo dégradation (action des UV), la dégradation chimique (hydrolyse ou oxydation), la dégradation thermique (action de la chaleur), la dégradation mécanique (cisaillement et coupure des chaînes), et la biodégradation (par action de micro-organismes)

[22].

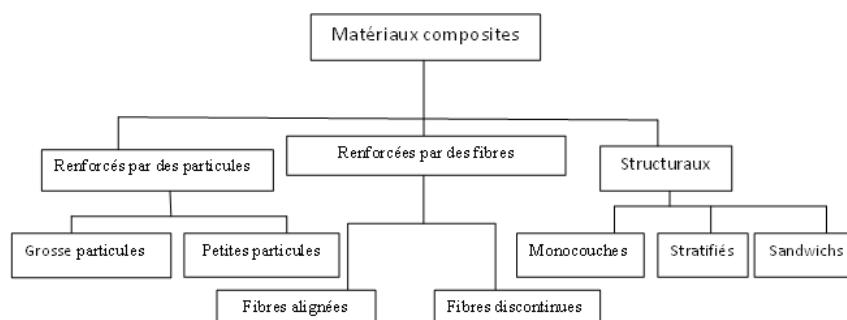


FIGURE II.1 – **Classifications schématique des différents types de composites.**

Sur la figure II.2 ci-dessous, nous avons représenté une illustration de ce que pourrait être des composites selon la nomenclature Callister [20].

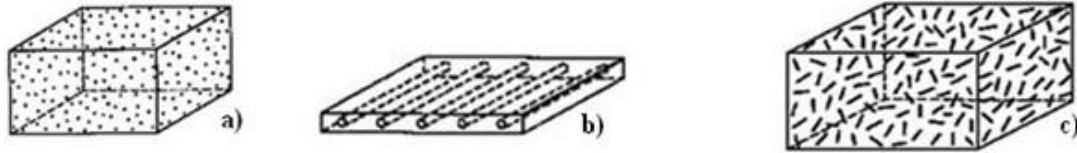


FIGURE II.2 – Illustration de composite selon la nomenclature Callister : a) particules, b) Fibres alignées, c)Fibres discontinues.

II.1.2 Matériaux composites structuraux

Les structures des matériaux composites peuvent être classées en trois types :

- Les monocouches
- Les stratifiées
- Les sandwiches

II.1.2.a Monocouches

Représentent l'élément de base de la structure composite. Les différents types de monocouches sont caractérisés par la forme du renfort : à fibres longues (unidirectionnelles UD, réparties aléatoirement), à fibres tissées, à fibres courtes [23].

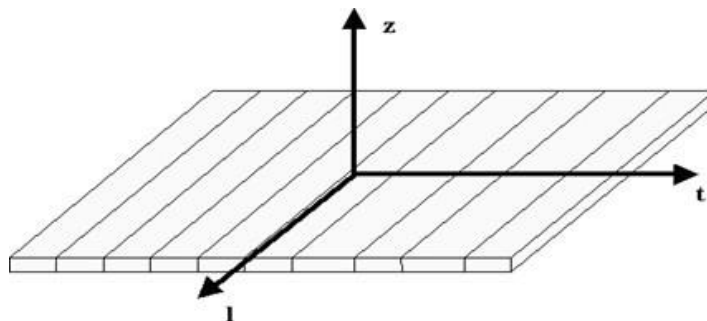


FIGURE II.3 – Composite Monocouches.

II.1.2.b Stratifiés

Un stratifié est constitué d'un empilement de monocouches ayant chacun une orientation propre à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié. En jouant sur l'ordre et l'orientation de ces couches. Il est possible d'adapter finement les propriétés mécaniques du stratifié aux sollicitations extérieures, et donc d'atteindre un haut niveau d'optimisation en mettant la matière là où elle est le plus utile. Haut niveau d'optimisation en mettant la matière là où elle est le plus utile.

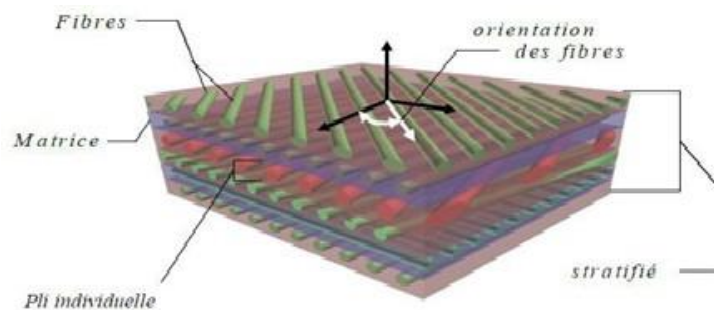
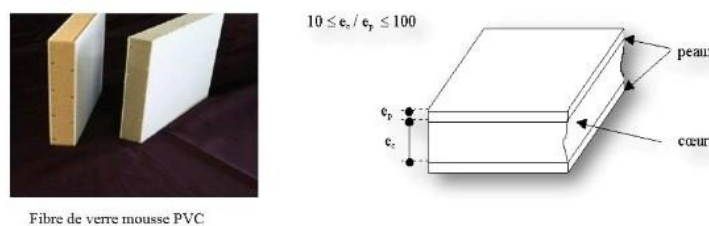


FIGURE II.4 – Composite stratifié.

II.1.2. c Sandwichs

Matériaux composés de deux semelles (ou peaux) de grande rigidité et de faible épaisseur enveloppant une âme (ou cœur) de forte épaisseur et faible résistance. L'ensemble forme une structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une grande légèreté en flexion et c'est un excellent isolant thermique [25].



Fibre de verre mousse PVC

FIGURE II.5 – Composite sandwichs.

II.1.2.1 Avantages et inconvénients des composites

Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à :

- a. Leur légèreté
- b. Grande résistance à la fatigue
- c. Faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion
- d. Insensibilité aux produits chimiques
- e. Possibilité de prendre plusieurs formes (pièces complexes)

Bonne tenue au feu (attention aux dégagements toxiques) Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion, Les coûts des matières premières et des procédés de fabrication La sensibilité à la chaleur La gestion des déchets en gendres et la réglementation de plus en plus stricte [26].

II.1.3 Classification par le type de matrice

Un deuxième type de classification couramment utilisé est la classification selon la matrice. Dans ce cas, on distingue également 3 grandes familles de composites : Les CMO (matrices organiques thermodurcissables et thermoplastiques), les CMC (matrice céramique) et les CMM (matrice métallique). Le choix du renfort fibres, éventuellement d'une charge et d'une interface, doit être fait en fonction de la matrice et du procédé de fabrication de la pièce. Les composites organiques (CMO) sont les composites les plus courants en termes de volumes. Du fait de leurs propriétés, la production de ces composites est en très forte augmentation, notamment pour tous les marchés à haute technicité : transport militaire et civil (aérien, ferroviaire, automobile), l'industrie, le bâtiment et les sports de compétition.

II.1.4 Classification par marché

On retrouve souvent la distinction suivante par laquelle les matériaux sont classés en fonction de leur marché : Les composites de grande diffusion (GD). Ces ont des composites peu coûteux (< 10 à 40 €/kg) qui occupent une large part de marché. On les trouve dans l'industrie du bâtiment, le transport nautique, les piscines, les équipements électriques. Les composites hautes performances (HP), ce sont des composites assez onéreux, dont le marché est encore réduit pour les applications aérospatiales, transports, sports de compétition (coût $> 40 \text{ €/kg}$)

II.1.5 Les biocomposites

Enfin, de puis peu, on trouve une nouvelle classe de matériaux que l'on nomme "biocomposites". Il existe d'autres appellations proches comme "éco-composites" et "agro-composites" qui s'inscrivent également pleinement dans les concepts émergents de chimie verte et de chimie durable. Il n'existe pas de définition encore officielle des biocomposites, mais il est maintenant admis que ces matériaux doivent être fabriqués impérativement à partir de ressources naturelles plus ou moins transformées mécaniquement et/ou chimiquement. Les biocomposites sont ainsi composés dans le principe de renforts généralement en fibres naturelles et d'une matrice également issue préférentiellement de la biomasse. Toutefois, le terme bio-polymère caractérise lui la biodégradabilité dans le milieu naturel, un bio-polymère pouvant très bien être d'origine fossile [27].

II.2 Quelques données sur les biocomposites

II.2.1 Les renforts

D'un point de vue renfort, les fibres naturelles sont une alternative écologique pour des applications courantes et pour les pièces techniques. Ces fibres naturelles intéressantes d'un point de vue bilan carbone et recyclage, peuvent apporter de part de leur nature, des propriétés supplémentaires au composite, notamment en terme de résistance aux vibrations et gain de poids. De nombreux travaux sont en cours pour réaliser des composites biosources combinant les fibres naturelles, transformées en un support adéquat, et de résines compatibles. Mais à ce jour, les caractéristiques générales de ces matériaux restent très insuffisantes dans l'objectif de réaliser des pièces techniques, notamment, car les renforts utilisés ne sont pas suffisamment optimisés et/ou compatibles avec la résine.

II.2.1.1 Généralités sur les fibres naturelles

Sur la figure suivante, nous avons représenté une classification synthétique des fibres à usage matériaux. On distingue trois grandes familles : les fibres inorganiques obtenues par fusion ou pyrolyse, les fibres chimiques (synthétiques + artificielles) issues de ressources fossiles ou de la biomasse et les fibres naturelles. Les fibres naturelles sont subdivisées en deux sous-familles, les fibres animales et les fibres végétales.

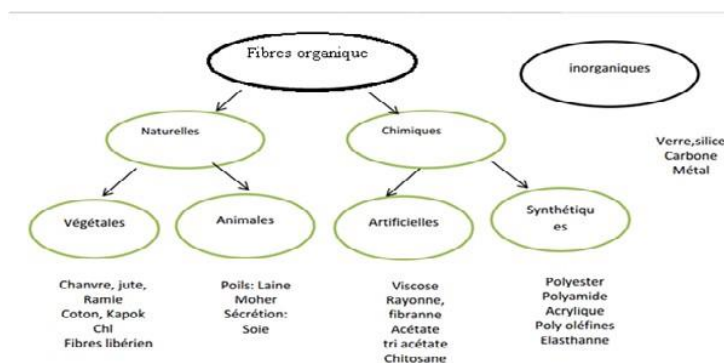


FIGURE II.6 – Classification générale des fibres.

II.2.1.2 Classification des fibres

Globalement, dans le domaine des matériaux composites rigides thermoplastiques (TP) ou thermodurcissables (TD), on va trouver essentiellement des fibres inorganiques type verre, carbone, céramique, basalte, mais aussi des fibres chimiques essentiellement synthétiques avec le plus souvent les para-aramide. Comme nous l'avons déjà évoqué les contraintes environnementales et économiques orientent les marchés vers les fibres naturelles disponibles et renouvelables et à faible impact environnemental. Dans ces fibres, les fibres animales et le coton pour les fibres végétales sont majoritaires et plus destinées au textile / habillement, tandis que les autres fibres végétales et en particulier les fibres des plantes à tiges vont se retrouver dans des applications plus techniques. Ces fibres de plantes à tiges (lin, chanvre ou jute) devant assurer un rôle de maintien de la plante, possèdent des caractéristiques, notamment de rigidité, appréciables pour la réalisation de matériaux composites TD et TP.

II.2.1.3 Composition chimique

Les fibres naturelles sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et lignines [28]. Elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques en faibles proportions [29]. La cellulose est une macromolécule linéaire qui peut avoir une structure amorphe ou cristalline [30], tandis que les hémicelluloses ont une structure ramifiée. Le degré de polymérisation des hémicelluloses est généralement compris entre 200 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale [31], [32], [33]. La cellulose et les hémicelluloses forment le groupe des hémicelluloses. Les macromolécules de cellulose ont une bonne résistance mécanique et un caractère hydrophile. La lignine est constituée d'un réseau tridimensionnel complexe [34] qui apporte de

la rigidité, de l'hydrophobie et une bonne résistance à la décomposition. On trouve également des cires, des tannins, des minéraux et des pectines.

Dans le tableau suivant nous avons reporté les proportions des différents composants pour quelques fibres naturelles trouvées dans la littérature ([35], [36]).

TABLE II.1 – Composition chimique des fibres naturelles les plus courantes (hors bois).

%	Cellulose	Hémicellulo	Lignine	Pectine	Cires	Minéraux
coton	90,0	6,3	-	-	0,7	1,1
Chanvre	57 à 92 (70)	6 à 22 (16)	2,8 à 13 (6)	0,8 à 2,5 (1)	0,7 à 0,8 (0,7)	0,7 à 3 (1,5)
Lin	60 à 81 (70)	10 à 21 (17)	1,5 à 5 (2,5)	0,9 à 3,8 (2)	1,3 à 3 (1,5)	1 à 1,5 (1,5)
Jute	51 à 84 (65)	12,0 à 24,0 (15)	5 à 14 (10)	0,2 à 4,5 (1,5)	0,4 à 0,8 (0,5)	0,17 à 0,7 (0,4)
Kenaf	36 à 72 (44)	20 à 21 (21)	9 à 19 (18)	2	-	-
Noix de coco	32 à 53 (40)	0,2 à 0,3 (0,2)	40 à 45 (43)	3 à 4 (3)	-	0,3
Sisal	43,0 à 88,0 (66)	10,0 à 15,0 (12)	4,0 à 14,0 (10)	0,5 à 10,0 (2)	0,2 à 2,0 (1)	-
Abaca	56,0 à 68,0 (60)	109,0 à 25,0 (21)	5,0 à 13,0 (10)	0,5 à 1,0 (0,8)	0,2 à 3,0 (1,4)	

Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs moyennes indicatives. La première remarque que l'on peut faire, c'est la grande variabilité de la contribution de chaque constituant. C'est la particularité des fibres naturelles. Il est bien évident que les propriétés générales de la fibre seront variables avec ces caractéristiques. Le taux de cellulose, en particulier, aura une influence importante sur les propriétés mécaniques des fibres, puisque c'est le polymère qui apporte le plus de rigidité. Pour les fibres de jute, si le taux moyen est de 65%, il peut varier entre 51 et 84%. Ces variabilités ont des causes très diverses no-

tamment génétiques. En outre, lors de la période de croissance, la plante réagit en fonction des conditions pédoclimatiques qu'elle subit. On peut également avancer d'autres paramètres : nature du sol, nombre de graines au m^2 , apport d'azote [37], autre traitement, période d'arrachage, rouissage et nettoyage de la fibre.

II.2.1.4 Morphologies des fibres naturelles

Les macromolécules de cellulose vont former en s'associant une micro fibrille de cellulose. Les chaînes de cellulose qui constituent les micro fibrilles sont organisées en spirales et forment un angle avec l'axe de la fibre nommé angle micro fibrillaire. Ces micro fibrilles vont à leur tour s'associer entre-elles grâce à des ponts hémicelluloses pour former des macros fibrilles qui vont constituer l'essentiel de la paroi de la fibre. La paroi de la fibre est constituée de 3 couches S1, S2 et S3 pour lesquelles l'angle micro fibrillaire est différent. En principe la couche S2 est la plus importante, et c'est elle qui impose majoritairement les propriétés mécaniques de la fibre. Cette couche peut également se subdiviser en plusieurs couches très fines. De façon générale, plus l'angle micro fibrillaire est important, plus le caractère élastique s'accroît [38].

La lamelle mitoyenne constituée d'hémicelluloses et de lignines assure la liaison entre les fibres élémentaires pour former un faisceau de fibres (bundle).

Ces faisceaux de fibres sont à l'échelle des machines de préparation industrielle. Ainsi, ils peuvent être séparés en fibres élémentaires par des opérations mécaniques, chimiques et biochimiques [39] (Fig. II.8).

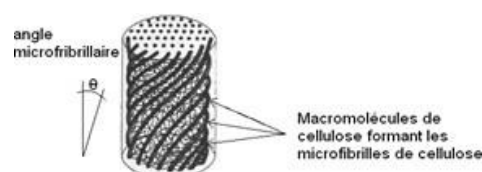


FIGURE II.7 – Angle des micros fibrilles d'une fibre végétale.

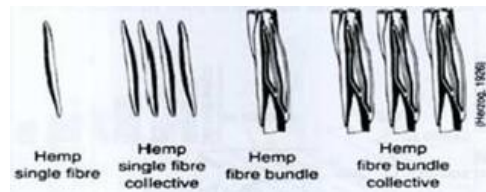


FIGURE II.8 – **Fibres élémentaires (single fibre) et l’association des fibres en faisceaux de fibres (bundle)**

II.2.1.5 Propriétés des fibres naturelles

Les propriétés des fibres peuvent être approchées par la mesure de nombreux paramètres. Certaines mesures sont liées à la géométrie :

- Longueur de la fibre : mesurée sur la fibre individuelle ou un faisceau de fibres. La longueur peut être décomposée en plusieurs paramètres : Longueur moyenne, longueur moyenne de fractions de fibres, diagramme d’uniformité de longueur et détermination du pourcentage de fibres courtes.
- Diamètre : mesure par microscopie en μm qui reste une valeur approchée puis que les fibres ne sont pas nécessairement rondes.
- Finesse : Rapport diamètre sur longueur mesurés. Pour cette mesure, on peut utiliser un appareil de mesure à débit d’air. Une masse de fibres est traversée par un flux d’air dans une chambre. Plus la fibre est fine, plus grande sera la surface spécifique et donc plus grande sera la perte de charge. En mesurant cette perte de charge entre l’entrée et la sortie, on peut donner une valeur de finesse à partir d’un abaque.
- Frisure : Aspect de frisure, nombre de frisures par cm. Cette valeur caractérise le nombre d’ondulations de la fibre. La frisure est très caractéristique sur la laine, pour certaines fibres Chimiques et synthétiques, mais est très variable et difficile à caractériser précisément avec les fibres végétales.

D'autres mesures de caractérisation concernent les propriétés mécaniques et en particulier la résistance à la rupture : Cette grandeur mesurée en cm peut être déterminée à l'aide d'un dynamomètre adapté à la mesure de la résistance des fibres. Les unités de mesures sont :

- Ténacité : C'est la résistance à la rupture ramenée à la masse de l'échantillon testé.
- Résistance au sec et au mouillé : Les valeurs de résistance des fibres sont influencées par l'humidité ambiante. En principe les tests sont réalisés en ambiance de laboratoire stabilisée à 65% d'humidité relative et 20°C. Pour réaliser les résistances au sec et au mouillé, les fibres sont préalablement séchées en étuve ou immergées dans de l'eau distillée.
- Module de Young ou module d'élasticité MOE (en G Pa) : Déterminé dans la partie linéaire de la courbe qui porte la contrainte (en Pa) exercée sur la fibre en fonction de sa déformation(en%)
- Densité : Mesurée à l'aide d'un pycnomètre à gaz. On peut aussi effectuer des mesures des propriétés physico-chimiques :
 - ▶ Degré de polymérisation : Caractérise la longueur de la chaîne moléculaire. En général, pour les fibres naturelles, on peut mesurer la longueur des chaînes de cellulose après l'élimination des autres composants.
 - ▶ Composition chimique : Au-delà des trois constituants déjà évoqués ci-dessus, on peut également déterminer le taux de pectines, de cires et de minéraux présents dans la fibre.
 - ▶ Taux de cristallinité de la cellulose contenue dans la fibre : Ce taux peut être approché par la mesure de viscosité de solution de cellulose dissoute. Il

a une influence sur la rigidité des micros fibrilles de cellulose et sur l'affinité tinctoriale.

- ▶ Taux de reprise : Le taux de reprise caractérise la quantité d'eau absorbée par une quantité de fibre sèche à l'équilibre dans une atmosphère stabilisée.
- ▶ Gonflement transversal / axial : C'est la variation dimensionnelle que l'on observe lorsque la fibre est soumise à une immersion dans l'eau.
- ▶ Rétention d'eau : capacité de la fibre à absorber de l'eau sous forme liquide. Elle est calculée en % par rapport à la masse de fibre sèche.
- ▶ Réaction aux bases, aux acides et aux solvants : Pas de normes spécifiques par rapport à ce type de tests, mais on peut plonger les fibres dans des solutions à pH donné pendant une durée déterminée et à une température fixe. On peut mesurer ensuite un certain nombre de grandeur comme la résistance mécanique, masse spécifique, aspect de surface. Ces tests sont plus facilement réalisables si l'on dispose des fibres mise sous la forme d'une étoffe.

Sans vouloir être exhaustif, on peut également évoquer des caractérisation de type comportement vis-à-vis des UV et résistances aux attaques biologiques.

D'autres mesures de caractérisation concernent les propriétés physiques :

- Masse spécifique : après découpe, la masse de chaque échantillon est mesurée sur une balance de laboratoire. Les dimensions des éprouvettes sont systématiquement relevées au pied à coulisse afin de pouvoir calculer précisément les masses spécifiques. De cette valeur, on peut calculer le ratio fibres / matrice en masse.

- Epaisseur : l'épaisseur des échantillons est relevée au pied à coulisse en vérifiant systématiquement trois zones et en faisant la moyenne des trois valeurs. A partir de l'épaisseur

et de la masse spécifique préalablement mesurée, on en tire la densité du composite.

Le tableau suivant donne des informations complémentaires sur le comportement vis à vis de l'eau de quelques fibres dont les fibres libériennes, et en particulier du gonflement qui pourrait avoir une influence sur la qualité des composites réalisés avec une résine aqueuse ou lors des on cycle de vie en condition humide [40].

TABLE II.2 – Comportement de quelques fibres naturelles vis à vis de l'eau.

Type de fibre	Taux de reprise A 65% et 20C	Gonflement transversal (%)	Gonflement Axial (%)	Gonflement en Volume (%)	Rétention d'eau (%)
Chanvre	6,0 à 12,0	-	-	-	50 à 55
Lin	7,0 à 12,0	20 à 25	0,05 à 0,20	29,5	50 à 55
Jute	8,5 à 17,0	20 à 22	0,37	44,0 à 35,0	25 à 35
Ramie	11,0 à 17,0	12 à 15	-	32,0	-
Kenaf	17,0	-	-	-	-
Noix de coco	2,0 à 13,0	6 à 15	-	-	-
Sisal	10,0 à 22,0	18 à 20	-	39,5	30 à 45
Abaca	5,0 à 14,0	-	-	42,0	-

Une analyse succincte de ces données met en évidence la très grande disparité des propriétés des fibres naturelles et donc la difficulté de pouvoir disposer de fibres dont les propriétés sont reproductibles.

II.2.2 Les matrices

Beaucoup de recherches sont en cours sur les matrices issues de la biomasse. Cependant, ces résines ont pour l'instant des caractéristiques mécaniques et de comportement à la chaleur encore faibles. Elles sont donc utilisables dans des applications où l'aspect respect de l'environnement (ressource renouvelable, santé, biodégradabilité ou recyclabilité) prime sur la technicité.

II.2.2.1 Matrices thermoplastiques

Les matrices bio sourcées, les plus anciennes ont été produites à partir de cellulose bien connue dans le domaine du textile ou le domaine de la photographie argentique. Ainsi les procédés d'obtention d'acétate de cellulose et procédé viscosé (ou cellulose régénérée) permettent d'obtenir des polymères artificiels à partir de la cellulose du bois ou de coton.

On trouve également sur le marché les matrices thermoplastiques de PLA (acide polylactique) [41] et le PHA (poly hydroxy alcanoates) qui sont tous deux des polyesters aliphatiques linéaires produits par des bactéries réalisant principalement une fermentation de sucres du maïs ou de betterave [42]. On trouve également la classe des PHB (Poly hydroxy butyrate) qui sont à la fois issus de la biomasse et biodégradables [43].

Il existe également des formes de polyamides PA11 et PA10.6 et 10.10 notamment pouvant être synthétisés tout ou en partie à partir d'huile de ricin [44] et du PE (polyéthylène). Ils sont donc biosourcés mais non biodégradables. Ces polymères sont tous des polymères thermoplastiques.

Enfin pour cette classe des thermoplastiques, on trouve également des élastomères le plus souvent à bases styrènes ou de polyuréthanes mais qui peuvent être préparés à partir de polyol eux-mêmes biosourcés à partir de céréales ou d'algues. On peut également citer une nouvelle génération de composites développés à partir de fibres de bois et d'une matrice élastomère biosourcée de type poly (éther-b-amide) qui montre des résultats spectaculaires en termes de stabilité thermique [45] et de propriétés mécaniques [46].

II.2.2.2 Matrices thermodurcissables

Dans le domaine des matrices thermodurcissables, on trouve peu de résines issues en totalité de la biomasse. On peut citer la résine de car dano synthétisée à partir de l'écorce

de la noix de cajou [47]. Cette résine a permis de réaliser des composites aux caractéristiques mécaniques suffisantes pour envisager une commercialisation pour des applications automobiles et ameublement.

On trouve plusieurs processus dans lesquels on effectue un mélange entre une résine chimique conventionnelle type polyester ou époxy et une résine biosources. On peut alors parler dans ce cas de biocomposites ou de composites hybrides.

II.2.3 Modes de productions des composites

Cette partie est une revue rapide des procédés de préparation des composites conventionnels. Ces principes de procédés peuvent être utilisés après adaptation aux spécificités des fibres naturelles pour préparer des biocomposites :

1. Moulage au contact [48]

Cette méthode consiste à appliquer successivement dans un moule : un agent de démoulage (cire ou film), éventuellement un gel-coat pour l'aspect extérieur, et les couches de renforcement constituées de mat (non tissés), de tissus ou de fibres coupées et imprégnées de résines. Ces opérations sont réalisées manuellement en utilisant des outils types brosses et racles de débullage. On peut disposer successivement plusieurs couches de fibres imprégnées afin de réaliser une épaisseur plus importante.

2. Pulveriser

Le processus consiste à déposer par spray simultanément dans le moule, de la fibre coupée et imprégnée. La fibre déposée en général une longueur de 30 mm dans un processus fibre de verre.

3. Résine Infusion

La résine vient imprégner les fibres par une aspiration et mise sous vide partiel dans un moule constitué d'une forme rigide recouverte d'un film. Les fibres et la résine sont comprimées par la pression exercée par le film. Au cours de ce processus, on peut rajouter un tissu d'arrachage, une grille permettant une meilleure répartition de la résine et un feutre capable d'absorber les surplus de résine. On retrouve dans ce processus l'ensemble des textiles utilisables en RTM que ce soit mat de fibres courtes, mat de filaments continus, tissés, multiaxiaux, tissus 3D et sandwichs et préformes.

4. Enroulement filamentaire

Les fibres sont présentées sous la forme d'un ruban ou d'une mèche, d'un fil ou assemblage de fil. Un système va guider et croiser la matière textile autour d'un mandrin ou d'une forme en rotation. Les fibres sont imprégnées lors du placement ou par la suite par contact. Ce système est très utilisé dans le domaine des composites carbonés pour réaliser des tubes de n'importe quel diamètre.

5. Roto moulage

Les fibres et la résine sont placées dans un moule mis en rotation. Sous l'effet de la force centrifuge, les matières sont plaquées sur la paroi du moule qui reste en rotation le temps de la réticulation. Les fibres sont en principe des fibres coupées, mais des mats et des tissus sont utilisables pour ce procédé.

6. Pultrusion

On utilise principalement des filaments continus mais il arrive que la mise en œuvre s'effectue à partir de mèches (roving) ou de tissus étroits ou tissus 3D pour des applications type carbone. Les filaments sont disposés sur un cantre et pénètrent sans être coupés dans une tête d'imprégnation.

7. Injection

La matière thermoplastique présentée sous la forme de granulés de quelques millimètres est ramollie et dosée par une vis de dosage avant la phase d'injection dans un moule. Ensuite le contre-moule vient mettre en pression la matière. On peut utiliser également ce procédé avec des élastomères, et des alliages à bas points de fusion. Les fibres sont mélangées à l'entrée avec les granulés de thermoplastique ou des pellets (granulés) de résine thermoplastique déjà préparés avec des fibres mélangées.

Chapitre III

Absorption des eaux par les matériaux composites



III.1 Matériau composite

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion). Le nouveau matériau ainsi élaboré possède des performances supérieures à celles des éléments pris séparément. Il est généralement constitué de deux composants, un renfort qui assure la tenue mécanique et une matrice qui assure la cohésion de la structure et le transfert de charges entre les renforts. A ces deux composants principaux peuvent s'ajouter des additifs qui permettent de modifier l'aspect, ou les caractéristiques du matériau. Généralement, un matériau composite à base de Jute est constitué par :

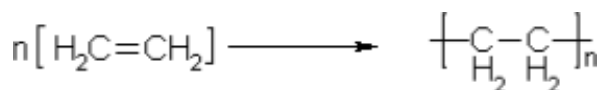
- Une matrice organique (polymère PEHD).
- Une structure de renfort constituée de fibres [49].

III.1.1 Polyéthylène haute densité PEHD

Le polyéthylène à haute densité (PEHD) est un polyéthylène qui a été synthétisé en 1953 par le chimiste et prix Nobel **Karl Ziegler** [50].

Le polyéthylène à haute densité est un thermoplastique dont l'usage est largement répandu en raison de ses propriétés avantageuses telles sa rigidité et son excellente résistance chimique.

Comme son nom l'indique, ce polymère fait partie de la famille des polyéthylènes, il a cependant la particularité d'avoir une densité moléculaires nettement supérieure à celles du polyéthylène standard, ce qui lui confère des propriétés mécaniques unique [51]. Il est issu de la polymérisation de l'éthylène gazeux [52] :



Le plastique PEHD est produit à partir de la synthèse du pétrole .pour sa fabrication, le PEHD implique différentes étapes :

- La distillation.
- Le vapo-caquage.
- La polymérisation.
- Granulation [53].



FIGURE III.1 – Grain de PEHD

III.1.1.1 Les principaux avantages du PEHD

- Résistances aux produits chimiques caractérisé par une haut résistance à la corrosion ,le PEHD est un matériau idéal pour la fabrication de produits de stockage de liquides, d' aliments et produits chimiques aux pH variés . Grâce à cette excellente résistance chimique, il est en mesure de conserver ses propriétés lorsqu'en contact avec des agents chimiques, et demeure donc performant et sécuritaire.
- Sans danger pour les aliments De nombreuses industries choisissent le PEHD pour stocke des aliments ou des bossons puisqu'il est conforme aux normes sanitaires de la FDA. Étant sans danger pour les denrées destinées à la consommation humaine en plus d'êtres facile à nettoyer, PEHD est un choix judicieux pour des environnements alimentaires où les standards de salubrité sont un enjeu crucial. caractérisé par une haut résistance à la corrosion ,le PEHD est un matériau idéal pour la fabrication de produits de stockage de liquides, d' aliments et produits chimiques aux pH variés . Grâce à cette excellente résistance chimique, il est en mesure de conserver ses propriétés lorsqu'en contact avec des agents chimiques, et demeure donc performant et sécuritaire.
- Durable et léger La masse volumique du PEHD oscille entre $941\text{Kg}/\text{m}^3$ et $965\text{Kg}/\text{m}^3$ selon sa formulation. bien que l'aluminium soit considéré comme très léger ; il a pourtant une masse volumique de $2699\text{Kg}/\text{m}^3$, soit près de 2 ,8 fois plus lourde que PEHD. Pour de nombreuses applications où la réduction du poids est primordiale, la légèreté du PEHD est un avantage décisif.
- Facilement usinable et soudable Les polyéthylènes de haute densité est un polymère qui s'usine facilement en pièce mécanique, il est aussi facile à souder. Ces soudures, durables et solides, permettent notamment de concevoir des projets de plus grande

envergure, tels des revêtements pour bassins de très grandes tailles servant à stocker d'importants volumes de liquide tout en demeurant étanches.

- N'absorbe pas l'humidité Un taux d'absorption d'humidité nul est idéal pour le stockage de liquides et d'aliments. Ainsi, même lors d'un contact prolongé, le PEHD est un excellent choix pour la conception de réservoirs tout comme pour une utilisation à l'extérieur puisque n'absorbe pas l'humidité [51].

III.1.1.2 Domaines d'utilisation de l' PEHD

- Casiers de manutention (bouteilles, poissons, industries)
- Articles ménagers, jouets, sièges, luminaires
- Isolation électriques, réservoirs, chaudronnerie anticorrosion
- Mono –multi filaments, fils plats étirés, corderies, sacs [52].

III.1.2 Fibres de Jute

Le Jute est une plante herbacée de la famille des Malvacées, Il vient en deuxième position, après le coton, en termes de volume de production et d'utilisation. Le jute est très polyvalent. La plante mesure 3 à 4 mètres de haut (Fig.III.2). C'est une fibre libérienne, extraite des tiges de deux espèces végétales de la famille des Tiliacées : *Chorchorusolitorius* et *Chorchoruscapsularis*. (Figure. III.2) Plante de jute Typique a, b et c botte de fibres extraite de la tige de jute [54].

La fibre de jute est constituée de 80 à 87% de cellulose, le reste est de lignine. La longueur est de 1 à 5mm et le diamètre est de 20 à 25 μ m. Elle résulte de l'assemblage d'une dizaine ou plus de fibres élémentaires à section polygonale avec une ouverture centrale.

Ces fibres sont ensuite tressées ou filées pour former les brins (Fig.III.3) [55].



FIGURE III.2 – Plante de jute Typique a, b et c botte de fibres extraite de la tige de jute

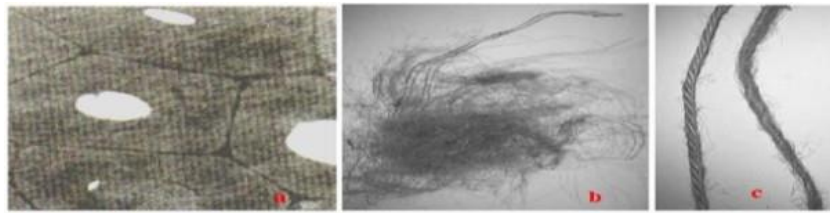


FIGURE III.3 – Portion d'une section verticale de fibre de jute (a), amas de fibre (b), et brins tressé et filé (c)

Les principales caractéristiques physiques des fibres de jute sont présentées dans le tableau (III.1) [55].

TABLE III.1 – Principales caractéristiques physiques des fibres de jute.

Caractéristiques	
Longueur de la fibre (mm)	2,5
Masse volumique g/cm^3	1,48-1,50
Reprise en humidité (20°C – 65%HR)	16-18
Taux de sorption d'eau	25,4
Ténacité à sec (N.Tex)	0,3-0,6
Parte de Ténacité au mouillé(%)	Grain de 15-25
Résistance à l'UV	moyen
Résistance au micro-organisme	moyen

La transformation des fibres jute en fil passe par différentes opérations :

- Ouverture du jute
- Ensimage : projection d'une émulsion d'huile dans l'eau sur le jute servant à humidifier les fibres et de permettre un meilleur glissement des fibres les unes sur les

autres.

- Obtention des fibres de longueur régulière par cardage.
- Parfaire le parallélisme des fibres par étirage.
- Filage et mise en forme en Rolls.

L'optimisation du processus d'ouverture de fibre est importante pour obtenir des fibres de bonnes propriétés mécaniques [56], [57]. La variabilité génétique de la fibre de jute est liée à la nature même jute [58]. Plusieurs traitements de surface peuvent être effectués pour l'amélioration des caractéristiques mécaniques du jute [59], [60]. Ces traitements modifient la morphologie et l'interphase [61], [62]. Les traitements aux UV augmentent la résistance à la flexion de 58% [60], [63], [64]. Le mode de rupture du renfort dans les stratifiés diffère grâce aux traitements des fibres. La rupture des fibres non traitées est nette, par contre, celle des traitées au silane est moins nette grâce à la cohésion des fibrilles.

III.1.3 Adhésion fibre-matrice

L'adhésion fibre-matrice joue un rôle très important pour le renforcement des composites à fibres cellulosiques. Si une force est exercée, les contraintes ne sont pas appliquées directement aux fibres mais à la matrice. Pour avoir des composites avec d'excellentes propriétés mécaniques, la contrainte doit être transférée de la matrice aux fibres. Ceci, nécessite une bonne interaction et adhésion entre les fibres et la matrice. Une bonne adhésion fibre-matrice dépend d'une bonne mouillabilité de la fibre par la matrice. La mouillabilité (ou mouillage caractérise la relation physique d'un liquide en contact avec un solide. Rappelons que l'étude des interactions entre un solide et un liquide est une des méthodes qui permette de caractériser la surface du solide et de prévoir ainsi son aptitude à établir des liaisons avec d'autres matériaux [65].

III.1.4 Effet de l'humidité

Les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres naturelles peuvent être réduites en grande partie dans des conditions humides. C'est une préoccupation profonde car il y a des potentiels d'applications extérieures, où l'absorption d'humidité peut avoir une influence significative sur ces matériaux. Les liaisons entre les fibres naturelles (qui contiennent l'hydroxyle et d'autres groupes polaires) et les matrices relativement hydrophobes de polymère seraient affaiblies avec la prise d'eau élevée. L'interface affaiblie va causer la réduction des propriétés mécaniques des composites. Par conséquent, l'effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques est essentiel pour les applications des composites renforcés par des fibres naturelles [66],[67].

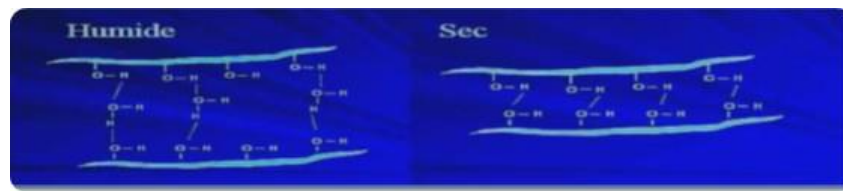


FIGURE III.4 – Schéma modèle d'adhésion inter-fibres dans le cas des liaisons hydrogène en phase humide et sèche.

III.1.5 Définition de l'eau

L'eau (que l'on peut appeler oxyde de d'hydrogène, hydroxyde ou acide hydroxyque) est un composé chimique simple mais avec des propriétés complexes à cause de sa polarisation .sa formule chimique est H₂O, c'est-à-dire que chaque molécule d'eau se compose d'un atome d'oxygène entre deux atome d'hydrogène, disposés en V très ouvert. L'eau se trouve presque partout sur la terre [68]. L'eau est un constituant biologique important, essentiel sous sa forme liquide pour tous les organismes vivants connus .Compte tenu de son caractère vital, de son importance dans l'économie et de sa répartition inégal sur terre,

l'eau est une ressource naturelle dont la gestion est l'objet de forts enjeux géopolitique [69].

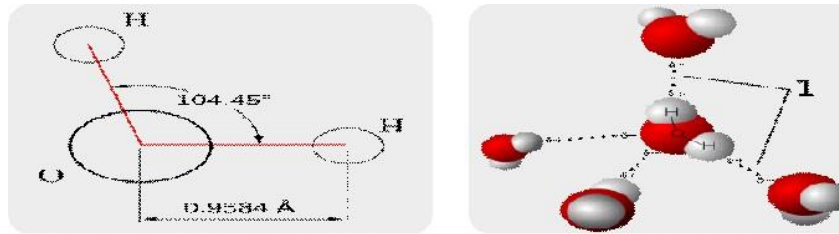


FIGURE III.5 – La structure moléculaire de l'eau .

III.2 Absorption De l'eau par les polymères

III.2.1 Classification des polymères

Nous présentons classification des quelques polymères dans le tableau (III.2). [70] [71].

TABLE III.2 – Classification des polymères

Polymère super absorbant	Polymère faible absorbant
Polyacrylate de sodium	PEEK, PPS, PPSU, PSU, PEI, PVDF, PET
Polyacrylate de potassium	PPE, PP, PE,
Polyamide nylon HDPE	et les POM, PA12, PC et ABS

III.2.2 Diffusion de l'eau dans les polymères

La diffusion de l'eau dans les polymères est généralement étudiée à partir de mesures de la masse d'échantillons au cours de l'absorption d'eau ou des adsorptions. Les mesures IR permettent également d'étudier la diffusion de l'eau dans les polymères mais elles ne fournissent aucun renseignement particulier sur les mécanismes de diffusion, et sont

exploitées comme les mesures gravimétriques auxquelles elles sont souvent liées par la loi de Beer-Lambert [72].

III.2.2.1 Phénoménologie de l'absorption d'eau

Si la phase cristalline d'un polymère peut être détruite par l'eau et que de l'eau peut interagir à la surface de cristaux, il est généralement admis que l'absorption d'eau se passe dans la phase amorphe d'un polymère [72].

III.2.2.2 Quantification de l'absorption d'eau

Il est tout d'abord possible d'imaginer une relation entre le volume libre dans le polymère et la solubilité de l'eau. Toutefois, cette hypothèse est invalidée par l'hydrophobie de matériaux ayant un grand volume libre comme les hydrocarbures. De plus, Schult et al montrent sur des poly sulfones que la solubilité de l'eau décroît quand la fraction de volume libre (FFV) du polymère augmente. Cette approche ignore les interactions eau-polymère qui ont été mises en évidence ci-dessus par les différentes techniques d'analyse sur les systèmes hydratés [72].

III.3 Mécanisme d'absorption d'eau par les polymères et les composites

III.3.1 Phénomènes de transport de l'humidité dans les polymères et les composites

Les phénomènes de transport de l'humidité sont, en partie, liés au « volume libre » de taille moléculaire dans la structure du polymère et, pour une autre partie à l'affinité polymère– eau. Le volume libre est constitué d'une agglomération de micro-volumes pas nécessairement connexes. Le volume libre disponible dépend de la structure du polymère,

de sa morphologie, de la densité de la réticulation, de la rigidité des chaînes moléculaires ainsi que de leur capacité à former des assemblages compacts en phase amorphe. Le volume libre dépend également de la pression externe imposée au polymère [73]. L'affinité du polymère avec l'eau est liée à la présence de sites hydrophiles spécifiques le long des chaînes de polymère, qui créent des forces d'attraction entre le polymère et les molécules d'eau. L'existence de ces sites a pu être mise en évidence par des analyses réalisées en RMN du solide. Il existe donc deux mécanismes de diffusion de l'humidité au sein des polymères : sous forme d'eau libre dans le volume libre et sous forme d'eau liée aux groupes hydrophiles. Ces deux mécanismes de diffusion de l'humidité peuvent entrer en compétition, comme le montrent les travaux de Nogueira et al [74]. Dans certains polymères, l'eau peut se trouver à la fois sous la forme de clusters et à l'état gazeux, tandis que dans d'autres, seule la phase gazeuse a été observée. Ce dernier cas semble prévaloir dans les polymères hydrophobes [75].

III.3.2 Le transport de l'humidité par le volume libre

Le comportement de l'eau dans les polymères est un cas spécifique, du fait de la nature de la molécule d'eau. En effet, cette molécule est relativement petite et montre une forte tendance à former des liaisons hydrogènes dans ses propres états solides et liquides, de même qu'avec d'autres groupes polaires. Les interactions eau polymère à l'origine des phénomènes d'absorption d'humidité et de leurs conséquences sont notablement complexes, comme le résumait Ennis et Karasz [76]. Le phénomène d'absorption d'humidité par les polymères a tout d'abord été relié à l'existence d'une certaine fraction de volume libre au sein de ce type de matériau. Le volume libre correspond, par définition, à la différence entre le volume spécifique (macroscopique) du polymère et le volume réellement occupé

par les molécules qui le constituent. Si les polymères denses sont dépourvus de macroporosités, il s'y produit cependant, du fait de l'agitation thermique, des mouvements de certaines portions des chaînes carbonées, relativement les unes par rapport aux autres. Ces mouvements génèrent, de manière temporaire, des espaces à l'intérieur du volume de la composite, censés permettre à des molécules de diffuser dans la matière, d'un bord à l'autre d'un élément de structure. La taille et la forme des cavités produites par l'agitation thermique dans les polymères contrôleraient à la fois la vitesse de diffusion des gaz ainsi que les propriétés de perméation de ces derniers. Ces microcavités, ainsi que les irrégularités d'empilement constituent en fait le volume libre » du matériau [77].

III.3.3 Lois de diffusion de l'humidité dans les polymères et les composites à matrice polymère

Certains matériaux polymères et leurs composites, lorsqu'ils sont placés dans un environnement humide (humidité relative ou immersion), sont capables d'absorber une certaine quantité d'eau. L'absorption de l'humidité au sein d'un matériau hydrophile est principalement caractérisée par deux grandeurs [78].

1. La capacité maximale d'absorption d'humidité C^∞ , qui correspond à la teneur en eau, que le matériau peut absorber, dans des conditions environnementales données, à la saturation du processus de diffusion.
2. Le coefficient de diffusion D , qui traduit la vitesse à laquelle l'eau pénètre dans le matériau.

III.3.4 La capacité maximale d'absorption d'humidité et les isothermes d'absorption

La capacité maximale d'absorption d'humidité C^∞ dépend du matériau à l'intérieur duquel l'eau pénètre. Ainsi cette quantité est elle, par exemple, souvent indépendante de la température [79]. L'isotherme de sorption est la courbe, qui relie la capacité maximale d'absorption d'humidité à l'humidité relative du milieu ambiant, à température constante. L'humidité relative correspond au taux d'humidité contenu dans l'atmosphère. Cette grandeur est définie, à une température donnée, comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau p_e et la pression de vapeur saturante p_{sat} :

$$HR = 100 \times \frac{p_e}{p_{sat}} \quad (\text{III.1})$$

L'isotherme de sorption, qui est en premier temps caractérisée expérimentalement, peut, dans un second temps, être prédite par l'intermédiaire de plusieurs modèles : les lois de sorptions. La plus simple des lois de sorption relie linéairement la capacité maximale d'absorption d'humidité à l'humidité relative par l'intermédiaire de la solubilité S : [66].

$$C^\infty = S p_{sat} \quad (\text{III.2})$$

De nombreux matériaux composites à matrices thermodurcissables faiblement hydrophiles suivent plutôt une loi de sorption non linéaire dérivée de la loi de Henry. Cette loi, historiquement identifiée par Shen et Springer a reçu ses lettres de noblesse dans le cadre de travaux ultérieurs, notamment. Elle s'écrit :

$$C^\infty = a HR^b \quad (\text{III.3})$$

Où a et b sont deux constantes qui dépendent du matériau. Autre modèle décrivant l'évolution de la capacité maximale d'absorption en fonction de l'humidité relative est la loi de Langmuir. Ce de-ci est particulièrement bien adaptée dans le cas où l'absorption d'eau par le matériau est le résultat de la compétition entre les molécules, qui se fixent sur des surfaces libres, et les molécules, qui en repartent. La loi de Langmuir s'applique, par exemple, non seulement à des matériaux poreux, mais aussi à certaines résines époxy, comme l'ont montré Gladkov et al. en 2007. Cette loi de sorption s'écrit :

$$C^{\infty} = \frac{a\rho_e}{1 + b\rho_e}. \quad (\text{III.4})$$

Où a correspond à la concentration en sites spécifiques dans le matériau et b à la constante d'affinité du matériau avec l'eau [74].

Dans le cas des matériaux présentant une structure hétérogène, les isothermes d'absorption présentent, en général, une allure sigmoïdale. Cette allure est le résultat d'un phénomène d'agglomération des molécules d'eau. La loi de sorption s'écrit donc en utilisant les relations (III.2), (III.4)

$$C^{\infty} = \frac{a\rho_e}{1 + b\rho_e} + S\rho_{sat} + k \rho_e^n. \quad (\text{III.5})$$

Avec k , un coefficient correspondant à la constante d'équilibre du phénomène d'agglomération, tandis que n est relié à la taille des agrégats [80].

III.4 Théorie de la sorption d'humidité par les fibres végétales et leurs composites

Les fibres végétales, sensibles aux variations atmosphériques et connues par leur caractère hydrophile, présentent une résistance limitée à l'absorption de l'humidité. Ce pro-

blème représente un handicap majeur pour le développement des matériaux composites renforcés par ces fibres, ce qui rend important de caractériser et maîtriser le phénomène de sorption de l'humidité par les fibres végétales.

III.4.1 Mécanisme physique de sorption de l'eau par les fibres végétales

D'après la théorie de sorption, l'absorption d'humidité par les fibres végétales est dominée par 3 mécanismes [81] :

1. l'adsorption des molécules d'eau présentes sur la surface de la fibre,
2. l'action capillaire à travers le lumen,
3. les ponts capillaires entre les fibres.

La structure interne des fibres végétales permet de les considérer comme étant des matériaux composites où les fibrilles de cellulose constituent « le renfort », et les hémicelluloses et la lignine la matrice [82]. Les groupes hydroxyles (OH) présents à la surface des molécules des constituants des fibres végétales caractérisent le caractère hydrophile de ces derniers. En fait, les groupements hydroxyles des cristallites de cellulose attirent les molécules d'eau. La liaison qui se forme entre les molécules d'eau et les molécules de la fibre est généralement appelée « pont » ou « liaison » hydrogène ([81], [83]).

III.4.2 Cinétique et mécanisme d'absorption d'eau par les composites

La pénétration de l'eau au sein d'un matériau composite est conduite par trois mécanismes différents ([84]-[86]). Le mécanisme principal réside dans la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur des microcavités qui se trouvent entre les chaînes polymère. Le deuxième mécanisme est le transport capillaire dans les porosités et les défauts au niveau de l'in-

terface fibre/matrice résultant d'une imprégnation incomplète des fibres par la matrice polymère. Ce mécanisme est assez considérable dans le cas d'une mauvaise adhésion entre les fibres et la matrice, ainsi que lors d'un éventuel décollement entre fibres et matrice. Enfin, le dernier mécanisme est le transport par les microfissures et les porosités dans la résine et formées durant la phase d'élaboration. D'une manière générale, le comportement de diffusion au sein des polymères vitreux peut être distingué selon la mobilité relative du pénétrant et des segments du polymère. D'après une telle classification, on compte trois catégories de comportement de diffusion ([84],[87]) :

Cas 1 : diffusion Fickienne (contrôlée par la diffusion), dans laquelle la vitesse de diffusion est très faible devant celle de la mobilité des segments polymères. L'équilibre au sein du polymère est assez vite atteint et maintenu indépendamment du temps.

Cas 2 : (et super cas 2) (contrôlée par la relaxation), dans lequel la mobilité du pénétrant est beaucoup plus importante que le processus de relaxation. Cette diffusion est qualifiée par le développement d'une limite entre la partie gonflée extérieure et le noyau interne vitreux du polymère. Cette limite, appelée également « front », avance à une vitesse constante tandis que le noyau se rétrécit en taille jusqu'à l'atteinte d'une concentration d'équilibre dans le polymère.

Cas 3 : diffusion non Fickienne ou anormale, ce cas de diffusion existe lorsque la mobilité du pénétrant et la relaxation des segments polymère sont comparables. En fait, ce cas de diffusion présente un comportement intermédiaire entre les cas 1 et cas 2 de diffusion.

Dans le but d'étudier le mécanisme de sorption d'eau par les composites, les données récoltées expérimentalement sont ajustées avec l'équation (III.6) ([87] – [90]) :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n. \quad (\text{III.6})$$

Cette dernière peut être également exprimée sous la forme (III.7)

$$\log \frac{M_t}{M_\infty} = \log k + n \log t \quad (\text{III.7})$$

Où M_t désigne la teneur en eau à l'instant t , M_∞ la teneur en eau à saturation tandis k et n sont constantes à déterminer. Ces dernières permettent de caractériser le mécanisme d'absorption d'eau par le composite. Leur valeur est déterminée graphiquement à l'aide d'une régression linéaire. k est un paramètre caractéristique du polymère, qui qualifie l'interaction entre celui-ci et l'eau tandis que le paramètre n permet de caractériser le mécanisme de sorption. Plusieurs cas ont été distingués :

- ▶ $n < 0,5$: pseudo-Fickien,
- ▶ $n = 0,5$: cas 1 (Fickien),
- ▶ $0,5 < n < 1$: anormale,
- ▶ $n = 1$: cas 2 (Fickien)
- ▶ $n > 1$: super cas 2.

La diffusion Fickienne est caractérisée par deux paramètres :

- le coefficient de diffusion D qui est indépendant du temps, de l'espace ainsi que de la Concentration d'eau C ,
- la teneur en eau à saturation M_∞ qui désigne le gain de masse pour un temps infini correspondant à l'équilibre, généralement exprimé en pourcentage Pour parvenir à résoudre la deuxième loi de Fick, plusieurs hypothèses sont considérées :

- la diffusion se produit dans une plaque plane ayant une épaisseur très faible devant les deux autres dimensions (longueur et largeur) afin de négliger les effets de bords,
- le matériau est isotrope afin de considérer la diffusivité indépendante de la direction de diffusion.

Pour une plaque mince d'épaisseur h , la masse d'eau absorbée au cours du temps est exprimée par l'équation (III.8)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{h^2}\right] \quad (III.8)$$

Où M_t désigne la masse d'eau à l'instant t , M_∞ la masse d'eau à saturation et D le coefficient de diffusion. En se basant sur l'équation (III.8), une courbe de la reprise d'eau en fonction de la racine carrée du temps peut être tracée. Le modèle du comportement Fickien est caractérisé par deux zones : une première zone linéaire, puis une deuxième zone caractérisée par une courbe concave à l'abscisse [91]. La mesure expérimentale de M_t au cours du temps permet d'en déduire le coefficient de diffusion D et la teneur en eau à saturation M_∞ . [92]

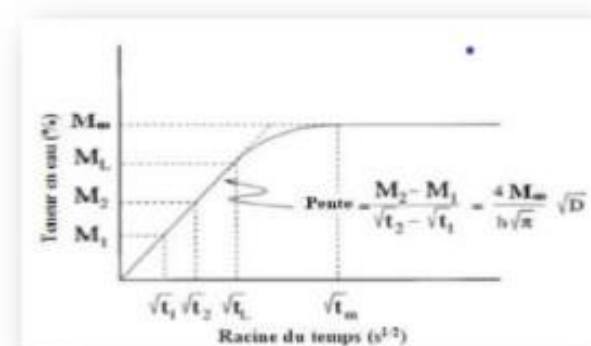


FIGURE III.6 – Courbe de diffusion Fickienne (évolution de la teneur en humidité en fonction du temps) .

III.4.2.2 Détermination des coefficients de transport d'eau dans le matériau

1. Coefficient de diffusion :

Les données expérimentales récoltées ont permis de tracer la courbe teneur M_t en fonction de \sqrt{t} . Ces données sont à comparer avec l'expression théorique de la diffusion Fickienne valable pour une grande plaque d'épaisseur h . L'absorption d'eau dans le temps est donnée par l'équation (III.9) pour les temps court et l'équation (III.10) pour les temps longs que l'on rappelle ci-dessous.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{h} \frac{D_t}{\pi} \quad (III.9)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{Dt\pi^2}{h^2}\right) \quad (III.10)$$

Les coefficients de diffusion pour ces campanes d'essais ont été calculés la reprise d'eau aux temps courts. En fait, au début de l'essai, le gain de masse est quasi-linéaire en fonction de \sqrt{t} , ce qui permet par régression linéaire et identification à l'équation (III.9) de remonter très facilement à la valeur du coefficient de diffusion.

Le caractère hydrophile des fibres les rend très sensible à l'humidité présente dans l'environnement, pour des temps courts (typiquement $\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0,6$), les valeurs du coefficient de diffusion D peuvent être calculées à partir de la relation :

$$D = \frac{\pi}{4M_\infty} \frac{M}{\sqrt{t}} = \pi \frac{\vartheta}{4M_\infty} \quad (III.11)$$

Où ϑ est la pente de la partie linéaire de la courbe de sorption.

2. Coefficient de sorption :

La perméabilité des molécules d'eau à travers l'échantillon composite est dépendante de la diffusivité ainsi que de la sorption ou la solubilité de l'eau dans le

matériau composite. Le coefficient de sorption S , qui est lié à la sorption à l'équilibre de l'eau, est calculé en utilisant l'équation :

$$S = \frac{M_{\infty}}{M_0}. \quad (\text{III.12})$$

Où M_{∞} est la masse de l'eau absorbée à l'équilibre (saturation) et M_0 est la masse initiale de l'échantillon à l'état anhydre. Par ailleurs, il est évident que le coefficient de sorption est aussi corrélé avec le taux de porosité. Plus ce dernier est élevé, plus la quantité d'eau pénétrante est importante.

3. Coefficient de perméabilité :

Le coefficient de perméabilité P est le produit des coefficients de diffusion et de sorption. P est considéré comme l'effet combiné de la sorption et de la diffusion. Il définit la perméabilité aux molécules d'eau du composite et est exprimé par l'équation

$$P = S \cdot D. \quad (\text{III.13})$$

4. Coefficient de Porosité :

C'est le paramètre principal décrivant le milieu poreux. C'est une grandeur qui correspond à la fraction volumique du matériau occupé par les pores. La porosité totale du milieu poreux est le rapport entre le volume de fluide $V_f = V_l + V_g$ et le volume total V_t :

$$\varepsilon_t = \frac{V_l + V_g}{V_t} \quad (\text{III.14})$$

Comme les pores qui sont isolés n'ont pas d'influence sur les phénomènes de transport, on introduit également la notion de porosité ouverte ε_p , qui prend en compte

uniquement le volume des pores accessibles V_p [93] :

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_t}. \quad (\text{III.15})$$

5. Teneur en eau :

Elle permet de quantifier la quantité d'eau dans un milieu donne. En Pratique, on définit une teneur en eau, soit massique, soit volumique. La teneur en eau Massique représente le rapport entre la masse d'eau liquide m_l et la masse de la matrice Solide m_s :

$$u = \frac{m_l}{m_s}. \quad (\text{III.16})$$

Alors que la teneur en eau volumique ϑ_t est définie par le rapport entre le volume d'eau Liquide V_l et le volume total V_t :

$$\vartheta_t = \frac{V_l}{V_t}. \quad (\text{III.17})$$

III.4.2.3 Suivi gravimétrique des cinétiques d'absorption d'eau

L'exposition des matériaux composites aux environnement humide (eau, eau distillée) permet l'absorption d'humidité de surface par la diffusion instantanée. Les échantillons ont été immergés dans l'eau distillé pendant 384 heurs à une température ambiante dans un bac assez lare pour permettre le contact direct et l'immersion totale de toutes la surface. Le poids de l'échantillons avant et après immersion dans l'eau distillé est examiné en utilisant une microbalance électronique. La quantité d'eau absorbée a été calculée en comparant les poids initiaux et finaux. La moyenne de quatre éprouvettes est adoptée pour chaque temps d'immersion. Le processus de prise de poids a été poursuivi pour tout

temps d'immersion. Le gain de poids est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Taux d'absorption\%} = \frac{P_t - P_0}{P_0} \times 100, \quad (\text{III.18})$$

P_t et P_0 sont respectivement la masse initiale et la masse de l'échantillon au temps t . Où P_t est la masse de l'échantillon à l'instant t . Lorsque la masse se stabilise, la teneur en eau globale alors calculée est la teneur à saturation. Aussi, les courbes de reprise en eau conventionnelles s'obtiennent en traçant cette évolution de la teneur en eau globale en fonction de la racine carrée du temps.

III.4.2.4 Courbe de sorption-désorption du matériau poreux

A l'échelle macroscopique, l'humidité accumulée dans un matériau, à l'équilibre, dépend de l'humidité relative ambiante. Cette capacité de stockage est décrite par la courbe de sorption du matériau (teneur en eau massique u en fonction de l'humidité relative HR). Pour un matériau hygroscopique, sa forme générale est donnée par la Figure (III.7). Cette courbe appelée Isotherme de sorption/désorption décrit les états d'équilibre successifs du matériau avec le milieu ambiant, dans des conditions de température uniforme [93] .

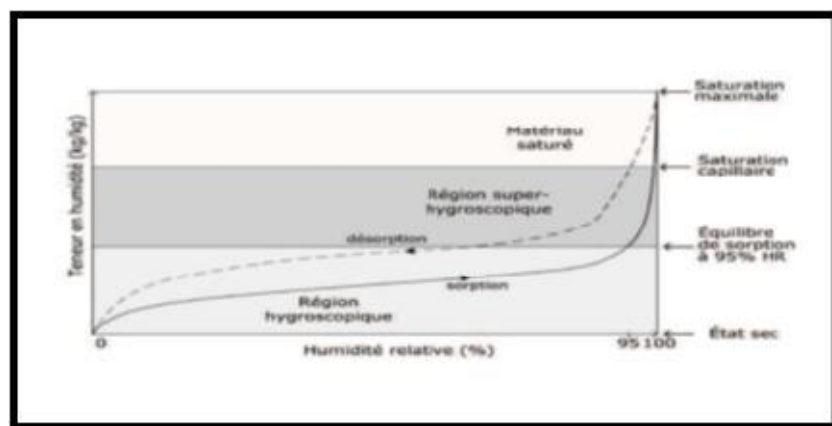


FIGURE III.7 – **Forme générale de la courbe de sorption d'un matériau hygroscopique.**

III.5 Effets des paramètres environnementaux et structuraux du composite

L'absorption d'eau par les composites renforcés par des fibres végétales dépend de plusieurs paramètres. Ces derniers sont associés soit à la structure du composite principalement liée au renfort fibreux (taux massique en fibre, orientation des fibres, perméabilité des fibres, traitement subi et qualité de l'interface), soit aux conditions environnementales (température, degré d'humidité).

III.6 Conséquences de l'absorption d'eau par les polymères et composites

III.6.1 Chute de la température de transition vitreuse

La transition vitreuse est une transformation réversible se produisant dans les matériaux amorphes ainsi que dans les régions amorphes de matériaux semi-cristallins. Cette transformation fait passer le matériau d'un état dur et relativement cassant à un état fondu ou caoutchouteux. La température de transition vitreuse, à laquelle se produit la transformation décrite ci-dessus, peut être modifiée par l'absorption d'humidité. Plusieurs auteurs rapportent une chute linéaire, relativement importante de la T_G , allant d'environ 10 à 30°C par pourcent massique d'eau, dans certaines résines, notamment des systèmes époxydes. Un comportement semblable a également été observé lors de la caractérisation de polyamides [94].

III.6 Conséquences de l'absorption d'eau par les polymères et composites62

III.6.2 Chute des modules – phénomène de plastification du réseau polymère

L'absorption d'eau a des conséquences notables sur les propriétés des polymères. En effet, les molécules d'eau sont susceptibles de briser les liaisons secondaires H-H qui se forment entre les groupements polaires portés par des chaînes macromoléculaires voisines. Ceci entraîne un accroissement de la mobilité moléculaire et, par suite, une diminution de la rigidité. Cet assouplissement réversible du matériau, induit par la présence d'eau, est qualifié de plastification. La figure (Fig. III.8) ci-dessous donne une représentation graphique mécanistique du phénomène de plastification. La plastification est l'un des effets majeurs induits par la présence d'eau dans les polymères et composites.

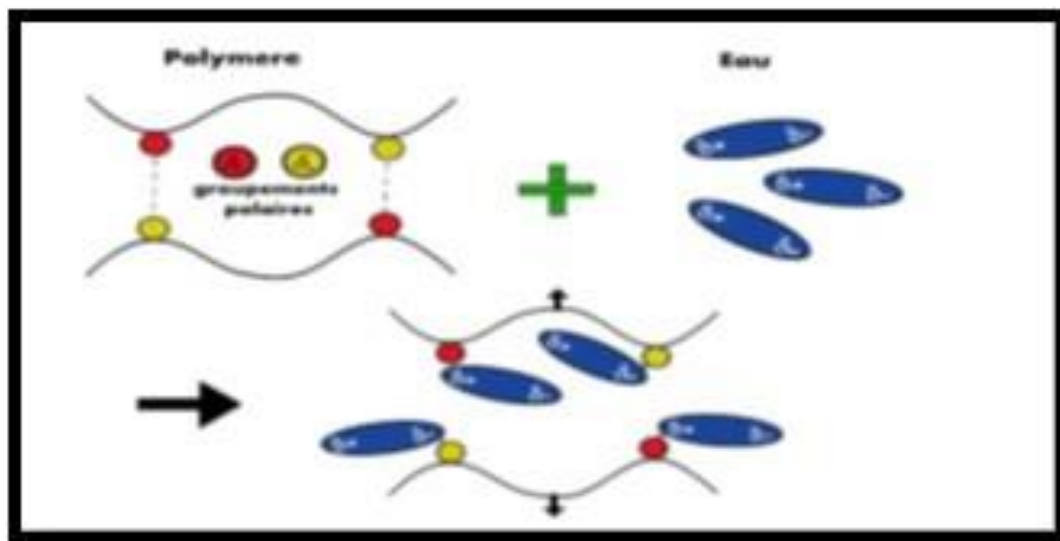


FIGURE III.8 – Représentation simplifiée du phénomène de plastification .

III.6.3 Gonflement hygroscopique (local et global)

Les fibres végétales présentent un comportement hydrophile marqué conduisant à une absorption d'eau associée à un gonflement important ,en milieu humide .Ce gonflement hygroscopique, lié à la microstructure des fibres, à l'échelle d'un stratifié la variation

d'humidité conduit généralement à un état de déformations hygroscopiques qu'il convient d'appréhender afin de garantir la pérennité des pièces en biocomposites. ces stratifiés sont développés pour créer des actionneurs hygromorphes capables de réagir à une variation d'humidité.

III.6.4 Sorption et désorption : effets d'hystérésis

Certains travaux montrent que le comportement diffusif d'un polymère peut présenter une hystérésis lors de cycles de sorption-désorption. En pratique, cela se traduit par l'existence de coefficients de diffusion significativement différents selon que l'eau est absorbée ou désorbée par le matériau. De tels résultats sont compatibles avec l'idée, déjà évoquée par ailleurs, d'une dépendance des coefficients de diffusion vis-à-vis de la teneur en eau [95].

III.7 Effets irréversibles induits par la présence d'eau

III.7.1 Le vieillissement chimique en présence d'eau : Phénomènes d'hydrolyse

En présence d'eau, de nombreux polymères subissent des phénomènes d'hydrolyse. C'est le cas, notamment, de certains polyamides. La dégradation par hydrolyse joue un rôle dans le vieillissement chimique des polymères si les réactions d'hydrolyse constituent une réaction potentielle déterminante dans la rupture de liaisons chimiques, comme c'est le cas principalement chez les polyesters et les polycarbonates. L'attaque par de l'eau pure peut être rapide si la température est suffisamment élevée. L'attaque par des acides dépend de la force de l'acide et de la température. La dégradation sous l'effet de substances basiques dépend beaucoup de sa capacité à pénétrer en profondeur au sein du

polymère. L'ammoniac et les amines peuvent ainsi causer beaucoup plus de dégradations que la soude caustique, qui attaque principalement la surface. Les régions amorphes sont attaquées en premier et le plus rapidement, mais les régions cristallines ne restent pas intactes. Le vieillissement chimique de polymères de type époxy subissant des cycles de sorption/désorption a été suivi par des méthodes de spectroscopie infrarouge. Ces travaux montrent que des groupes fonctionnels anhydrides résiduels peuvent subir une hydrolyse réversible en présence d'eau. Il se forme en effet des diacides susceptibles de se retransformer en anhydride lorsque la teneur en eau diminue. Cependant, ce phénomène réversible ne s'observe pas exclusivement en pratique. Les produits de la réaction d'hydrolyse peuvent en effet ensuite être lixiviés. Les molécules de diacide diffusant hors du réseau polymère, la transformation devient irréversible. Ces phénomènes peuvent être déduits d'une interprétation fine des spectres infrarouge obtenus lors de cycles sorption-désorption [96].

III.7.2 Chute des résistances limites

A l'instar des rigidités, les résistances limites peuvent varier suite à l'exposition à un environnement humide. Les contraintes ultimes ont tendance à diminuer suite à l'absorption d'humidité et à augmenter en désorption. Le phénomène est partiellement réversible [97].

Chapitre IV

Résultats et Discussion



IV.1 Introduction

Différentes études sur l'immersion hydrique de matériaux composites à base de fibres naturelles ont été menées dans le but de déduire le processus d'absorption d'eau et l'effet d'humidité sur les propriétés physiques et chimique de ces matériaux composites. Pour permettre appréhender et de modéliser des phénomènes complexes on utilise.

IV.2 Plans d'expériences

Ce sont des outils utilisés pour examiner systématiquement différents types de problèmes qui se posent à la recherche, de l'industrie [98]. Il est évident que si les expériences sont effectuées de manière aléatoire, le résultat obtenu sera également aléatoire, alors, il est nécessaire de planifier les expériences de telle manière à obtenir des informations intéressantes et avoir comment choisir les expériences pour :

- Avoir des meilleurs résultats,
- Eviter de réaliser des expériences inutiles,

- Obtenir la meilleure précision possible sur les résultats,
- Permettre d'avancer à coup sûr,
- Etablir la modélisation du phénomène étudié,
- Apercevoir la solution optimale. [99]

La résolution de ces problèmes se fait à l'aide des logiciels de construction des plans d'expériences comme (SPSS, design-expert. . .) qui nous donne les résultats et les représentations graphiques qui les illustrent [100].

IV.2.1 Méthode appliquée

On applique pour la détermination des modèles mathématiques est la méthodologie de surface de réponse (MSR), en utilisant un logiciel de statistique, Design-Expert 13. Cette méthode a pour objectifs de déterminer les facteurs et les interactions qui ont un effet statistiquement significatif.

IV.2.2 Modélisation mathématiques

L'utilisation de la méthodologie de la surface de réponse permet d'une part de modéliser une variable dépendante Y dite variable de réponse, en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes (facteurs), $X_1, X_2, X_3 \dots X_n$, d'autre part, d'analyser l'influence et l'interaction de ces dernières sur la réponse. On peut ainsi écrire le modèle pour une réponse donnée Y sous la forme suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{(i,j)=1} a_{ij} X_{ij} \pm \varepsilon \quad (\text{IV.1})$$

a_0 : La moyenne des réponses

X_i : Le niveau de facteur i .

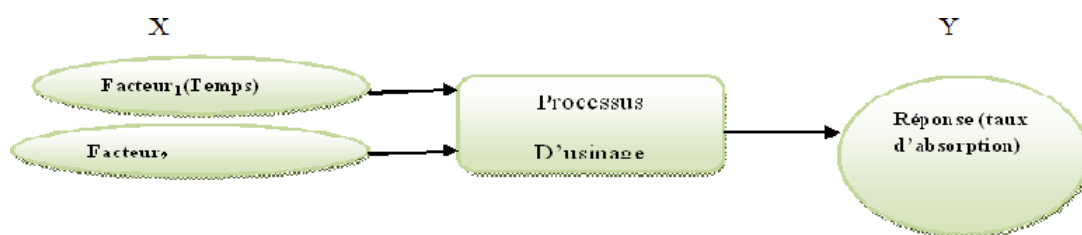
X_{ij} : L'interaction entre le facteur i et j.

a_i, a_{ij} : Les Coefficients du modèle.

ε : L'écart type expérimental.

IV.2.3 Terminologie

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée Y , porte le nom de réponse. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences. Dans notre étude on a deux facteurs (temps, taux de renfort PEHD/Jute) la réponse est le taux d'adsorption. Le diagramme ci-dessous résume de manière plus simple cette définition :



IV.3 Techniques expérimentales

IV.3.1 Matériaux et composants

Le matériau utilisé dans cette étude est un composite à matrice PEHD renforcé par de fibre de Jute avec une fraction massique de l'ordre de (10%, 20%, 25% et 35%) la résine de polyéthylène à haut densité insaturé est réticulée à température ambiante. La fibre de Jute bidirectionnelle naturelle est une fibre lignocellulosique qui constitue le renfort utilisé. Elle a une densité moyenne de 1300 Kg/m^3 , un module d'élasticité compris entre 20 et 55 GPa et un allongement à la rupture d'environ 1.6% [101].

Des plaques en matériaux composite de 2mm d'épaisseur à base d'une matrice thermo-

plastique en résine de PEHD renforcée des fibres de Jute. Les résultats de l'absorption des échantillons en fonction du temps dans le tableau ci-dessous :

TABLE IV.1 – Résultats de l'absorption des échantillons en fonction du temps.

Temps (h)	Temps (s)	Temps ($s^{0.5}$)	HDPE/10% FG	HDPE/20% FG	HDPE/25% FG	HDPE/35% FG
0	0	0	$P_0 = 5.0925$	$P_0 = 5.250$	$P_0 = 5.300$	$P_0 = 5.350$
1	3600	60	5.7794	5.9618	6.0324	6.1247
2	7200	84.8528137	5.8462	6.0847	6.1645	6.2475
4	14400	120	5.8779	6.1375	6.1974	6.266
8	28800	169.705627	5.9097	6.1624	6.1235	6.3174
12	43200	207.846097	5.9604	6.1957	6.2515	6.3426
24	86400	293.938769	6.0097	6.2148	6.2723	6.3695
48	172800	415.692194	6.0368	6.2212	6.2885	6.4054
72	259200	509.116882	6.0867	6.2424	6.3991	6.4604
96	345600	587.877538	6.1103	6.3528	6.5553	6.6264
120	432000	657.267069	6.1408	6.3745	6.5647	6.6375
144	518400	720	6.1893	6.3957	6.5858	6.6483
168	604800	777.688884	6.1934	6.4187	6.5915	6.6529
192	691200	831.384388	6.2096	6.4317	6.6141	6.665
216	777600	881.816307	6.22	6.4514	6.6289	6.6792
240	864000	929.516003	6.2372	6.4659	6.6482	6.6998
264	950400	974.884609	6.2456	6.4868	6.6524	6.7073
288	1036800	1018.23376	6.2549	6.4937	6.6536	6.7043
312	1123200	1059.8113	6.2619	6.5061	6.6542	6.7054
336	1209600	1099.81817	6.2627	6.5061	6.6542	6.7054
360	1296000	1138.41996	6.2627	6.5061	6.6542	6.7054
384	1382400	1175.75508	6.2627	6.5061	6.6542	6.7054

On trace la courbe : Taux d'absorption (%) = $f(\text{Temps}(s^{0.5}))$

IV.4 Résultats et discussion

la figure ci-dessous représente les cinétiques de diffusion obtenues pour la totalité des matériaux étudiés, lors d'un vieillissement à des humidités relatives pour les composites renforcés de 10%, 20% ,25% et 35% en fibres de Jute à température ambiante.

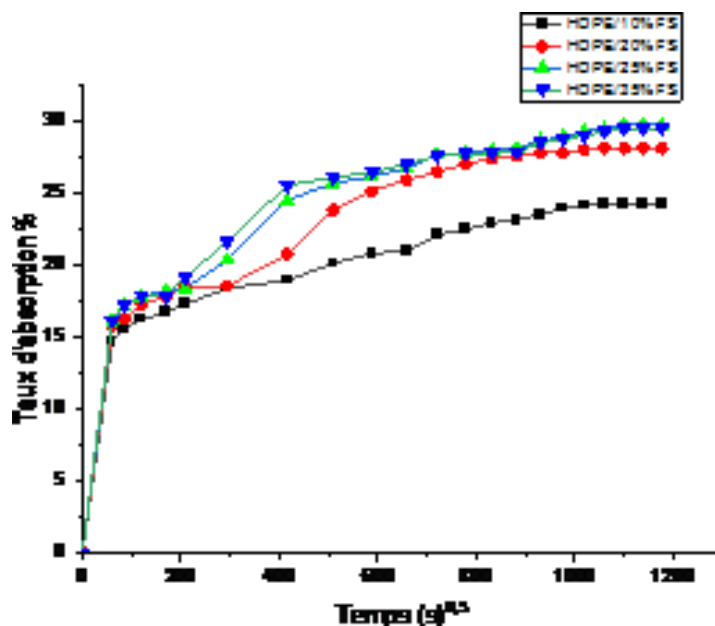


FIGURE IV.1 – Taux d'absorption en fonction de la racine carré du temps d'immersion en eau.

La figure IV.1 montre le gain de poids M_t en pourcentage en fonction de la racine carrée du temps de biocomposites PEHD renforcés avec différents taux de fibres FJ (10, 20, 25 et 35% en masse) immergés à température ambiante. Plusieurs spécimens des biocomposites étudiés immergés dans l'eau ont été pesés pour comparer l'absorption d'eau dans les biocomposites avec différents rapports de masse des fibres FJ.

Chaque point représente la valeur moyenne obtenue à partir des mesures de quatre échantillons. Le tableau IV.1.1 présente les paramètres d'absorption (pente, coefficient de dif-

fusion et absorption d'eau à saturation) permettant de tracer la courbe de la loi de Fick. On remarque également que le pourcentage d'absorption d'eau est différent pour les trois formulations. Les résultats des tests ont montré que le processus d'absorption d'eau dans les biocomposites à base de FJ suit le modèle Fickien.

Une relation linéaire entre l'absorption d'eau et la racine carrée du temps a été observée, suivie de l'apparition d'un plateau à saturation.

Les valeurs du plateau à saturation M_{∞} sont : 22,97889% à 336h pour PEHD/10% FJ et 23,92571%, 25,55094% et 25,33457% à 312h pour les formulations : PEHD/20% FJ, PEHD/25% FJ et PEHD/35% FJ, respectivement.

La variation du comportement d'absorption d'eau des composites à base de PEHD à une teneur variée en fibre de jute avec le temps d'immersion dans l'eau distillée est présentée à la Figure. IV.2 et IV.3. L'inclusion de fibres de jute augmente le taux d'absorption d'eau du composite.

C'est principalement parce que la fibre de jute possède une nature hydrophile. La raison en est l'augmentation du groupe OH libre de la cellulose qui forme une liaison hydrogène avec les molécules d'eau. Ici, à mesure que les couches de jute augmentent, le groupe OH libre augmente également. Le comportement d'absorption d'humidité du composite dépend généralement de divers facteurs tels que la teneur en vides dans le composite, la liaison interfaciale fibre-matrice et la charge des fibres. De plus, la teneur en vides augmente avec la teneur en charge, et avec cela plus d'espace est disponible pour que l'eau pénètre dans le corps composite, et donc l'absorption d'eau augmente. La fibre naturelle de jute contient un groupe OH libre de cellulose qui forme une liaison hydrogène avec la molécule d'eau.

Lorsque la teneur en fibres de jute augmente dans le composite, le groupe OH libre aug-

mente. Par conséquent, l'absorption d'humidité augmente. Lekrine et al. ont également observé que lorsque la teneur en fibres augmente dans le composite, l'absorption d'humidité augmente en raison de la teneur plus élevée en cellulose alors qu'ils étudiaient avec des composites fibre de Jute-PEHD.

On voit également que la prise d'eau augmente initialement avec le temps d'immersion et plus tard elle atteint la saturation puis aucune autre prise d'eau n'est observée [102].

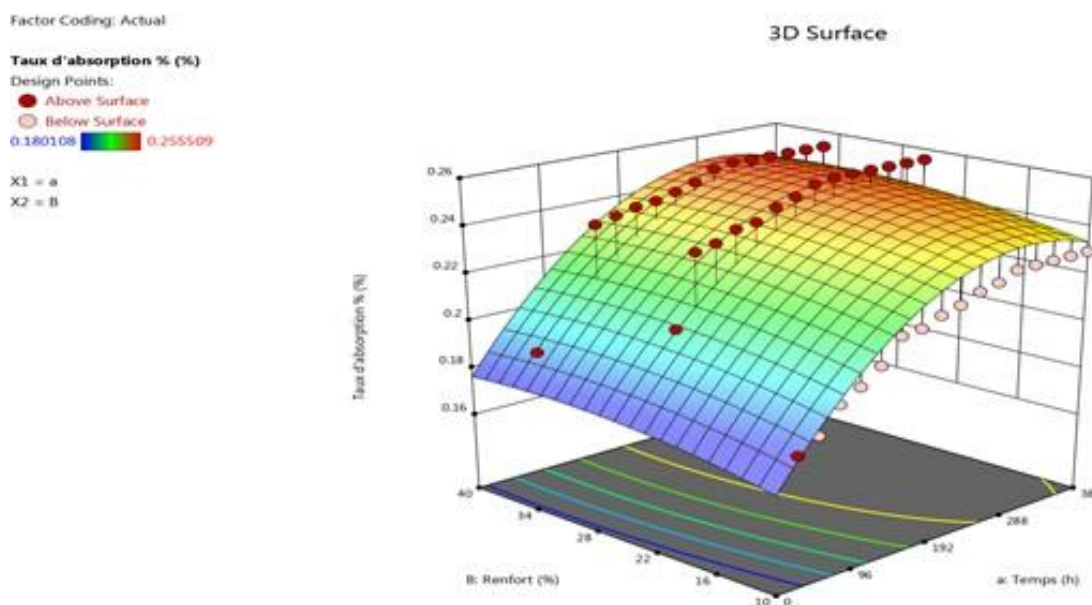


FIGURE IV.2 – Surface de réponse 3D de l'absorption d'eau par différents composites.

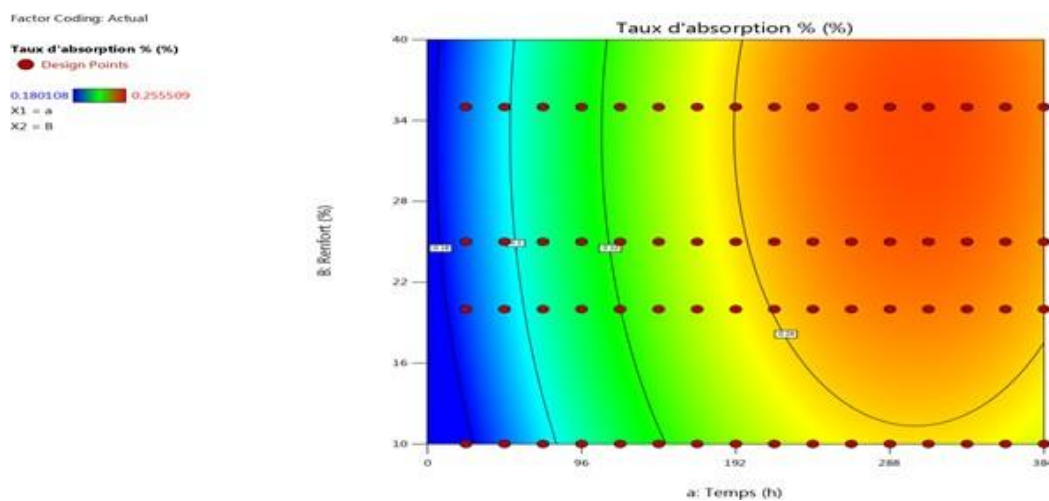


FIGURE IV.3 – Surface de réponse 2D de l'absorption d'eau par différents composites.

Les interactions des effets de combinaison entre les entrées et les variables de réponse peuvent également être étudiées à l'aide d'autres représentations graphiques telles que les tracés 3D et les tracés de contour de surface. Les tracés sont présentés à la Figure IV.4, et ils ont été utilisés pour expliquer les influences, des différents paramètres, sur l'absorption d'eau.

Ces graphiques de surface ont été produits en modifiant les deux variables dans la plage du test expérimental à l'aide du modèle. Une influence interactive de la teneur en fibres et du temps d'immersion a été illustrée. Il a été constaté qu'avec l'augmentation de la teneur en fibres et du temps d'immersion, l'absorption d'eau augmentait jusqu'à saturation à un temps d'immersion déterminé (336h/F J10%) et (312h/F J (20%, 25%, et 35%). Ceci est lié aux espaces poreux permettant le passage de l'eau.

L'absorption la plus faible a été obtenue pour le biocomposite PEHD/FJ avec une teneur en fibres de 10%. Dans le type de tracé 3D, il y avait un effet interactif significatif de la teneur en fibres et du temps d'immersion. figure IV.2.

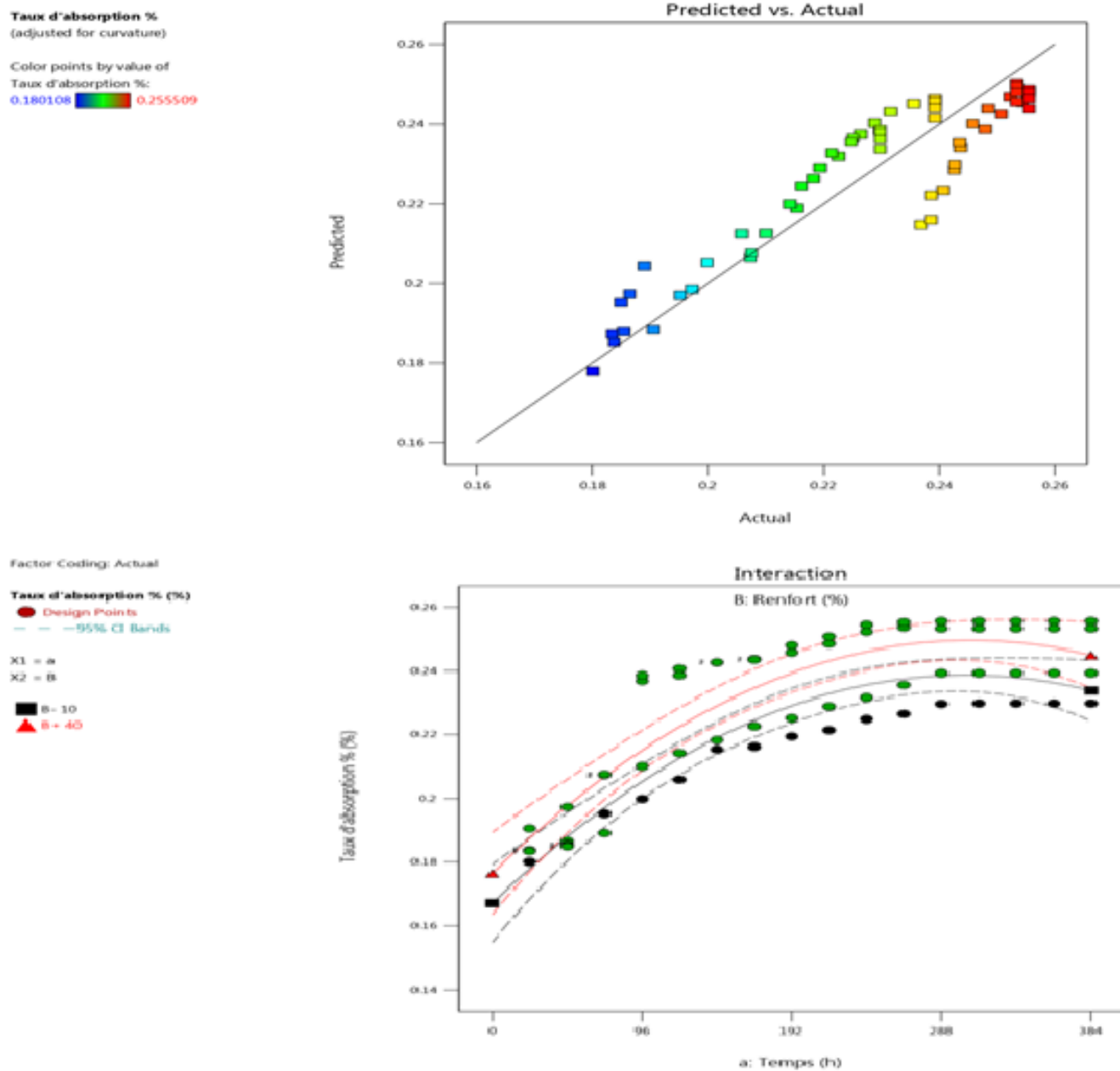


FIGURE IV.4 – L’influence interactive de la teneur en fibres et du temps d’immersion sur l’absorption d’eau.

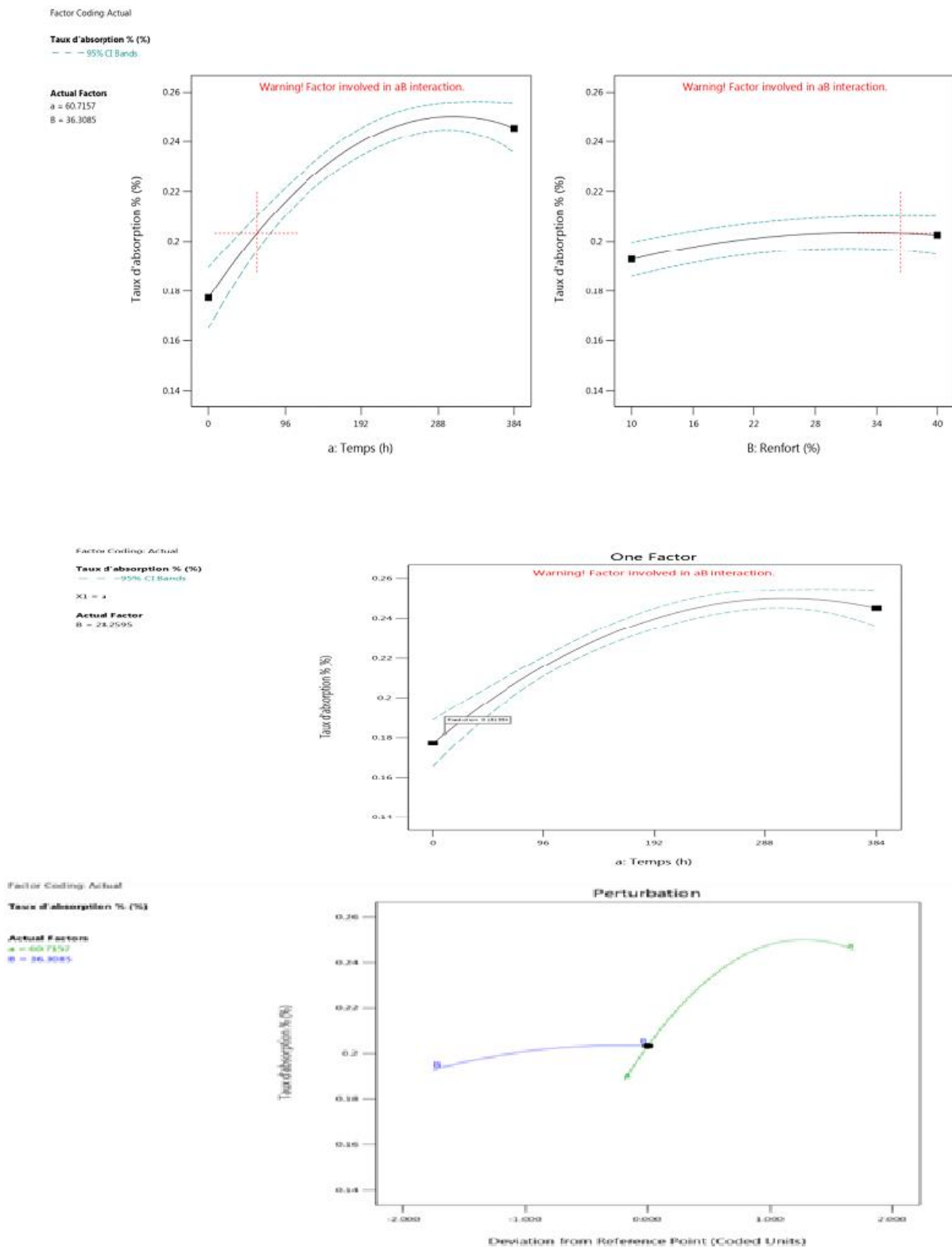


FIGURE IV.5 – a.b.c : Le tracé de probabilité normale et le tracé réel par rapport aux tracés prédits pour les valeurs d'absorption d'eau .

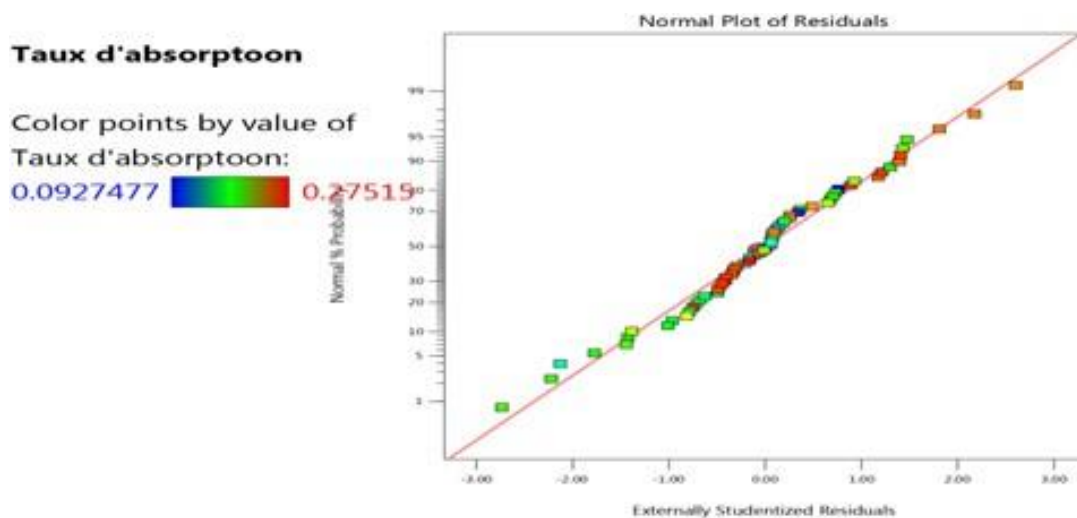


FIGURE IV.6 – Le tracé normal des résidus.

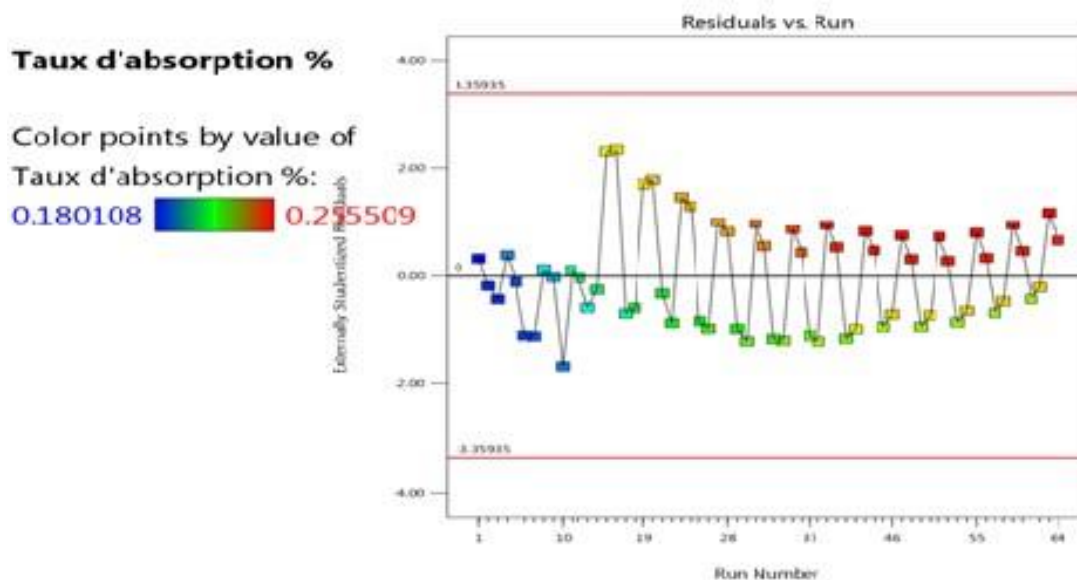


FIGURE IV.7 – Résidu étudiant en externe en fonction de nombre de diffusion.

TABLE IV.2 – REML (R Estricted Maximum Likelihood) analysis.

Source	Term df	Error df	F-value	p-value	
Whole-plot	2	24.27	68.96	< 0.0001	Significant
a-Temps	1	24.55	131.55	< 0.0001	
a ²	1	23.97	26.59	< 0.0001	
Subplot	3	28.97	17.31	< 0.0001	Significant
B-Renfort	1	30.84	18.68	0.0001	
aB	1	31.74	0.0523	0.8206	
B ²	1	24.40	15.82	0.0005	

P inférieures à 0, 0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas : a, B, a², B² sont des termes significatifs du modèle. Les valeurs supérieures à 0, 1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. S'il existe de nombreux termes de modèle non significatifs (sans compter ceux requis pour prendre en charge la hiérarchie), la réduction du modèle peut améliorer le modèle. En plus de l'ANOVA, le tracé de probabilité normale et le tracé réel par rapport aux tracés prédits pour les valeurs d'absorption d'eau sont également illustrées aux Fig.IV.5a et b pour tester les hypothèses de normalité. On observe que les résidus tombent le long d'une ligne assez droite, indiquant l'erreur normalement dispersée en fonction du temps d'immersion, prouvant ainsi la signification des termes rapportés par les modèles développés à la Fig.IV.5c.

TABLE IV.3 – Composants d'écart.

Source	Variance	Standard Error	95% CI Low	95% CI High
Block	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Group	0.0001	0.0000	0.0000	0.0001
Residual	9.588E-06	2.745E-06	5.867E-06	0.0000
Total	0.0001			

TABLE IV.4 – Statistiques d'ajustement .

Std. Dev.	0.0095	R ²	0.9754
Mean	0.2286	Adjusted R ²	0.9718
C.V. %	4.16		

TABLE IV.5 – Coefficients en termes de facteurs codés.

Source	Coefficient Estimate	Standard Error	VIF
Intercept	0.2388	0.0025	
Whole-plot Terms :			
a-Temps	0.0338	0.0029	1.07
a ²	-0.0286	0.0055	1.06
Subplot Terms :			
B-Renfort	0.0051	0.0012	1.14
AB	0.0004	0.0019	1.02
B ²	-0.0046	0.0012	1.13

Équation finale en termes de facteurs codés

$$\begin{aligned} \text{Absorption d'eau} &= +0.2388 + 0.0338a + 0.0051B \\ &+ 0.0004aB - 0.0286a^2 - 0.0046B^2. \end{aligned}$$

L'équation en termes de facteurs codés peut être utilisée pour faire des prédictions sur la réponse pour des niveaux donnés de chaque facteur. Par défaut, les niveaux hauts des facteurs sont codés +1 et les niveaux bas sont codés -1. L'équation codée est utile pour identifier l'impact relatif des facteurs en comparant les coefficients des facteurs.

Équation finale en termes de facteurs réels

$$\begin{aligned} \text{Absorption d'eau} &= +0.2388 + 0.0338\text{Temps} + 0.0051\text{Renfort} \\ &+ 0.0004\text{Temps} \times \text{Renfort} - 0.0286\text{Temps}^2 - 0.0046\text{Renfort}^2. \end{aligned}$$

L'équation en termes de facteurs réels peut être utilisée pour faire des prédictions sur la réponse pour des niveaux donnés de chaque facteur. Ici, les niveaux doivent être spécifiés dans les unités d'origine pour chaque facteur. Cette équation ne doit pas être utilisée pour déterminer l'impact relatif de chaque facteur car les coefficients sont mis à l'échelle pour s'adapter aux unités de chaque facteur et l'ordonnée à l'origine n'est pas au centre de l'espace de conception.

IV.5 Optimisation par RSM

Le RSM a été utilisé pour optimiser le processus d'absorption d'eau. L'objectif était d'évaluer la capacité d'absorption la plus élevée compte tenu des exigences expérimentales. La fonction de désirabilité pour le meilleur modèle prédictif du processus d'optimisation a été utilisée à cette fin (Figures. IV.11 et 12). Les paramètres et plages d'optimisation étaient la teneur en fibres (10 à 35%) et le temps d'immersion (0 à 384 heures). Le meilleur ajustement pour le temps d'immersion et la teneur en fibres pour une absorption maximale, dans la plage et minimale s'est avéré être de 306 heures et 33,7637% FJ, 8, 5877 heures et 18,4964% FJ, 344,651 heures et 14,4738% FJ, (tableau IV.8). La valeur optimale de 24,14 a été obtenue pour l'absorption d'eau. Cela a été confirmé par le tracé de contour et les tracés 3D.

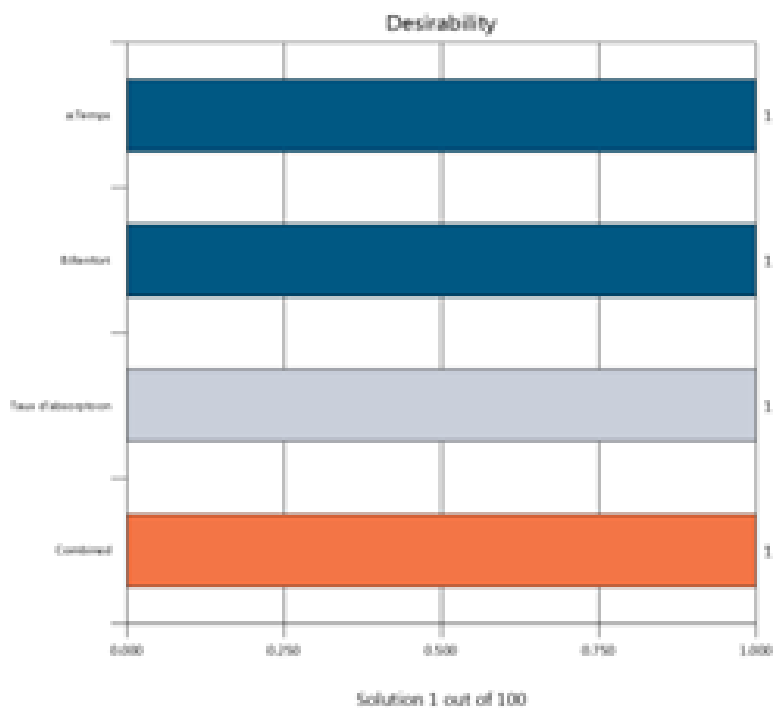


FIGURE IV.8 – Désirabilité des solutions.

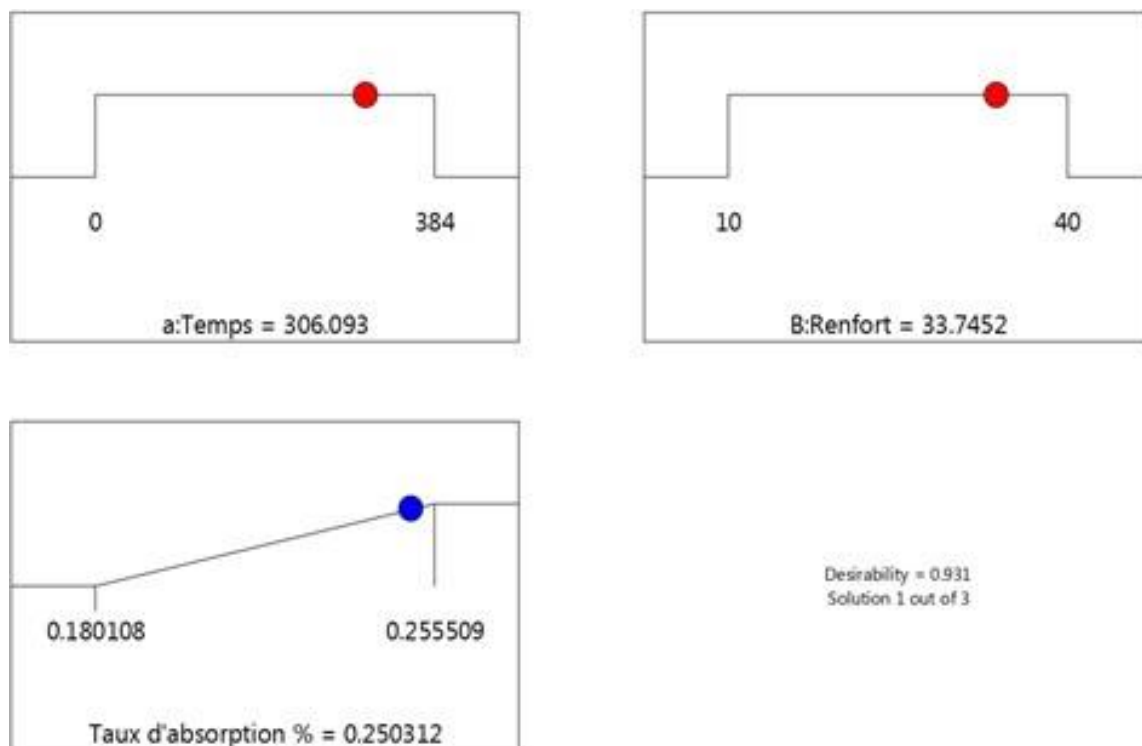


FIGURE IV.9 – Taux d'absorption maximale.

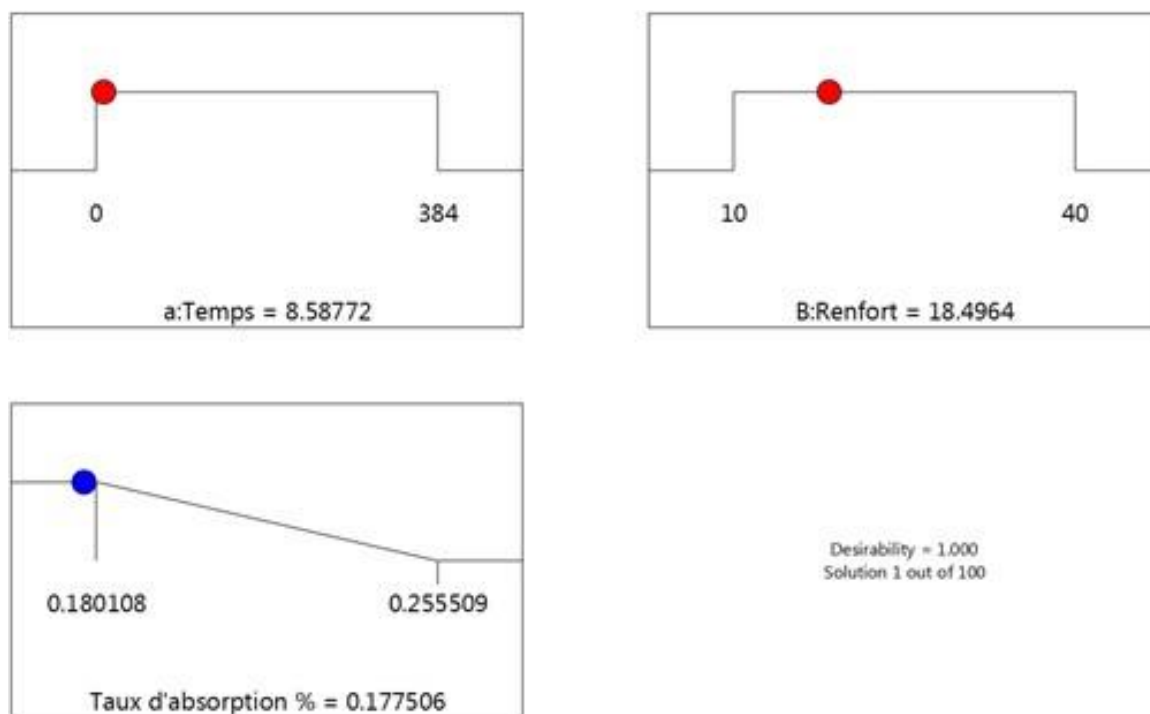


FIGURE IV.10 – Taux d’absorption minimale.

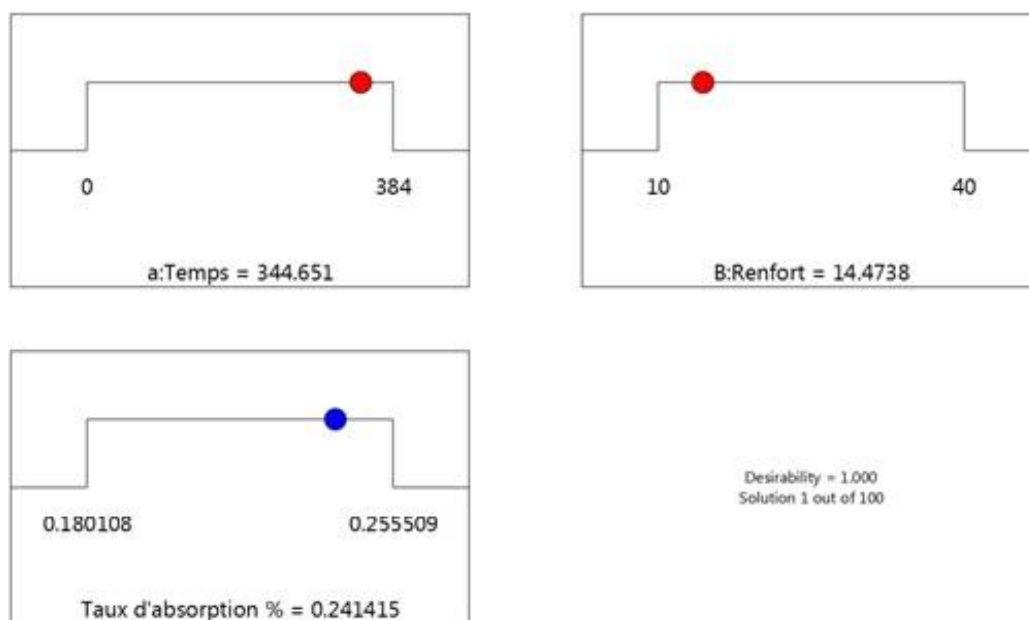


FIGURE IV.11 – Optimisation par RSM pour évaluer la capacité d’absorption d’eau la plus élevée.

Solutions

TABLE IV.6 – 100 Solutions trouvées.

Number	Temps	Renfort	Taux d'absorption %	Desirability	
1	314.769	10.032	0.239	1.000	Selected
2	264.000	10.000	0.238	1.000	
3	24.000	20.000	0.185	1.000	

TABLE IV.7 – Optimisation de la réponse basée sur RSM.

Number	Time (h)	W (%)	Absorption WA (%)	Desirability	
Goal : maximize absorption					
1	306.000	33,7637	0,2503	1.000	Selected
Goal : minimize absorption					
1	8,58772	18,4964	0,1775	1.000	Selected
Goal : limit absorption max-min					
1	344,651	14,4738	0,2414	1.000	Selecte

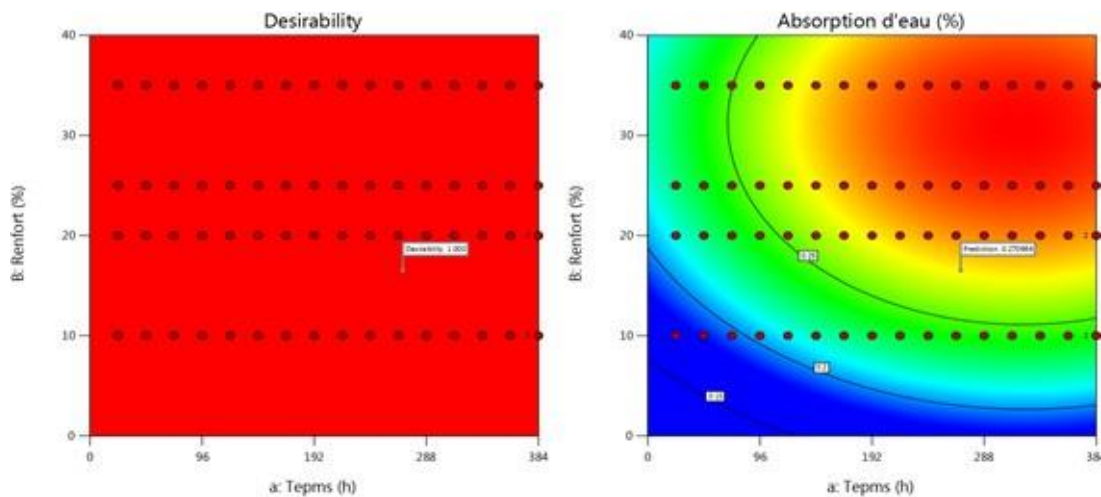


FIGURE IV.12 – La valeur optimale a été obtenue pour évaluer l'absorption d'eau .

TABLE IV.8 – Optimisation de la réponse basée sur RSM.

	Facteur 1 Temps (h)	Facteur 2 Taux de renfort (%)	Réponse Taux d'humidité absorbé (%)
1	24	10	0,180108
2	24	20	0,18377143
3	24	25	0,18345283
4	24	35	0,19056075
5	48	10	0,18542955
6	48	20	0,18499048
7	48	25	0,18650943
8	48	35	0,19727103
9	72	10	0,19522828
10	72	20	0,18902857
11	72	25	0,20737736
12	72	35	0,2075514
13	96	10	0,19986254
14	96	20	0,21005714
15	96	25	0,23684906
16	96	35	0,23857944
17	120	10	0,20585174
18	120	20	0,21419048
19	120	25	0,23862264
20	120	35	0,24065421
21	144	10	0,21537555
22	144	20	0,21822857
23	144	25	0,24260377
24	144	35	0,2426729
25	168	10	0,21618066
26	168	20	0,22260952
27	168	25	0,24367925
28	168	35	0,24353271
29	192	10	0,21936181
30	192	20	0,22508571

	Facteur 1 Temps (h)	Facteur 2 Taux de renfort (%)	Réponse Taux d'humidité absorbé (%)
31	192	25	0,2479434
32	192	35	0,24579439
33	216	10	0,22140403
34	216	20	0,2288381
35	216	25	0,25073585
36	216	35	0,2484486
37	240	10	0,22478154
38	240	20	0,2316
39	240	25	0,25437736
40	240	35	0,25229907
41	264	10	0,22643103
42	264	20	0,23558095
43	264	25	0,25516981
44	264	35	0,25370093
45	288	10	0,22963181
46	288	20	0,23925714
47	288	25	0,25550943
48	288	35	0,25334579
49	312	10	0,22978891
50	312	20	0,23925714
51	312	25	0,25550943
52	312	35	0,25334579
53	336	10	0,22978891
54	336	20	0,23925714
55	336	25	0,25550943
56	336	35	0,25334579
57	360	10	0,22978891
58	360	20	0,23925714
59	360	25	0,25550943
60	360	35	0,25334579
61	384	10	0,22978891
62	384	20	0,23925714
63	384	25	0,25550943
64	384	35	0,25334579

IV.6 Conclusion

L'influence de la teneur en fibres et du temps d'immersion sur l'absorption d'eau du biocomposite PEHD/FJ a été étudiée. Les expériences ont été réalisées en utilisant la méthode CCD de RSM. Dans cette étude, la modélisation et l'optimisation de l'eau l'absorption ont été détaillées. De nombreuses conclusions pertinentes ont été tirées de cette étude. On constate que l'absorption d'eau augmentait avec l'augmentation de la teneur en fibres de jute ainsi qu'avec le temps d'immersion. Le phénomène d'absorption a été rapide dans la première phase des essais, atteignant le niveau de saturation après 336h/PEHD10%FJ, 312h/(20%, 25% et 35%) d'immersion dans l'eau distillée. Les résultats ANOVA ont montré que le modèle quadratique était statistiquement significatif pour les biocomposites PEHD/%FJ. Cela est dû au fait que les valeurs (p) sont inférieures à 0,05 et que la valeur (F) est supérieure à F_{crit} .

Les résultats de la valeur prédite RSM décrivent de manière satisfaisante ceux obtenus expérimentalement. La méthodologie de surface de réponse (RSM) est un bon outil de modélisation pour aider à l'identification des principaux facteurs significatifs.

Les valeurs optimales de la teneur en fibres et du temps d'immersion pour un processus d'absorption maximum, minimum et dans la plage se sont avérées être de 306.093 heures, 25.0312 %, 8, 58772 heures, 17.7506% et 344.651 heures, 24, 1415%, respectivement, pour le développé Biocomposite PEHD/%FJ. Par conséquent, l'approche RSM peut prédire de manière fiable l'absorption d'eau des biocomposites PEHD/% FJ.

Conclusion générale

Cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le mécanisme d'absorption d'eau par les polymères et leurs composites est très complexe du fait qu'il régit en fonction de plusieurs paramètres à savoir la nature du polymère, la charge, la température du milieu, les contraintes liées à l'application, etc.
- En ce qui concerne les composites PVC/charge végétale, le phénomène d'absorption de l'eau suscite une grande importance. De son caractère hydrophile, la charge végétale absorbe la molécule de l'eau ce qui est traduit par des défauts de structures et diminution des forces d'adhésion dans le composite ce qui influe, de son côté, directement sur les propriétés du composite (propriétés mécaniques, thermiques et de vieillissement).
- Le phénomène d'absorption de l'eau est généralement étudié selon le domaine d'application du composite. Il est indésirable pour certaines applications (revêtement par exemple) et appréciable pour d'autres (membrane de filtration des eaux).

Bibliographie

- [1] « Aide-mémoire science des matériaux », livre écrit par Michel Dupeux.
- [2] P. Combette et I. Ernoult, « physique des polymères tome I : Structure, fabrication et emploi.. Hermann éditeurs », (2005).
- [3] [www.fr.wikiversity](http://www.fr.wikiversity.org) . « Org .Introduction à la science des matériaux /les polymères».
- [4] ADEME, «Matériaux polymères biodégradables et applications », Note de Synthèse II », (2006).
- [5] W. Kurz, J. P. Mercier et G. Zambelli. « Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux », t. 1, PPUR, 2002, 3e éd., 520 p
- [6] I. SLAMA, « caractérisation physico-mécaniques des composites bois plastiques provenant de la valorisation des résidus des panneaux MDF-étude des possibilités de recyclage ».
- [6] I. SLAMA, « caractérisation physico-mécaniques des composites bois plastiques provenant de la valorisation des résidus des panneaux MDF-étude des possibilités de recyclage ».
- [7] "Différents types de matières plastiques" [http:// :cap-sciences.net/upload /differents-plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents-plastiques).
- [8] [http// :www. « civil.usherbrooke.Ca/cours/gci116/notes cours/5.2 polymères.pp6](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2_polymeres.pp6) ».

Bibliographie

- [9] « Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères », Cécile-Anne NAUDIN Ingénieur de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon Responsable de traités aux Techniques de l'Ingénieur.
- [10] D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet. « Dendrimers and other Dendritic Polymers », Wiley, New York, (2001).
- [11] I.H. Hall.« Structure of Crystalline Polymers, Elsevier Applied Science Publishers», Barking (1984).
- [12] H.G. Elias. « An Introduction to Polymer Science », VCH, Weinheim (1997).
- [13] M. Naima, «Structure des polymères et leurs classifications », Chapitre 1.
- [14] W. Ghabeche, «Etude par réseaux de neurones du comportement mécanique d'un matériau ductile », application au HDPE.
- [15] Z. MASSOT Céline, «Synthèse de matériaux composites par Co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimique et d'usages des matériaux ».
- [16] A.E. Woodward. «Atlas of Polymer Morphology, Hanser Publishers », Munich (1989).
- [17] M. Medkour, «Polymères : synthèse macromoléculaire », office des publications universitaires (année).
- [18] D. Gay, « Matériaux composites », Edition Hermes. (1997).
- [19] S. Lee, « dictionary of composite materials technology », (1989).
- [20] W.D. Callister, « Science and Engineering : An Introduction », Materials (6) (2006).
- [21] S. Migneault, A. Koubaa, F. Erchiqui, « Effect of Fiber Length on Processing and Properties of Extrude Wood-Fiber/HDPE Composites », Journal of Applied Polymer Science DOI 10.1002/app (2008).

Bibliographie

- [22] C .Baley, Y. Grohens, and I. Pillin, « State of the art regarding biodegradable composites », *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, 14, p. 135-166. (2004).
- [23] M. Hadadi, « Etude numérique avec comparaison expérimentale des propriétés », mémoire de magister, Université de Ferhat Abbas, Sétif, Algérie.
- [24] A.R. Blythe, « Electrical resistivity measurements of polymer materials », *Poly Test*, 4 195-209, 1984.
- [25] P.V. Joeseeph, G. Mathew, K. Joeseeph, G. Groeninckx, S. Thomas, « Dynamic Mechanical Properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites », *Comp. Part A*. 34, 275-290, (2003).
- [26] C. ALENDA, « analyse des vibrations libres et forcées des plaques sandwichs sous l'effet de la température », Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2017.
- [27] A.K Błędzki, A. Jaszkievicz, M.Urbaniak, D. Stankowska-Walczak, « Biocomposites in the Past and in the Future », *FIBRES TEXTILES in Eastern Europe* ; 20,6B (96) : 15-22 (2012).
- [28] S. Panthapulakkal, A. Zereskian, M. Sain, « Preparation and characterization of wheat Straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites », Elsevier, *Bioresource Technology* 97265–272(2006).
- [29] R.M Rowell, R.A Young, J.K Rowell « Paper and composites from agro-based resources », Ed Rowell R.M, Lewis publishers, BocaRaton, USA, (1997).
- [30] G.B Mitra., P.S Mukherjee, « X-Ray diffraction study of fibrous polymers /Degree of paracrystallinity a new parameter for characterizing fibrous polymers », *Polymer*,

Bibliographie

- 21, p.1403-1409. (1980).
- [31] D. Fengel, G. Wegener, « Wood chemistry ultra structure and reactions », Edition K.V.Sarkanen et G.H. Ludwig, Wiley Inter science, p. 106. (1984).
- [32] K. Shimizu, « Chemistry of hemicelluloses », Wood and cellulosic chemistry, Edition D.N-S. Hon et N. Shiraishi,, p.177-214.(1991).
- [33] A.K Mazumdar, « A note on the hemicelluloses of some bast fibers », Journal of Scientific and Industrial Research,(1955), 14, p. 542-544 .
- [34] A. Day, A. Katia Ruel, G. Neutelings, D. Cronie, H. David, S. Hawkins, B. Chabbert, « Lignification in the flax stem : evidence for an unusual lignin in bast fibers », *Planta*, 222 (2) PP 234-245 (2005).
- [35] « Industrial Application of Natural Fibres /Jörg Müssig Editor p301-305 (2010).
- [36] O. Faruk, et al. « Biocomposites reinforced with natural fibers : 2001– 2010 », *Prog Polym Sci* (2012).
- [37] C. Sicard, « Effect of initial fertilization on biomass and nutrient content of Norway spruce and douglas-firplantation at the same site », In PITRE E.F., et al. Short-term effects of nitrogen availability on wood formation in hybrid poplar. *Trees*, 21, pp 249-259 (1955).
- [38] J.R Daniel, « Cellulose, structure and properties », *Encyclopedia of polymer science and ingeneering*, Edition Wiley-Interscience Publication, 3, pp.91-123. (1987).
- [39] HERZOG (1926), « Industrial Application of Natural Fibres » /Jörg Müssig Editor p 284.
- [40] O. Faruk, A. K.Bleddzki, H. Fink, M. Sain, « Biocomposites reinforced with natural fibers : 2001–2010 », *Prog Polym Sci* (2012)

Bibliographie

- [41] iBIB, « International Business Directory for Innovative Bio-based Plastics and Composites », Nova Institute (2011).
- [42] E.T.H. Vink, K.R. Rabago, D.A. Glassner, P.R. Gruber, « Applications of life cycle assessment to Nature Works TM polylactide (PLA) production. Polym. Deg. Stab », 80, p. 403- 419 (2003).
- [43] T. Freier, C. Kunze, C. Nishan, S. Kramer, K. Sternberg, M. Sab, U.T. Hopt, K.P Shmitz, « In vitro and invivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly (3-hydroxybutyrate) », Biomaterials,23, p. 2649-2657. (2002).
- [44] « BIO BASED Polyamide », Société EMS GRIVORY, www.ems.grivory.com
- [45] F. Sliwa, N. El Bounia, G. Marin, F. Charrier, F. Malet, « A new generation of wood polymer composite with improved thermal stability », Polymer Degradation and Stability, P 97 496 e 503 (2012).
- [46] F. Sliwa, N. El Bounia, F. Charrier, G. Marin, F. Malet, « Mechanical and interfacial properties of wood and bio-based thermoplastic », Composites Science and Technology 72 1733–1740 (2012).
- [47] A. Maffezzolia, E. Calo, « Cardanol based matrix biocomposites reinforced with natural fibres », Elsevier, Composites, Volume 64, Issue6, Pages 839-845 (may 2004).
- [48] M. Baiardo, E. Zini, M. Scandola, « Optimization of the wet lay-up/vacuum bag process for the fabrication of carbon fibre epoxy composites with high fibre fraction and low void », content, Composites, Volume 20, Issue5, September1989, Pages 441–452.
- [49] I. Slama. « Caractéristiques physico-mécaniques des composites bois plastiques provenant de la valorisation des résidus des panneaux MDF- étude des possibilités de

Bibliographie

recyclage», Thèse de la maîtrise en ingénierie. Université du Québec à Chicoutimi. Québec. 2008.

[50] www.fr.m.wikipedia.org, polyéthylène haute densité .

[51] [https ://www. « De blogue.Polyalto.Com](https://www.blogue.Polyalto.Com),les avantages et les applications du HDPE».

[52] W. Ghabeche, «étude par réseaux de neurones du comportement mécanique d un matériau ductile», – applicaiion au HDPE.

[53] [https : //www. artis-groupe.fr](https://www.artis-groupe.fr)>blog.

[54] [https : //fr.wikipedia.org/wiki/Jute\(plante\).7](https://fr.wikipedia.org/wiki/Jute(plante).7)

[55] «Institut Textile Français., 1987, Characteristics of fibres». Editions de l'industrie textile, Spirale S.A. (paris).8

[56] L. Broutman. Sahu S. 1972, «Composites Materials, testing and design, ASTM STP», pp. 170-188.9

[57] Ph. Boisse, B. Zouari, A. « Gasser. 2005 : A mesoscopic approach for the simulation of woven fibre composite forming», Composites Science and Technology 65,429–436.10

[58] L. Köhler, H.C. Spatz 2002 : «Micromechanics of plant tissues beyond the linear-elastic range», Planta, 215, p.33-40.11

[59] R. Rao. M. V. G. K. Balasubramaniam, N. And Chanda, Manas, 1981 J. «App. Poly. Sci. Engg», 26, p. 9069 14.

[60] M. Masudul Hassan, Islam MR, Khan MA. 2003, «Improvement of physicochemical properties of jute yarn by photografting with 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate», J Adhes Sci Technol ; 17(5) :737–50.15

Bibliographie

- [61] P. L. Granja, L. Pouysegu, D. Deffieux, G.Daudé, De D. Jéso, C.Labrugère, C.Bacquey.2001. J. « Appl. Polym. Sci», 82, 3354-3365.16
- [62] D. Plackett and A. Vázquez, 2004, «Green Composites : polymer composites and the environment», Woodhead Publishers, Cambridge, p. 123.17.
- [63] MA. Khan, MM. Rahman, KS. Akhunzada. 2002 «Grafting of different monomers onto jute yarn by in situ UVradiation method : effect of additives», Polym Plast Tech Eng ;41 ;4 :677–89.18
- [64] M. A. Khan ; N. Haque ; A. Al-Kafi ; M. N. Alam ; M. Z.Abedin ; 2006, « Jute reinforced polymer composite by gamma radiation : Effect of surface treatment with UV radiation. Polymer-plastics technology and engineering », vol. 45, n04-6, pp. 607-613.19
- [65] M. Zouaoui, A .Larguet, « les composition hybrides à fibres végétal ».
- [66] M. Laurent Augier , «Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation ,caractérisation ,durabilité et recyclabilité », 2007.
- [67] P .Castera. «Comportement physico-mécanique des matériaux fibreux cellulosiques considérés comme des milieux aléatoires», 2002.
- [68] [https :// Sante. Lefigaro.fr ;eau potable](https://Sante.Lefigaro.fr;eau potable).
- [69] [https :// www.fr.m.Wikipedia.org- Eau](https://www.fr.m.Wikipedia.org- Eau).
- [70] Top-5-super-absorbant-polymere-sodium-polyacrylate-applications[https ://manufacturers.best/fr/ 17-06-2021](https://manufacturers.best/fr/17-06-2021), 21 :10.
- [71] [https ://www.ensingerplastics.com/](https://www.ensingerplastics.com/). 2021 -06 -17 , 21 :23.
- [72] G. Marque, «Absorption de l'eau par les polymères , Docteur de l'université de Savoie , Spécialité Matériaux polymères et composites », Ingénieur de l'Ecole nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques de Toulouse,2 avril 2009 .

Bibliographie

- [73] P. Moy, F.E. Karasz, « Epoxy-water interactions. Polymer Engineering and Science », Vol. 20, 315–319, 1980.
- [74] P. Nogueira, C. Ramirez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, I. Lopez-bueno, L. Barral, « Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system » Journal of Applied Polymer Science, Vol. 80, No. 1, 71-80, 2001
- [75] H. Kusanagi, S. Yukawa, Fourier « Transform infra-red spectroscopic studies of water molecules sorbed in solid polymers », Polymer, Vol. 35, No. 26, 5637-5640.
- [76] D. Benchenna, M. Bouaziz, A. Khezzane, « Contribution à l'étude du phénomène d'absorption de l'eau par les composites PVC/charge végétale ».
- [77] C. Chen, B. Han, J. Li, T. Shag, J. Zou, W. Jiang, « A new model on the diffusion of small molecules penetrants in dense polymer membranes », Journal of Membrane Science, Vol187, 109-118, 2001.
- [78] T. Hatakeyama, M. Tanaka, A. Kishi, H. Hatakeyama, « Comparaison of measurement techniques for the identification of bound water restrained by polymers », Thermochemica.
- [79] P. Navi, F. Heger, « Comportement thermo-hydromécanique du bois-Applications technologiques et dans les structures. Presses polytechniques et universitaires romandes », Lausanne, 2005.
- [80] W. Mchirgui, « Modélisation des transferts hydriques dans les milieux poreux partiellement saturés par homogénéisation périodique : Application aux matériaux cimentaires, thèse de doctorat de l'Université de la Rochelle », 10 Mai 2012.
- [81] W.E. Mortan, J.W.S. Hearle. Physical « properties of textile fibers, Manchester. The textile institute », 1975.

Bibliographie

- [82] C. Baley. «Analysis of the flax fibres tensile behavior and analysis of the tensile stiffness increase. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing », Vol.33, pp. 939-948, 2002.
- [83] P. Navi, F. Heger. «Comportement thermo-hydrromécanique du bois, Lausanne, presses polytechniques universitaires romandes », 2005.
- [84] J. Comyn. « Polymer permeability », London, Chapman Hall, 1985.
- [85] Q. Lin, X. Zhou, G. Dai. «Effect of hydrothermal environment on moisture absorption and mechanical properties of wood flourfilled polypropylene composites, Journal of Applied Polymer Science », Vol.85, pp.2824-2832, 2002
- [86] A. Espert, F. Vilaplana, S. Karlsson. «Comparaison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties, composites part A : Applied Science and Manufacturing », Vol. 35, pp.1267-1276, 2004.
- [87] L.H. Sperling. « Introduction to physical polymer science, Chapitre 4, New Jersey, Wiley-Interscience Publications », Vol. 18, pp.145-195, 2006.
- [88] M.S. Sreekala, M.G. Kumaran, S. Thomas. «Water sorption in oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites. Composites Part A : Applied Science and manufacturing », Vol. 33, pp.763-777, 2002.
- [89] P.V. Joseph, M.S. Rabello, L.H.C. Mattoso, K. Joseph, S. Thomas. « Environmental effects on the degradation behavior of sisal fibre reinforced polypropylene composites, Composite science and technology », Vol. 62, pp. 1357-1372, 2002.
- [90] P.A. Sreekumar, S.P. Thomas, J.M. Saiter, J. Kuruvilla, G. Unnikrishnan, S.Thomas. « Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics

Bibliographie

of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. Composites part A : Applied science and manufacturing », Vol. 41, pp.1777-1784, 2009.

- [91] M. Fehri, «Comportements mécanique et hydrique des composites renforcées par des fibres naturelles et/ ou conventionnelles », 2018.
- [92] G.S. Springer, C.H. Shen. «Environmental effects on composites materials, Lancaster », Technomic publishing Co, 1981.
- [93] W.Mchirgui. « Modélisation des transferts hydriques dans les milieu poreux partiellement saturés par homogénéisation périodique », – application aux matériaux cimentaires-
- [94] H. OBEID, «Durabilité de composites à matrice thermoplastique sous chargement hygro-mécanique : étude multi-physique et multi- échelle des relations microstructure propriétés - états mécaniques », Docteur de l'Université de Nantes sous le sceau de l'Université Bretagne Loire Spécialité Sciences pour l'ingénieur 10/11/201.
- [95] Y.C. Lin, X. Chen, «Moisture Sorption–desorption–resorption Characteristics and Its Effect on the Mechanical Behavior of the Epoxy System », Polymer, Vol. 46, No. 25, 11994–3, 2005.
- [96] M. Antoon, J. Koenig, «Irreversible effects of moisture on the epoxy matrix in glass reinforced composites», Journal of Polymer Science, Vol. 19, No. 2, 197–212, 1981.
- [97] Y.J. Weitsman, « Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites, Mechanical Engineering Series », Springer, New York, 2012. DOI 10.1007/978-1-4614-1059-1.
- [98] W. Tinsson, « Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques », Springer, 2010, pp. 77-114.
- [99] J. Goupy, L. Creighton, « Introduction aux plans d'expériences » , Dunod Paris, 2006.

- [100] C. Lalanne, S. Georges, C. Pallier, « Statistiques Appliquées a l'Expérimentation en Sciences Humaines », LENA CNRS, 2005.
- [101] B. Redjel, D. djagher et Y.Grohens, « Effet de l'immersion hydrique et de vieillissement dans l'eau douce sur le comportement mécanique en fatigue par flexion trois point de matériaux composites Jute/ Polyester».
- [102] A. Lekrine, A. Belaadi, A. Makhlouf, S. Amroune, M. Bourchak, H. Satha, M. Jawaid. « Structural, thermal, mechanical and physical properties of Washingtonia filifera fibres reinforced thermoplastic biocomposites » , Materials Today Communications 31 (2022) 103574.

الملخص

البوليميرات تعرف بطبيعتها الكارهة للماء ، أي أنها تمتص القليل من الماء أو لا تمتصه على الإطلاق على عكس المواد النباتية (الألياف النباتية) المحبة للماء بطبيعتها. ولهذا السبب فإن المركبات المحضرة من هاتين المادتين (بوليمر/ نبات) تتطلب دراسة ظاهرة امتصاص الماء ، مع العلم أن هذه الظاهرة هي أحد العوامل الرئيسية لتغير الحالة الفيزيائية للمركبات،

لذلك فإن الهدف هو دراسة تأثير محتوى ألياف الجوت ووقت الغمر على امتصاص الماء للمركب الحيوي المنعدد الاثيلين عالي الكثافة / ألياف الجوت ، أجريت التجربة باستخدام طريقة CCD,RSM ، لتحسين و نمذجة النتائج

الكلمات المفتاحية: متعدد المبلمرات ، المركب الحيوي (متعدد الاثيلين/ ألياف الجوت)، امتصاص الماء ، تغير الحالة الفيزيائية

Abstract



Polymers are known for their hydrophobic nature, i.e. they absorb almost no water, unlike plant materials which are hydrophilic in nature. It is for this reason that the composites prepared from these two materials (polymers/vegetable fibres) require a study on the phenomenon of water absorption, knowing that this phenomenon is one of the major factors in the physical aging of composites. The aim of our contribution, bibliographical, is therefore the study of the influence of the fiber content and the immersion time on the water absorption of the biocomposite. HDPE/FJ. The experiment was experiment was carried out using the CCD, RSM method for the optimization and modeling of the results.

The optimum values of fiber content and immersion time for maximum, minimum and in-range absorption process were found to be 306.093 hours, 25.0312 %, 8.58772 hours, 17.7506% and 344.651 hours, 24.1415%, respectively, for the HDPE/%FJ Biocomposite press. Therefore, the RSM approach can reliably predict the water uptake of HDPE/%FJ biocomposites.

Keywords : Polymer, HDPE/FJ Biocomposite , Absorption, Physical Aging.

Résumé



Les polymères sont connus par leur nature hydrophobe, c'est-à-dire qu'ils n'absorbent ou presque pas de l'eau contrairement aux matières végétales qui sont de nature hydrophile. C'est pour cette raison que les composites préparés à partir de ces deux matières (polymères/fibres végétale) nécessitent une étude sur le phénomène d'absorption d'eau, sachant que ce phénomène est l'un des facteurs majeurs du vieillissement physique des composites. Le but de notre contribution, bibliographique, est donc l'étude de l'influence de la teneur en fibres et du temps d'immersion sur l'absorption d'eau du biocomposite PEHD/FJ. L'expérience on été réalisées en utilisant la méthode CCD, RSM pour l'optimisation et la modélisation des résultats.

Les valeurs optimales de la teneur en fibres et du temps d'immersion pour un processus d'absorption maximum, minimum et dans la plage se sont avérées être de 306.093 heures, 25.0312 %, 8, 58772 heures, 17.7506% et 344.651 heures, 24, 1415%, respectivement, pour le développé Biocomposite PEHD/%FJ. Par conséquent, l'approche RSM peut prédire de manière fiable l'absorption d'eau des biocomposites PEHD/% FJ.

Mots clés : Polymère, Biocomposite PEHD/FJ, Absorption , Vieillissement physique.