



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES
LAGHROUR KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES &
DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE
INDUSTRIEL

جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم: الهندسة الصناعية

No. Réf. :

Mémoire Présenté par:

Siham Cherchar

Bassma Aggoun

Pour obtenir le diplôme de **MASTER (LMD)**

OPTION : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

Les Biopolymères, Modes d'Elaboration et Domaines d'Application

Devant le jury :

Dr. S. BAHLOULI

Présidente

U.A.L.K

Dr. A. MAKHLOUF

Rapporteur

U.A.L.K

Dr. A. MAKHLOUFI

Examineur

U.A.L.K

Année universitaire : 2020 – 2021

ملخص :

البوليمرات هي مجموعة من الجزيئات الكبيرة الناتجة عن التراكم التساهمي. يمكن أن يكون المونومر مركبًا عضويًا له وظيفة تفاعلية واحدة أو أكثر. تنتشر البوليمرات في كل مكان في طب الأسنان ، سواء في طب الأسنان التحفظي كمواد إعادة تشكيل أو في الأطراف الصناعية مثل البنية التحتية أو مستحضرات التجميل أو مواد الانطباع. كما أنها جزء من تكوين الشمع أو خيوط الخياطة. البوليمرات لها خصائص ميكانيكية محددة. في الواقع ، لم نعد نكتشف مواد جديدة ، بل نبكر تركيبات جديدة من المواد. يتم تصنيع المركبات الحيوية في مبدأ التعزيزات بشكل عام في الألياف الطبيعية والمصفوفة بشكل مفضل أيضًا مشتقة من الكتلة الحيوية. تلعب هذه دورًا رئيسيًا في السلوك الميكانيكي للمركب ، ووظيفة المصفوفة ، على وجه الخصوص ، هي منع التشريد النسبي للألياف المستمرة. لتصنيع هذه المواد ، هناك العديد من عمليات التصنيع التي تؤدي إلى إنتاج مواد مركبة حيوية ذات خصائص فيزيائية كيميائية أفضل والتي توسع مجالات استخدامها مع حماية أفضل للبيئة عن طريق تقليل النفايات

Abstract

Polymers are a group of large molecules resulting from covalent aggregation. The monomer can be an organic compound with one or more reactive functions. Polymers are ubiquitous in dentistry, whether in conservative dentistry as reconstitution materials or in prostheses as infrastructure, cosmetic or impression materials. They are also part of the constitution of waxes or suture threads. The polymers have specific mechanical characteristics. Indeed, we no longer discover new materials, but rather we create new combinations of materials. Biocomposites are made in principle of reinforcements generally in natural fibers and of a matrix also preferably derived from biomass. These play a main role in the mechanical behavior of the composite, the function of the matrix being, in particular, to prevent the relative displacements of continuous fibers. to manufacture these materials there are several manufacturing processes to result in biocomposite materials with better physicochemical properties which broadens their fields of use with better protection of the environment by reducing waste.

Résumé

. Les polymères sont un groupe de grosses molécules résultant de la covalence agrégation. Le monomère peut être un composé organique à une ou plusieurs fonctions réactives. Les polymères sont omniprésents en odontologie, que ce soit en odontologie conservatrice comme matériaux de reconstitution ou en prothèses comme matériaux d'infrastructure, cosmétiques ou à empreinte. Ils rentrent également dans la constitution de cires ou des fils de sutures. Les polymères présentent des caractéristiques mécaniques propres. En effet, on ne découvre plus de nouveaux matériaux, mais on crée plutôt des nouvelles associations de matériaux. Les biocomposites sont composés dans le principe de renforts généralement en fibres naturelles et d'une matrice également issue préférentiellement de la biomasses. Celles-ci jouent un rôle principal dans le comportement mécanique du composite, la fonction de la matrice étant, en particulier, d'empêcher les déplacements relatifs des fibres continues. pour fabriquer ces matériaux il existe plusieurs procédés de fabrication pour aboutir à des matériaux biocomposites avec des propriétés physicochimiques meilleures ce qui élargi leurs domaines d'utilisation avec une protection meilleure de l'environnement en réduisant les déchets.



Remerciment

*Tenons à remercier le grande Dieu qui nous a permis d'être là aujourd'hui
et nous a donné la chance,*

La volonté et la force d'exister et de faire ce travail.

Un spéciale remerciement pour le docteur D : Makhlouf

Azzedine l'encadreur qui a proposé ce sujet de recherche,

et qui nous a encadré et soutenu par ses conseils,

sa compréhension et encouragements

Nous remercions tous les membres de jury pour l'honneur

qu'ils nous ont accordé en jugeant le présent travail.

Enfin nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidé

De loin ou de près même

Par le simple mot d'encouragement



Dédicace

*Aux deux êtres qui sont les plus chers pour moi, qui ont fait que je sois
aujourd'hui là à présenter*

*Ce travail... ma mère et mon père,
merci pour tout l'amour, l'attention, le temps
et l'effort que vous avez consacré pour moi,
vous n'avez jamais arrêté croire en moi.*

*Je remercie mes frères Farid, Faysal, radaunen, abdel nour,
et ma sœurs fetima, qui se sont levés avec moi
et m'ont encouragé a toute ma famille.*

*Tous mes amies Et à tous ceux qui m'ont encouragé de près ou de loin,
même un mot.*

*Nous tenons à remercier docteur malklouf azzedine pour avoir acceptée
de diriger noter travail*

*Je voudrais le remercier beaucoup et m'excuser pour son épuisement avec
nous dans ce travail.*

*A tous mes camarades de promotion 2020/2021
je leur apporte un grand respect.*

...Merci Infiniment...

BESSMA . A

Dédicace

Profond du mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers :

A LA MEMOIRE DE MON PERE

*Ce travail est dédié a mon père décédé trop tôt,
Qui ma toujours pousse et motive dans mes études.
J'espère qu'il apprécie cet humble geste de la part d'une fille qui a toujours
priée pour le salut de son âme.*

Puisse dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

A MA CHER MERE

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour eternel et ma
considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon bien
être.*

*Pour ma sœur IMAN et mes frères : AYMEN, RABIAE, IMAD et
KHIREDDINE et pour toute ma famille, je remercie aussi tous mes amis
et plus particulièrement BOUNEZRA MOURAD.*

*Aussi, un merci spécial à la personne qui m'a motivé et simplifié toutes les
difficultés du parcours d'études HB*

*Tous les enseignants du département surtout notre enseignant
MAKHOUF*

SIHEM .C

Sommaire:

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I: Les polymères

I.1. Introduction	3
I.2. Définition	3
I.3. Historique	3
I.3.1. Classification des polymères	5
I.3.1.1. L'origine	5
I.3.1.2. Nature chimique	5
I.4. Structure des polymères	6
I.4.1. Polymères linéaires	6
I.4.2. Polymères ramifiés des chaînes homopolymériques ou copolymériques	7
I.4.3. Polymères réticulés	8
I.4.4. Polymères amorphes et polymères cristallisés	8
I.5. Structures et propriétés	8
I.5.1. Polymères thermoplastiques, thermodurcissables	9
I.5.2. Cas particulier de la famille des résines acryliques	9
I.6. Propriétés thermomécaniques	14

Chapitre II Matériaux composites

II.1. Introduction	19
II.2. Définition de matériaux composite	19
II.2.1. Constituants des matériaux composites	19
II.2.1.1. Matrice	20
II.2.1.2. Renfort	22
II.3. Structure des matériaux composites	24
II.3.1. Monocouches	24

II.3.2. Stratifiés	25
II.3.3. Sandwichs	25
II.4. Avantages et inconvénients des matériaux composites	26
II.4.1. Avantage des matériaux composites	26
II.4.2. Inconvénients des matériaux composites	26
II.5. Biocomposites.....	26
II.5.1. Matrices.....	27
II.5.2. Renforts	29
II.5.2.1. Principales catégories des renforts	30
II.5.2.2. Présentation commerciales des renforts fibreux.....	30

Chapitre III: Procédés de fabrication des biocomposites

III.1. Introduction	33
III.2. Procédés de fabrication.....	33
III.2.1. Technologies dites en moule ouvert	34
III.2.1.1. Moulage au contact	34
III.2.1.2. Moulage par projection simultané.....	35
III.2.2. Technologies dites en moule fermé	36
III.2.2.1. Moulage sous vide.....	36
III.2.2.2. Moulage par injection basse pression de résine (RTM).....	37
III.2.2.3. Moulage à froid:	38
III.2.2.4. Moulage par injection de composé BMC.....	38
III.2.2.5. Moulage par compression de mat préimprégné SMC.....	38
III.2.2.6. Moulage par enroulement filamentaire	39
III.3. Propriétés d'un matériau composite	39
III.3.1. Propriétés mécaniques d'un matériau composite.....	39
III.3.2. Propriétés thermo physiques	41

III.4.3.3. Propriétés optique.....	42
III.4 Intérêt des composites	43
III.5. Matériaux biocomposites.....	44
III.5.1. Fibres végétales.....	44
III.5.1.1. Classification des fibres végétales.....	44
III.5.1.2. Morphologie de la fibre végétale	44
III.5.1.3. Structure et composition des fibres naturelles d'origine végétale.....	45
III. 5.1.4. Avantages et inconvénients des fibres végétales.....	49
III.5.2. Préparation du bio-composite	50
III.5.2.1. Découpage.....	50
III.5.2.2. Compression des tissus Jute	50
III. 5.2.3. Elaboration des biocomposites.....	51
III.5.2.4. Obtention des éprouvettes	51
Conclusion générale:	56
Références bibliographiques.....	59

LISTE DES FIGURES:

TITRE	PAGE
Figure I. 1 : (a.: homopolymère, b. : copolymère statistique, c. : copolymère alterné, d. : copolymère séquencé)	8
Figure I. 2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)	8
Figure I.3 : polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes	9
Figure I. 4 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé	9
Figure I. 5 : acide acrylique (a), acide méthacrylique (b) et méthacrylate de méthyle (c).	11
Figure I. 6 : polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle	11
Figure I.7 : Représentation schématique du monomère de Bowen	13
Figure I. 8 : Représentation schématique de différents monomères	13
Figure I.9 : Schéma de la polymérisation de la matrice polymère d'un composite	14
Figure I. 10 : thermoplastique	18
Figure II.1 : Matériau composite	20
Figure II.2 : Les différents types de matrices	21
Figure II.3 : Diverses formes et origines de renforts.	23
Figure II.4: Architecture UD	23
Figure II.5: Différentes armures utilisées pour les matériaux composites tissés	25
Figure II. 6 : Composite monocouche	26
Figure II.7 : Plaque stratifiée	26
Figure II.8 : Composite sandwich	27
Figure II. 9 : Synthèse des résines utilisées pour réaliser un biocomposite (University of KASSEL 2012)	30
Figure III.1: principe de moulage au contact	35
Figure III.2: principe de moulage par projection simultanée	37
Figure III.3: Moulage sous vide	38
Figure III.4: principe de moulage par injection de résine	38
Figure III.5: principe de moulage à la presse à froid	39
Figure III.6 : principe de moulage par compression	40
Figure III.7: Enroulement filamentaire	40
Figure III .8 : Représentation schématique d'un pli	41
Figure : III.9 : Schéma des parois d'une fibre de lin	47
Figure : III.10 : Représentation des micro-fibrilles formant un angle	48
Figure : III.11. Exemple de représentation schématique de l'agencement des différent	50

composants des fibres végétales a l'échelle mécométrique	
Figure : III.12. Matériaux utilisés : a) Jute, b) Plastique PP	51
Figure : III.13. Les séquences PP/Jute utilisés lors de l'élaboration du biocomposites	51
Figure : III.14. Représenté la compression des tissus de Jute	52
Figure : III.15 : Éprouvette de traction	52
Figure : III.16 : Principe de l'essai de traction	54

LISTE DES TABLEAUX

TITRE	PAGE
Tableau II.1 : Avantages et inconvénients	21
Tableau II.2 : comparaison entre les résines thermodurcissables	22
Tableau .III.1 : Propriétés morphologiques de quelques fibres végétales	46
Tableau .III.2: Composition chimique de quelques plantes à fibres	50
Tableau .III.3: Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales comme renforts des matériaux composites	50
Tableau.III.4 : les paramètres d'élaborations des bio-composite	53

Introduction

Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

Aujourd'hui, les plastiques jouent un rôle primordial dans tous les domaines de la vie. Ils accompagnent la vie trépidante de la société moderne, ils facilitent la vie quotidienne et sont un élément indissociable de la technologie industrielle. Plus petits, plus performants, plus économiques-sont les slogans familiers des designers, concepteurs et ingénieurs dans ce contexte. Les matériaux polymères offrent une facilité de transformation et sont donc largement utilisés dans tous les secteurs industriels. Leurs propriétés intrinsèques étant cependant relativement faibles, il est nécessaire de les améliorer grâce à des adjuvants (antistatiques, colorant, charges, renforts, déroulants ...). L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de petites tailles (ex : talc, fibre de verre, copeaux de bois, carbonate de calcium ... etc.), encore appelées charge. L'introduction de charge permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice (polymère) pour un coût de revient modéré. Aujourd'hui, les enjeux économiques pour le développement de ces matériaux sont multiples et touchent déjà de nombreux domaines d'application comme celui de la construction, des transports, de l'emballage alimentaire, des articles de sport, du textile, etc. Parmi la diversité des matériaux composites, notre étude se focalisera sur les matériaux composites polymère / charge minérale et plus précisément sur l'incorporation du carbonate de calcium dans une matrice polyéthylène haute densité à base de cette charge présente de larges avantages présentant des demandes dont la propriété est déjà exploitée dans les domaines de l'environnement, de la catalyse et de la santé, cet engouement pour les matériaux composites s'explique aussi par une amélioration des propriétés, comparées à celles des composites conventionnels, telles que les propriétés mécaniques, thermiques [1].

. Le manuscrit est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre : Étude bibliographique sur les polymères
- Le deuxième chapitre : Étude bibliographique sur les matériaux composites
- Le troisième chapitre : procédés de fabrication de biocomposites

Chapitre I:
Les polymères

I.1. Introduction

Les polymères sont omniprésents en odontologie, que ce soit en odontologie conservatrice comme matériaux de reconstitution ou en prothèses comme matériaux d'infrastructure, cosmétiques ou à empreinte. Ils rentrent également dans la constitution de cires ou des fils de sutures. Les mécanismes d'action de ces polymères au contact des différents tissus bucco-dentaires font appel à une stratégie chimique de plus en plus élaborée pour tenter de répondre convenablement et durablement à des conditions cliniques variées. Pour mettre en œuvre correctement ces matériaux, il est important de connaître leur mécanisme de réaction avec leurs avantages et leurs inconvénients spécifiques. Le but de ce chapitre est d'expliquer clairement et simplement la chimie macromoléculaire intéressant notre discipline et de permettre ainsi aux étudiants et aux praticiens d'apprécier les progrès technologiques et l'évolution des composites et autres matériaux de reconstitution cosmétiques ainsi que des matériaux prothétiques. [2]

I.2. Définition

Polymère : c'est un ensemble de macromolécules issues d'assemblage covalent de motifs identiques appelé monomère.

Monomère : molécules de base qui réagit par des réactions dites de polymérisation. Le monomère peut être un composé organique instauré, un composé organique comportant un ou plusieurs fonctions réactives.

I.3. Historique

Le premier plastique est issu de la cellulose et a été découvert en 1869 par les frères Hyatt. Le PVC (Chlorure de Polyvinyle) a été découvert par accident à au moins deux occasions au cours du XIXe siècle, d'abord en 1838 par Henri Victor Regnault et en 1872 par Eugen Baumann. Dans les deux cas, le polymère est apparu comme un solide blanc dans des bouteilles de Chlorure de Vinyle après qu'elles aient été exposées à la lumière solaire → La bakélite plastique 100% synthétique a été obtenue par hasard en 1907 à partir du phénol et du formol, par le chimiste belge Léo Baekeland. → Le PA (Polyamide) a été synthétisé pour la première fois en 1941 par Wallace Carothers. Il a été très rapidement utilisé dans l'industrie textile, en particulier pour la fabrication des toiles de parachute. Ce matériau est connu dans le marché sous le nom de Nylon (l'acronyme de Now You Lose Old Nippon). Aujourd'hui il y a

plusieurs types de polyamides, généralement désignés par des chiffres ex : PA 6, PA 11, PA 12. Une des principales différences entre ces types est la température de fusion et par conséquent la tenue thermique. → Le PTFE (Polytétra-Fluoréthylène), sous le nom commercial TEFLON a été découvert par Roy J. Plunkett en 1938 et qui fut introduit commercialement en 1949. → Le PC (PolyCarbonate) a été découvert en 1953 par trois chercheurs : Schnell, Bottenbruch et Krimm. Sa première mise sur le marché date de 1958. → Le Polyéthylène (PE) est un des polymères les plus simples et les moins chers. C'est un plastique inerte et le plus employé, il compose notamment de la moitié des emballages. Suivant la méthode de polymérisation, le PE peut être classé en plusieurs types :

- Polyéthylène Basse Densité ou PEBD (LDPE en anglais pour Low Density Polyethylene) inventé en 1933 par E.W Fawcett et R.O Gibson.
- Polyéthylène à Ultra Haut Poids Moléculaire ou PE-UHPM (UHMWPE en anglais pour Ultra High Molecular Weight Polyethylene).

- MDPE (Medium Density PE).

- Polyéthylène Linéaire à Basse Densité ou PE-BDL (LLDPE en anglais pour Linear Low Density Polyethylene)

- Polyéthylène Haute Densité ou PEHD (HDPE en anglais pour High Density Polyethylene) synthétisé en 1953 par le chimiste allemand Karl Ziegler. - Les années 1970 ont vu l'arrivée de « la troisième génération » de matériaux plastiques de haute technologie ; cette innovation s'est poursuivie au cours des années 80 et 90, avec de nouveaux polymères créés pour relever des défis de conception spécifiques. Les récentes améliorations en matière de technologies catalytiques permettent un meilleur contrôle de la structure moléculaire des polymères et fournissent des propriétés physiques améliorées, par exemple une nouvelle génération de catalyseurs métallocènes permet la fabrication de films de Polyéthylène plus résistants et plus transparents. [3]

I.3.1. Classification des polymères

Il existe plusieurs critères permettant de classer les macromolécules tels que [4]

I.3.1.1. L'origine

I.3.1.1.1. Naturels « biopolymères »

Issus des règnes végétal, animal ou minéral leur économique et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur à assurer une place de premier choix depuis une trentaine d'années.[3]

Exemples :

- Les polysaccharides (cellulose, amidon...).
- Les protéines (la laine, la soie ...).
- Le caoutchouc naturel...

I.3.1.1.2. Artificiels

Obtenus par modification chimique de polymères naturels ; de façon à transformer certaines de leurs propriétés. [3]

Exemples :

Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique ; l'ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre). [3]

I.3.1.1.3. Synthétiques

Obtenus par polymérisation de molécules monomères ; ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs.

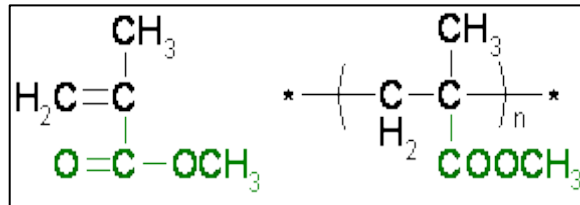
I.3.1.2. Nature chimique

I.3.1.2.1. Polymères minéraux

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre...Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile).

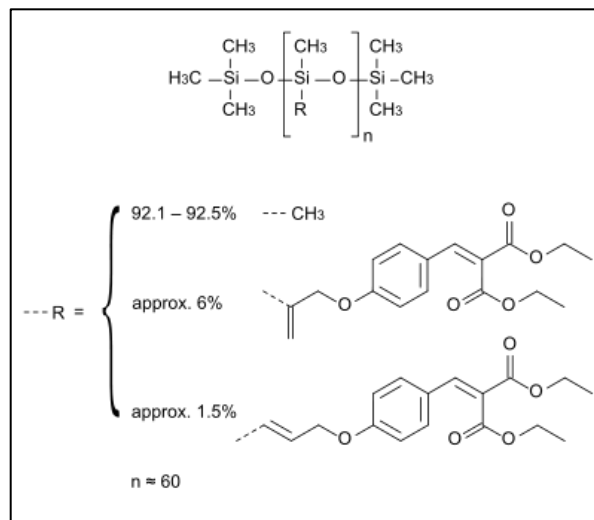
I.3.1.2.2. Polymères organiques

C'est la classe la plus riche comme : les polydiène, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinylyles. Les polyamides avec l'exemple du nylon, on l'utilise pour la fabrication de Plexiglas. [3]



I.3.1.2.3. Polymères mixtes

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C – 350°C) comme les silicones.



I.4. Structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

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 Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau

devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse. La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. [2]

La figure 1 donne différents exemples de polymères linéaires.

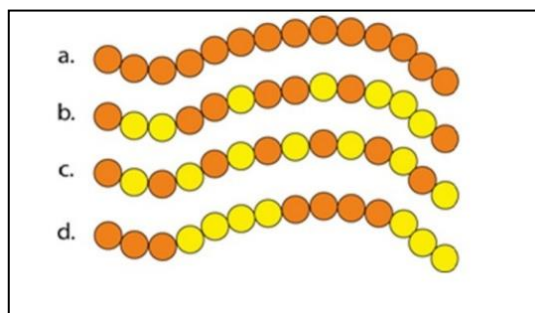


Figure I.1 : (a.: homopolymère, b. : copolymère statistique, c. : copolymère alterné, d. : copolymère séquencé)

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

I.4.2. Polymères ramifiés des chaînes homopolymériques ou copolymériques

Ils 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.

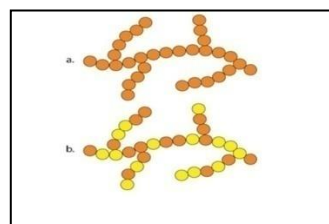


Figure I. 2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

I.4.3. Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau. [2]

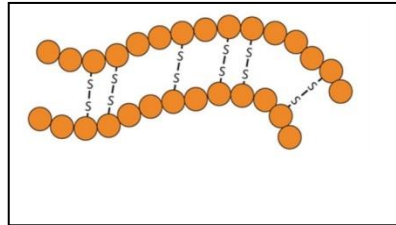


Figure I.3 : polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

I.4.4. Polymères amorphes et polymères cristallisés

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.

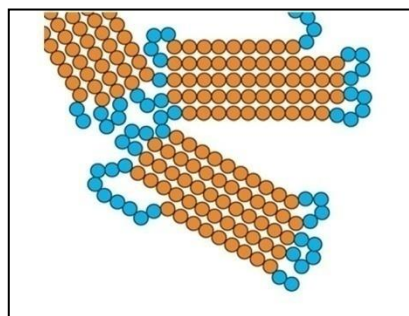


Figure I. 4 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin. [2]

I.5. Structures et propriétés

Les polymères présentent des caractéristiques mécaniques propres. Ils présentent un comportement vitreux lorsqu'ils sont amorphes, des caractéristiques de fibres lorsqu'ils sont

crystallisés mais également un comportement viscoélastique. Ces différents états dépendent principalement de la nature chimique du polymère et de la température. La nature chimique des macromolécules est liée à leur origine qui est soit naturelle, soit synthétique. Leur structure, leur masse moléculaire, leur caractère linéaire ramifié ou non, réticulé ou non déterminent fortement leurs propriétés physico-chimiques. Le paradoxe des macromolécules est que des chaînes très différentes par leur composition chimique peuvent avoir des propriétés physiques analogues. Certains polyesters ou silicones présentent des propriétés viscoélastiques analogues à certains hydrocarbures insaturés. À l'inverse, des polymères à chaînes chimiquement identiques peuvent avoir des propriétés physiques totalement différentes. Un même composé peut être hautement élastique ou complètement amorphe en fonction de la température et de l'arrangement macromoléculaire.

I.5.1. Polymères thermoplastiques, thermodurcissables

Dans le cadre des résines constituées de macromolécules pour réaliser des matières plastiques, deux types de comportement très différents sont décrits en fonction de la nature et de la structure des polymères les constituant :

- Une résine thermoplastique : est constituée de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène par exemple. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollissent à la chaleur d'où le terme « thermoplastique ».
- Une résine thermodurcissable : est constituée de chaînes linéaires réticulées entre elles. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent. Nous sommes donc en présence d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible. [2]

I.5.2. Cas particulier de la famille des résines acryliques

L'utilisation de monomères monofonctionnels comme l'acide acrylique permet une croissance de chaîne dans deux directions de l'espace. Le polymère final est de type linéaire, soluble et fusible. Ses fonctions hydrophiles carboxyliques vont s'ioniser en milieu aqueux. En odontologie, ces polymères sont synthétisés et mis en solution aqueuse par le fabricant avant utilisation par le praticien dans le cas des ciments verres ionomères (CVI). Si, à la place d'un acide acrylique ou maléique, est utilisé du méthacrylate de méthyle qui présente une structure chimique équivalente mais sans groupement acide carboxylique, les chaînes macromoléculaires linéaires obtenues sont hydrophobes. Le polyméthacrylate de méthyle

n'est pas soluble dans l'eau mais dans des solvants organiques et c'est une résine thermoplastique qui se ramollit à la température (supérieure à 110°C). Elle est utilisée principalement pour les bases de prothèses adjoindes. Historiquement les résines acryliques furent les premières résines à être employées pour l'obturation de cavités avant l'utilisation des composites dentaires. C'est pourquoi nous étudierons ces résines pour pouvoir les comparer avec les résines qui les ont remplacées en odontologie restauratrice.

Il existe trois molécules de base pour obtenir des résines acryliques par polymérisation du monomère acrylique, en ouvrant les doubles liaisons C=C. [2]

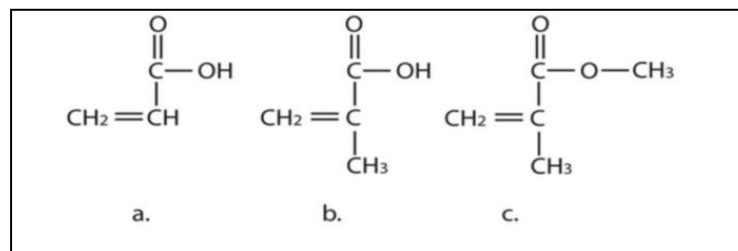
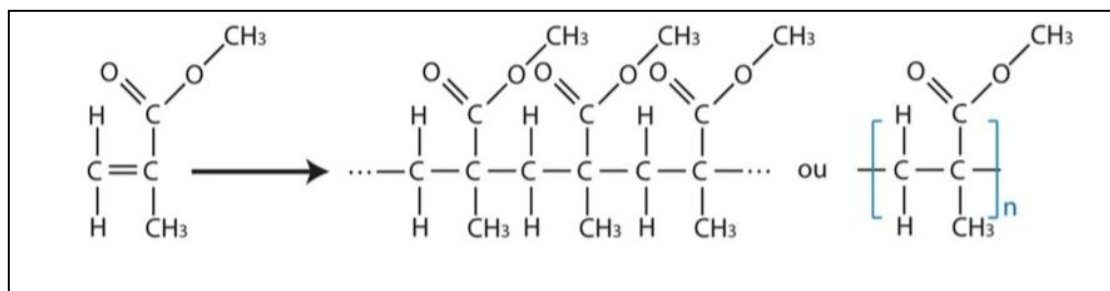


Figure I. 5 : acide acrylique (a), acide méthacrylique (b) et méthacrylate de méthyle (c) . [2]

Si l'on utilise du méthacrylate de méthyle, grâce à la chaleur et à un catalyseur qui ouvre les doubles liaisons C=C, on obtient après polymérisation du polyméthacrylate de méthyle. Ce sont des réactions de type radicalaire. [2]



Méthacrylate de méthyle

poly méthacrylate de méthyle

Figure I. 6 : polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle. [2]

C'est une résine qui appartient à la classe des résines thermoplastiques dont le ramollissement ou température de transition vitreuse T_g est à 105°C. Sous cette température, le PMMA est rigide et se comporte comme un verre organique. Au dessus de 125°C, le polymère devient souple et capable de se déformer. Ce polymère présente certaines propriétés intéressantes : - très grande transparence, très limpide avec un aspect brillant, - propriété

optique exceptionnelle (transmission lumineuse supérieure à celle du verre, transparence, limpidité, brillance) : Indice optique de 1,49, - excellente résistance aux agents atmosphériques, - excellente tenue à la corrosion, - légèreté : densité de 1,19 g/cm³ (beaucoup plus léger que le verre). - La contraction volumique lors de la polymérisation peut atteindre 21 %. - Dureté Knoop de 18 à 20 - Résistance à la traction de 60 Mpa avec un module de Young de 2,4 Gpa Pour modifier les propriétés de ces résines, des monomères bi-fonctionnels de type éthylène diméthacrylate sont ajoutés aux monomères de méthacrylate de méthyle, mono-fonctionnel. Ces monomères bi-fonctionnels présentent deux doubles liaisons C=C, ainsi quatre liaisons covalentes par monomères de ce type deviennent possibles. Ce monomère va permettre des pontages entre chaînes et donc une réticulation des chaînes macromoléculaires.

En odontologie, pour réaliser les bases des prothèses amovibles, les produits sont présentés d'une part sous forme d'une poudre contenant le polymère, les pigments roses, le catalyseur, et d'autre part d'un liquide contenant le monomère et une quinone qui inhibe la réaction. Le polymère est dissous dans son monomère pour le mettre dans un moule de la base de la base d'une prothèse amovible avant chauffage.

Ces résines peuvent également être utilisées pour réaliser des couronnes et des bridges provisoires. Dans ce cas, les pigments rappellent la couleur de la dent. Un accélérateur est ajouté au liquide pour accélérer la cinétique de la polymérisation à température ambiante dès le mélange et la rendre ainsi compatible avec une utilisation clinique. Ces résines ont été abandonnées pour les obturations plastiques à cause principalement de leur important coefficient de dilatation thermique, de leur important retrait de polymérisation et de leur rigidité trop faible. Elles sont remplacées par les composites avec une matrice polymère fortement modifiée et présence de charges minérales ou organo-minérales. Ces matériaux sont également développés dans le chapitre « les résines composites ». Dans le cas des composites, le praticien va initialiser la réaction de polymérisation in situ en stimulant des photo-amorceurs avec une lampe à lumière blanche. Le monomère le plus utilisé en odontologie cosmétique est le monomère de Bowen qui est, comme tous les monomères actuellement utilisés pour les composites, un monomère R-diméthacrylé. Cette molécule présente une structure à plusieurs niveaux, rendant sa représentation schématique plus complexe. Les extrémités de la molécule sont constituées d'un ester de l'acide méthacrylique. Ce groupement fonctionnel, en jaune sur la figure7, possède la double liaison réactive pour la polymérisation. [2]

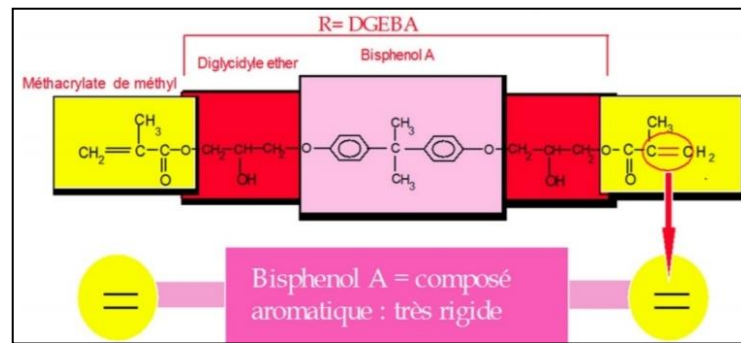


Figure I.7 : Représentation schématique du monomère de Bowen. [2]

Tous les monomères des composites possèdent deux groupements fonctionnels méthacrylates de ce type. Le centre de ce monomère est constitué du DGEBA (diglycidyle éther du bisphénol A) représenté schématiquement par un rectangle (figure 10). Les deux noyaux aromatiques confèrent une grande rigidité à cette molécule. Tous les monomères utilisés pour les composites en Odontologie peuvent être représentés sous cette forme.

Quelques monomères sont représentés sur la figure 8 Leur représentation schématique peut rendre compte d'une partie de leurs propriétés : Le Bis GMA est un monomère di fonctionnel, ayant une structure est rigide. Le n-éthylène di méthacrylate (N-EDMA) est di fonctionnel et présente un noyau central linéaire aliphatique lui conférant une certaine souplesse. L'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) est monofonctionnel. Il présente un pôle hydrophobe méthacrylique, (bille jaune), et un pôle hydrophile -OH (bille verte). Il est très utilisé pour les formulations de « résines » en contact avec des molécules d'eau. [2]

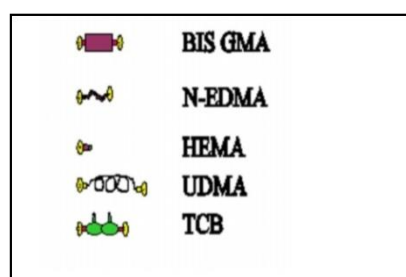


Figure I. 8 : Représentation schématique de différents monomères. [2]

L'Uréthane diméthacrylate (UDMA) présente un noyau uréthane de type « élastomère» lui conférant une certaine élasticité représentée ici sous la forme d'un ressort. Le monomère TCB utilisé dans le Dyract™ est di et bifonctionnel possédant deux groupements métacrylates et deux groupements acides carboxyliques ionisables. Après polymérisation, les monomères

liés les uns aux autres seront représentés par des colliers de billes plus ou moins complexes, en fonction du mode de fonctionnement du monomère utilisé.

Les composites dentaires sont formés de deux constituants principaux, une matrice polymère et une charge. Pour former le polymère, des adjuvants dont des photoactivateurs sont incorporés. Le matériau fourni par le fabricant est avant son utilisation par le praticien, un mélange de charges d'adjuvants et de monomères. Ces monomères sont formés d'un squelette carboné avec à leurs deux extrémités une double liaison vinylique réactive (Figure 1,2) présente dans les deux extrémités méthacrylates. Il n'y a pas d'eau dans la formulation des composites. Tous ces monomères diméthacrylés sont suffisamment gros pour limiter leur diffusion dans les tubuli dentinaires, contrairement au méthacrylate. Cet encombrement stérique important va diminuer la rétraction de prise due à la formation des liaisons covalentes lors de la polymérisation. Chaque monomère possède des propriétés induites par la chaîne carbonée centrale qui le constitue (figure I.2). Les différents types de monomères diméthacrylés peuvent réagir entre eux lors de la polymérisation radicalaire. Chaque fabricant de composite possède sa propre formulation ce qui lui confère des propriétés propres. La polymérisation radicalaire des composites, schématisée par la figure 9, est activée, le plus souvent, par des photoamorceurs qui vont créer des radicaux libres dès qu'une longueur d'onde lumineuse adéquate, d'une intensité suffisante pénètre le matériau. [2]

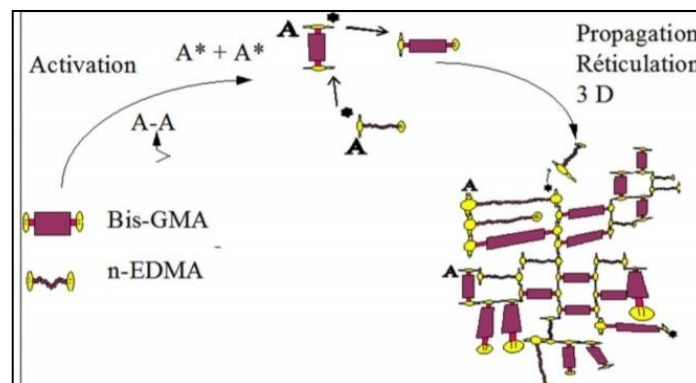


Figure I.9 : Schéma de la polymérisation de la matrice polymère d'un composite. [2]

Cette réaction amorcée par la lumière se propage très rapidement à tous les monomères et polymères en croissance. C'est la propagation. La polymérisation, par des phénomènes de terminaisons multiples et complexes, va se terminer. Le praticien aura réalisé une polymérisation radicalaire dans la bouche de son patient, avec pour résultat final, un matériau composite dur. Cette polymérisation peut être incomplète si le rayonnement lumineux ne pénètre pas tout le composite, et si sa longueur d'onde, son temps d'application ou son

intensité ne sont pas suffisants. La structure de l'édifice polymère ne sera pas identique de la surface vers la profondeur du matériau, avec des risques toxiques pour la pulpe si de petites molécules diffusent. Toutes les doubles liaisons vinyliques ne peuvent réagir. Un certain taux d'insaturation persiste avec des groupements méthacrylates pendants. Ce taux d'insaturation n'est pas homogène dans le matériau. Ce taux d'insaturation est responsable de modification du matériau au cours du temps. Nous pouvons remarquer la structure dense du composite après polymérisation dans les trois directions de l'espace (figure I.9) ne permettant que peu de possibilités de mouvements aux molécules. Nous obtenons un matériau insoluble et infusible possédant, de par sa structure covalente réticulée, de très bonnes propriétés mécaniques et physico-chimiques. Après réaction complète. Les propriétés finales de la matrice polymère sont liées au taux de réticulation lui-même lié à l'opérateur, aux conditions de travail, et à la constitution des monomères. Des segments de la macromolécule pourront en effet être rigides avec du BisGMA, souples avec du triéthylène diméthacrylate, élastique avec de l'UDMA. Certains monomères seront plus utilisés dans le polymère de liaison lors du collage en raison de leur plus grande souplesse. D'autres, par leur caractère hydrophile, comme l'HEMA, seront utilisés sur la surface humide de la dentine dans les « primaires » des adhésifs. Les propriétés finales des polymères réticulés auront des conséquences sur la durabilité de la reconstitution et de la dent. La création de nombreuses liaisons covalentes réduit les espaces intermoléculaires. Cette structure dense sans solvant abouti à une diminution notable du volume global du matériau, ou « contraction de prise », nuisible à la pérennité de la reconstitution sans collage efficace. Actuellement, ce sont toujours les composites, bien utilisés, qui possèdent les meilleures propriétés, mais leur absence de collage naturel aux structures dentaires et leur incompatibilité avec l'eau complique leur protocole d'utilisation. [2]

I.6. Propriétés thermomécaniques

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans trois familles :

1. Les thermoplastiques ;
2. Les thermodurcissables ;
3. Les élastomères.

a) Elastomères thermoplastiques

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères (Un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques) ou des copolymères (Macromolécule constituée par deux ou plusieurs sortes de motifs monomères) et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en forme. [4]

b) Thermoplastiques

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent cristalliser en thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS) sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage et l'extrusion.[5]

Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement.

C) Thermodurcissables

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

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible. Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone...) ou plus fréquemment d'un mélange de polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés...).

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et / ou de catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80 °C à + de 150 °C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutique ni d'état liquide. La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des

thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques. [5].

d) Elastomères

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble. Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques.

Ils peuvent atteindre de très grands allongements (jusqu'à 500%) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation. [5]

e) Elastomères thermoplastiques

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en oeuvre d'un thermoplastique. [6]

Les élastomères thermoplastiques sont le souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et /ou copolymère) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles :

- Une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre 90 °C et 40 °C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90 °C) ; c'est donc un matériau multiphasé ou la phase rigide est dispersée dans la phase souple. [6]



Figure I. 10 : thermoplastique

Chapitre II:

Matériaux

composites

II.1. Introduction

Le développement de nouveaux matériaux est soumis aux besoins des utilisateurs (constructeurs). Ceux-ci veulent toujours des matériaux plus performants, plus économiques et qui durent plus longtemps. Les chercheurs sont le plus souvent amenés à optimiser les solutions déjà utilisées, mais dans certains cas, ils doivent complètement repenser le problème et envisager de " nouveaux matériaux ". En effet, on ne découvre plus de nouveaux matériaux, mais on crée plutôt des nouvelles associations de matériaux. L'un des résultats de cette association est l'aboutissement à un matériau composite, qui fait le sujet de notre étude [7].

II.2. Définition de matériaux composite

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes. Leur association est complémentaire et permet d'aboutir à un matériau dont les performances recherchées seront supérieures à celles des composants pris séparément [8]. Un matériau composite est constitué dans le cas le plus général d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase discontinue, appelée renfort ou matériau renforçant, est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue, appelée matrice.

II.2.1. Constituants des matériaux composites

En général les constituants principaux d'un matériau composite sont :

- ✓ La matrice.
- ✓ Le renfort.
- ✓ Les charges et les additifs.

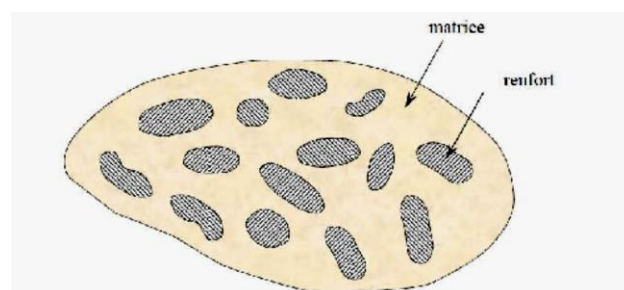


Figure II.1 : Matériau composite

II.2.1.1. Matrice

La matrice est la phase continue dont les fonctions sont :

- De réaliser la liaison entre les renforts de manière à répartir les sollicitations et ainsi de prévenir les ruptures catastrophiques.
- D’assurer la protection de ces renforts vis-à-vis des agents agressifs.
- De donner la forme à la pièce et garantir ses caractéristiques géométriques.

Les matrices utilisées dans les matériaux composites se divisent en deux grandes familles : les matrices organiques et les matrices inorganiques (minérales). La Figure II.2 présente les types des matrices.

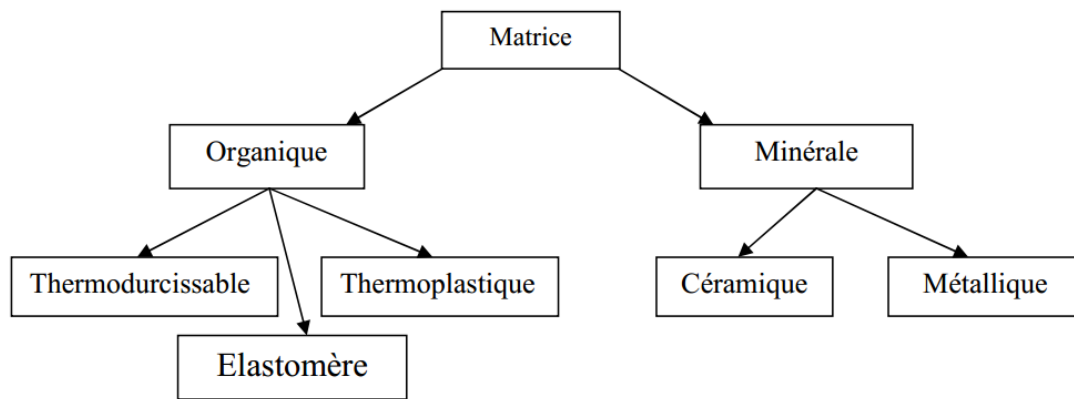


Figure II.2 : Les différents types de matrices [9].

Les matrices les plus employées sont les matrices thermodurcissables et thermoplastiques.

a) Matrices thermoplastiques

Les matrices ou les résines thermoplastiques présentent la propriété de passer de façon réversible de l’état solide à l’état pâteux [10].

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients

Avantages	Inconvénients des matrices thermoplastiques
-Mise en œuvre rapide -Possibilité de retransformation -Meilleure ténacité	-Une faible tenue en température -Peu de résistance aux solvants

b) Matrices thermodurcissables

Ces résines possèdent la propriété de passer de façon irréversible d’un état liquide à l’état solide [11] ; elles durcissent après un cycle de chauffage appelé « cycle de

polymérisation » ou « cycle de réticulation ». Les résines thermodurcissables principalement utilisées dans la fabrication des matériaux composites sont :

- **Résine polyester** : présente un bon accrochage sur les fibres, un prix bas, mais un retrait important et une tenue réduite à la chaleur humide.
- **Résine phénolique** : ayant de moins bon propriétés mécaniques que les résines époxydes, elle n'est utilisée que lorsqu'il y a des exigences vis-à-vis de tenu au feu.
- **Résine polyamide** : d'un emploi relativement difficile et cher, elle a l'avantage de garder des bonnes caractéristiques sur une large plage de température (de -100 à +260°C).
- **Résine époxyde**

Les résines les plus utilisées après les résines polyesters insaturées sont les résines époxydes. Elles ne représentent cependant que 5 % du marché composite, à cause de leur prix élevé (de l'ordre de cinq fois plus que celui des résines polyesters).

Du fait de leurs bonnes caractéristiques mécaniques, les résines époxydes, généralement utilisées sans charges, sont les matrices des composites à hautes performances (constructions aéronautiques, espace, missiles, etc.). Les caractéristiques mécaniques générales des résines époxydes sont les suivantes :

- Masse volumique 1 100 à 1 500 kg/m³
- Module d'élasticité en traction 3 à 5 GPa
- Contrainte à la rupture en traction 60 à 80 MPa
- Contrainte à la rupture en flexion 100 à 150 MPa
- Allongement à la rupture 2 à 5 %
- Résistance au cisaillement 30 à 50 MPa
- Température de fléchissement sous charge 290 °C.

Tableau II.2 : comparaison entre les résines thermodurcissables.

	polyester	phénolique	époxyde	Polyamide
Caractéristiques mécanique	Moyennes	Faibles	Très bonnes	Excellentes
Tenue aux chocs	Très bonne	Très faibles	Bonne	Très bonne
Tenue aux fatigues	Faible	Faible	Moyenne	Bonne
Pouvoir adhésif	Moyenne	Moyenne	Très bonne	Très bonne
Température max d'utilisation	140°C	130°C	190°C	260°C
Tenue au feu	Mauvaise	Bonne	Moyenne	Très bonne
Retrait	Important	Faible	Très faible	Très faible
Durée de polymérisation	Courte	Courte	Longue	Moyenne

Mise en œuvre	Très facile	Difficile	Facile	Difficile
---------------	-------------	-----------	--------	-----------

II.2.1.2. Renfort

C'est le principal porteur constitutif dans le composite (forme, volume). Il confère aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté. Les renforts peuvent être d'origine minérale (verre, bore, céramique...) ou organique (carbone ou aramide). Les plus employées sont les fibres de verre. Les fibres de Carbone sont privilégiées [13].

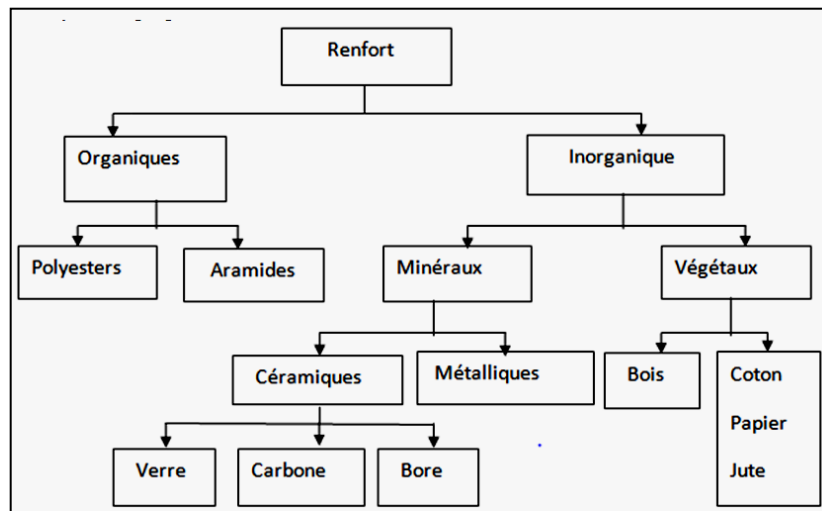


Figure II.3 : Diverses formes et origines de renforts.

II.2.1.2.1. Architecture des renforts

Il existe différentes géométries et textures de renforts :

➤ **Les unidirectionnels (UD)**

Dans une nappe UD, les fibres sont assemblées parallèlement les unes par rapport aux autres à l'aide d'une trame très légère. Les tissus se composent de fils de chaîne et de trames perpendiculaires entres eux [15].

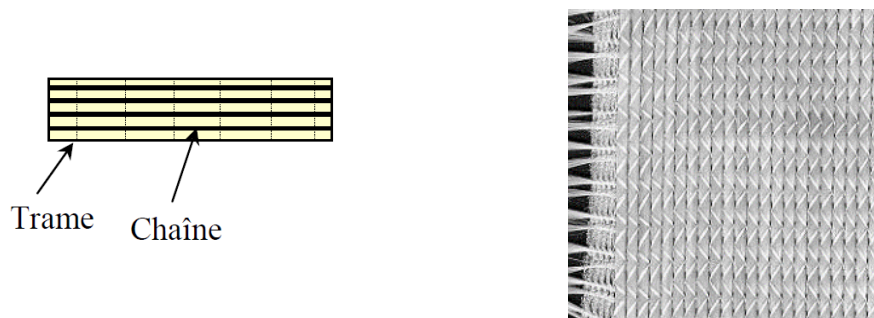
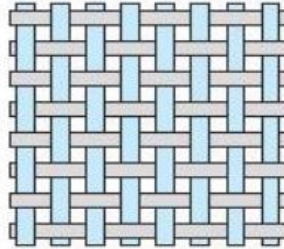
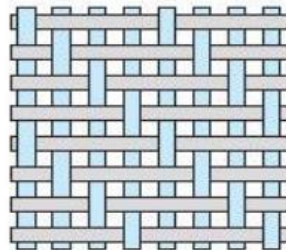


Figure II.4: Architecture UD

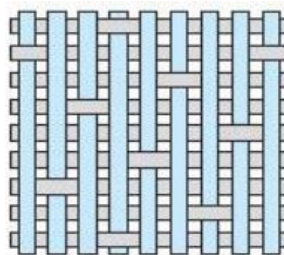
- **Toile ou taffetas** : Chaque fil de chaîne passe dessus puis dessous chaque fil de trame, et réciproquement. Le tissu présente une bonne planéité et une relative rigidité, mais est peu déformable pour la mise en œuvre. Les nombreux entrecroisements successifs génèrent un embuvage important et réduisent les propriétés mécaniques.



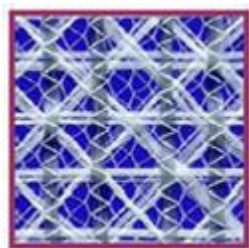
- **Serge** : Chaque fil de chaîne flotte au-dessus de plusieurs (n) fils de trame et chaque fil de trame flotte au-dessus de (m) fils de chaîne. Armure de plus grande souplesse que le taffetas ayant une bonne densité de fils. Ci-contre, un sergé 2/2



- **Satin** : Chaque fil de chaîne flotte au-dessus de plusieurs (n-1) fils de trame et réciproquement. Ces tissus ont des aspects différents de chaque côté. Ces tissus sont assez souples et adaptés à la mise en forme de pièces à surfaces complexes. Ce type de tissus présente une forte masse spécifique.



Comme un tissu est difficilement déformable sur une surface gauche, on réalise également pour des utilisations spécifiques des armures bi ou tridimensionnelles [18].



Tissu multiaxial



tissu 3D ou tresse

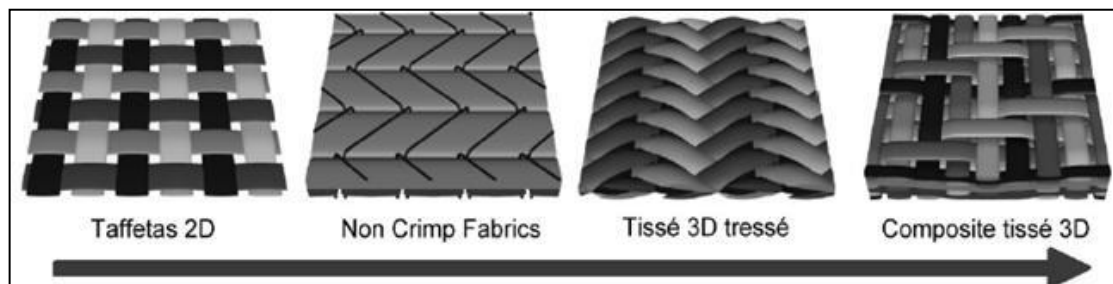
Il est également possible de réaliser des structures de renforts hybrides en tissant des fibres de natures différentes ou, en superposant des tissus ou nappes de renforts de fibres différentes.



Tissu hybride carbone –araïde

Matériaux tissés 2D/3D

Différentes sortes de composites tissés sont utilisées dans l'industrie (voir Figure II.5)



Complexité de la préforme

Figure II.5: Différentes armures utilisées pour les matériaux composites tissés [16]

II.3. Structure des matériaux composites

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

- Les monocouches ;
- Les stratifiées ;
- Les sandwiches.

II.3.1. Monocouches

Les monocouches sont les éléments de base des structures composites. Des fibres unidirectionnelles placées dans le plan médian sont emprisonnées dans une matrice polymère. Ils sont caractérisés par le type de renfort utilisé : des fibres longues (unidirectionnelles ou non), courtes, sous forme de tissus, de rubans [17].

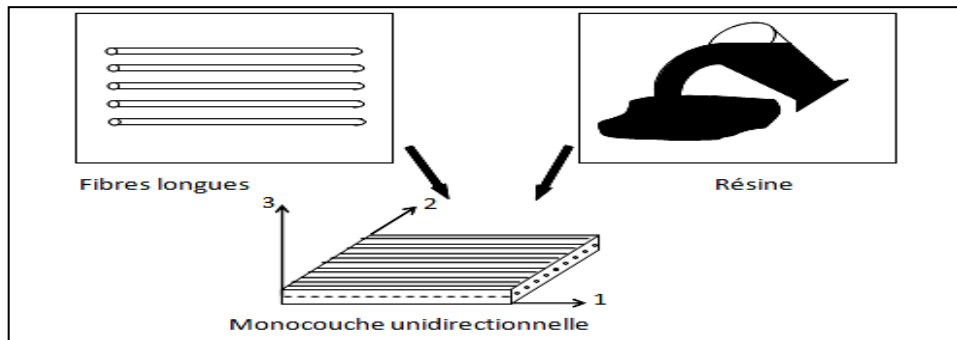


Figure II. 6 : Composite monocouche.

II.3.2. Stratifiés

On appelle stratifié un matériau composé d'un ensemble ordonné de couches d'orientation et d'épaisseur données, constituées de divers matériaux (figure II .7). Une couche d'un stratifié est souvent appelée une strate. Le type de stratifié est défini généralement par sa séquence d'empilement, information qui fournit de manière synthétique l'orientation des diverses couches d'un stratifié. L'avantage que présentent les composites stratifiés est de permettre de créer des matériaux aux propriétés mécaniques orientées de manière optimale afin de mieux répondre aux sollicitations de la structure [18].

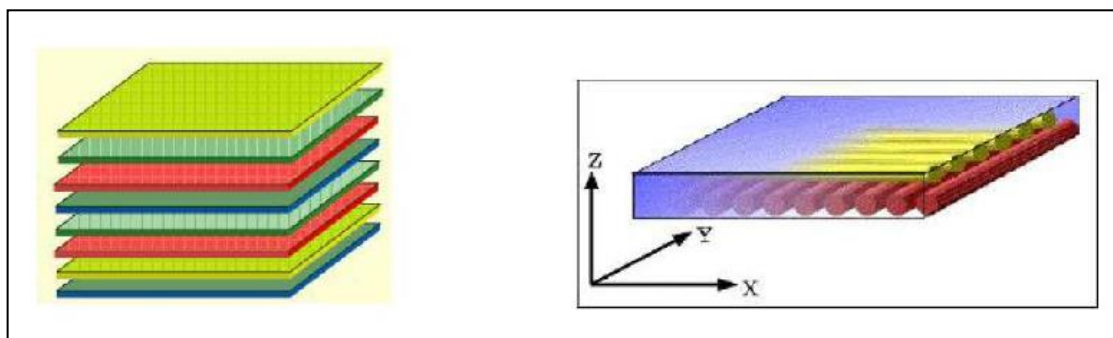


Figure II.7 : Plaque stratifiée.

II.3.3. 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 isolant en flexion et c'est un excellent thermique [14].

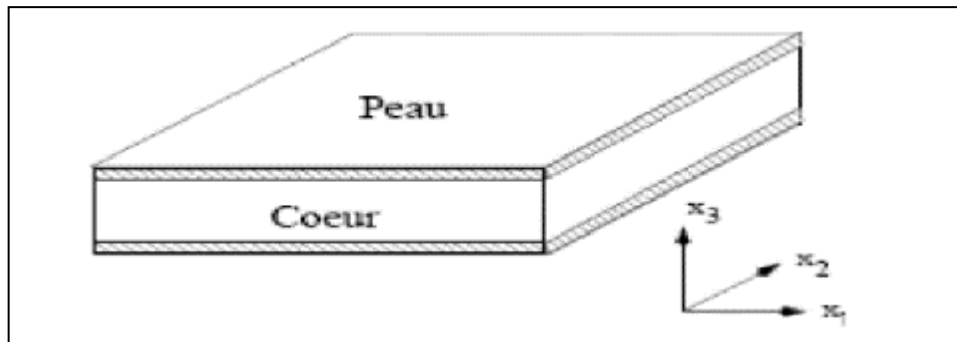


Figure II.8 : Composite sandwich.

II.4. Avantages et inconvénients des matériaux composites

II.4.1. Avantage des matériaux composites

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

- leur légèreté ;
- leur résistance à la corrosion et aussi à la fatigue ;
- leur insensibilité aux produits comme les graisses, les liquides hydrauliques, les peintures et les solvants ;
- leur possibilité de prendre plusieurs formes, d'intégrer des accessoires et permettre la réduction de bruit. [19]

II.4.2. Inconvénients des matériaux composites

Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion :

- les coûts des matières premières et des procédés de fabrication ;
- la gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte.

II.5. Biocomposites

On trouve une nouvelle classe de matériaux que l'on nomme "biocomposites". Il existe d'autres appellations proches comme "éco-composites" et "agrocomposites" 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 [20].

II.5.1. 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.

- **Matrices thermoplastiques**

Les matrices biosourcées, 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 viscose (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)[21] et le PHA (polyhydroxyalkanoates) qui sont tous deux des polyesters aliphatiques linéaires produits par des bactéries réalisant principalement une fermentation de sucres du maïs ou de betterave[22]. On trouve également la classe des PHB (Polyhydroxybutyrate) qui sont à la fois issus de la biomasse et biodégradables [23].

Il existe également des formes de polyamides PA 11 et PA 10.6 et 10.10 notamment pouvant être synthétisés tout ou en partie à partir d'huile de ricin [24] 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 (ether-b-amide) (de marque commerciale Pebax®) qui montre des résultats spectaculaires en termes de stabilité thermique [25] et de propriétés mécaniques [26].

- **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 cardanol synthétisée à partir de l'écorce de la noix de cajou [27]. 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 biosourcée. On peut alors parler dans ce cas de biocomposites ou de composites hybrides. La figure N°12 ci-dessous réalisée par l'Université de Kassel est une revue des polymères courants actuellement utilisables pour la réalisation de biocomposites hybrides ou 100% biosourcés. L'intérêt de cette représentation est également de préciser le caractère biodégradable ou non du polymère. La partie de gauche est un rappel des polymères issus de la chimie du pétrole et utilisables en tant que matrice pour faire des biocomposites hybrides, c'est-à-dire éventuellement en mélange avec une autre matrice qui soit biosourcée et des fibres ou particules de renfort issues de la biomasse. Au centre, on retrouve les résines en mélanges qui vont former des matrices hybrides. Enfin, à gauche sont représentées les matrices biosourcées biodégradables et non biodégradables. On remarque que l'on ne trouve pas de résine thermodurcissable dans cette catégorie. En parallèle, certaines formulations de colles à base de tannins issues de la filière bois offrent des caractéristiques prometteuses tout en restant très majoritairement naturelles. Ces colles développées ardemment par les équipes du Professeur A.PIZZI30 [28] sont maintenant utilisées pour la réalisation des panneaux de particules bois (type OSB), agglomérés et lamellés collés. De plus ces résines ne dégagent que très peu, voir pas de COV de type formaldéhydes et répondent donc avec succès aux exigences des nouvelles normes les plus strictes en matière de santé et de protection de l'environnement [29]. L'utilisation de ces colles composées de tannins en tant que résines (ou matrice) va être l'objet de cette thèse pour le développement de nouveaux matériaux composites.

II.5.2.1. Principales catégories des renforts

Il existe un grand nombre des renforts sous forme de fibres que l'on peut diviser en quatre grandes catégories [30] :

- **Les fibres naturelles:** il s'agit essentiellement de fibres végétales (lin, chanvre, sisal, jute, etc.) ou animales (poiles et la soie de sécrétion) .
- **Les fibres artificielles:** elles sont obtenues après dissolution de matières naturelles et filage de la solution par un procédé d'extrusion. Les fibres les plus utilisées sont : **les fibres de viscose** haute ténacité ; **les fibres d'alginate** et **les fibres de chitosane**.
- **Les fibres synthétiques :** ces fibres sont obtenues par filage d'un polymère synthétique et mise en œuvre à partir d'un procédé d'extrusion/filage par voie fondu ou solvant. Les principales variétés sont : polyamides, polyesters polyoléfines, chlorofibres, fibres de PVA et les thermoplastiques hautes performances.
- **Les fibres de spécialité :** cette catégorie regroupe les fibres les plus utilisées dans l'industrie :
 - ✓ **Fibres organiques à haute performance**
 - (a) **Mécanique** : para-aramides (Kevlar, Twaron), para-polyéthylène haute ténacité.
 - (b) **Thermique** :méta-aramide (Nomex), polyamide-imide (Kermel), copolyimide.
 - (c) **Mécanique et thermique** : Zylon, M5.
 - ✓ **Fibres inorganiques**
 - Fibres de verre.
 - Fibres de basalte (issues des roches volcaniques).
 - Fibres céramiques haute température.
 - Fibres de carbone.
 - Fibres métalliques.

II.5.2.2. Présentation commerciales des renforts fibreux

✓ **Fibres discontinues**

Des fibres courtes ou particules (charges sous forme de microbilles, de fibres broyées, d'écailles ou de poudres), améliorent le comportement mécanique du matériau composé de la matrice seule, mais celle-ci reste l'élément de base et on obtient un polymère renforcé.

✓ **Fibres continues**

Celles-ci jouent un rôle principal dans le comportement mécanique du composite, la fonction de la matrice étant, en particulier, d'empêcher les déplacements relatifs des fibres

continues. C'est ce type de composites qui est utilisé dans les applications structurelles fortement sollicitées [31].

Les renforts continus se trouvent sous plusieurs formes commerciales :

✚ Nappes unidirectionnelles

Elles sont constituées de fibres parallèles entre elles orientées dans une seule direction. La cohésion transversale est assurée :

- Pour les préimprégné, par la résine.
- Pour les nappes sèches :
 - Soit par un ruban adhésif déposé suivant un pas déterminé
 - Soit par un léger tissage, on obtient un tissu unidirectionnel dans lequel

La masse de fibres dans le sens chaîne présente plus de 70% de la masse totale.

✚ Tissus

Les fibres (monofilaments) sont en général rassemblées en mèche (ou fil), éventuellement réunies par torsion. Le renfort tissé est constitué par l'entrecroisement de fils de chaîne (suivant la direction d'enroulement sur son support) et des fils de trame (déposés perpendiculairement). Un tissu est équilibré si le poids de chaîne est égal au poids de trame.

✚ Feutres ou mats

Nous appelons feutre ou mat un tapis de fibres, coupées ou non, aléatoirement orientées dans un plan. les produits tels quels ou sous forme préimprégné.

Dans le cas de produits tel quel ; les fibres doivent être liées entre elles : soit chimiquement par le dépôt à faible taux de colles, soit mécaniquement par aiguilletage pour conserver leur comportement en feuilles lors de leur mise en œuvre.

Chapitre III:

Procédés de

fabrication des

biocomposites

III.1. Introduction

Un des objectifs, on va présenter le procédé de fabrication de ce type de matériaux et leurs structures. Les matériaux composites disposent d'éventualités importantes par rapport aux matériaux traditionnels. Ils possèdent de nombreux avantages fonctionnels: légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite et liberté de forme. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique, et pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. [32]

Les fibres végétales peuvent être associées à des matrices de différentes natures. L'utilisation de fibres végétales dans une matrice thermoplastique ou thermodurcissable est une technique déjà utilisée et industrialisée notamment dans l'automobile (panneaux intérieurs, garnitures de toit, planchers de camions etc.), la construction (profilés de portes et de fenêtres, clôtures, bardages etc.) ou encore dans l'équipement domestique (meubles de jardin par exemple). Des études sont également en cours pour des applications dans le domaine de la construction aéronautique [24]. Pour optimiser la technique d'élaboration des biocomposites, une campagne d'essais sur des biocomposites PP/Jute est menée suivant des paramètres bien étudiés. Pour cela, nous avons suivi les étapes suivantes :

- analyse physico-chimique de la fibre de jute;
- découpage des thermoplastique PP et des plis de jute;
- compression des plis de Jute;
- proposition des paramètres d'élaboration des biocomposites;
- élaboration des biocomposites;
- caractérisation mécanique du bio-composite. [45]

III.2. Procédés de fabrication

Les techniques de fabrication jouent un rôle considérable dans les composites car chacune des opérations influe de manière irréversible sur le produit finale. De nombreuses méthodes de fabrication ont été développées pour répondre aux besoins, et leurs choix dépendent surtout des caractéristiques mécaniques dérivées et de la géométrie du produit. On peut citer :

III.2.1. Technologies dites en moule ouvert

III.2.1.1. Moulage au contact

Le principe est de procéder manuellement à la réalisation des pièces à partir des résines thermodurcissables, à température ambiante et sans pression.

Les renforts sont déposés sur le moule et imprégnés de résine liquide, accélérée et catalysée. Après durcissement de la résine, la pièce est démoulée et détournée.

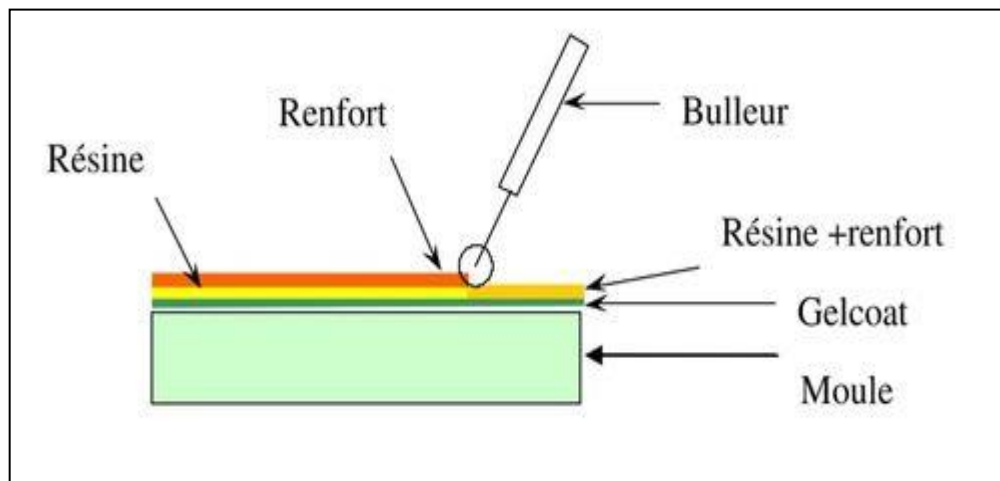


Figure III.1: principe de moulage au contact [33]

On utilise cette technologie de moulage dans le cas de fabrication des petites séries des pièces: de 1 à 1000 pièces/an, Pièces de très grandes dimensions et pour des revêtements sur supports divers.

Ce type de moulage représente des avantages tel que :

1. très larges possibilités de forme;
2. pas de limite dimensionnelle;
3. une surface lisse gelcoatée (aspect, tenue à la corrosion);
4. propriétés mécaniques moyennes à bonnes;
5. investissements spécifiques très faibles;
6. moule simples, peu onéreux, rapide à réaliser en interne.

Mais aussi il se limite à :

1. une seule face lisse;
2. nécessité de finition (détourage, perçage, etc.);
3. qualité tribulaire de la main d'œuvre;
4. faible cadence de production par moule;
5. espace de travail important;
6. conditions de travail médiocres.

III.2.1.2. Moulage par projection simultané

Les matières premières sont mises en œuvre à l'aide d'une machine dite "de projection" comprenant :

- un dispositif de coupe - projection du renfort (roving).
- un ou deux pistolets projetant simultanément la résine.

Les fils coupés et la résine sont projetés sur la surface du moule puis compactés et éboulés à l'aide de rouleaux et d'ébulleurs. La résine pré accélérée est catalysée en continu lors de sa projection.

Parmi les avantages associés à ce type de moulage on retrouve :

1. très larges possibilités de forme et dimensions;
2. travail simplifié, suppression de la mise en forme obtenue directement par la projection;
3. investissements très modérés;
4. moule simples, peu onéreux, rapides à réaliser en interne .

En plus des limites rencontrées par le moulage au contact, celui-ci se limite à des Propriétés mécaniques moyennes.

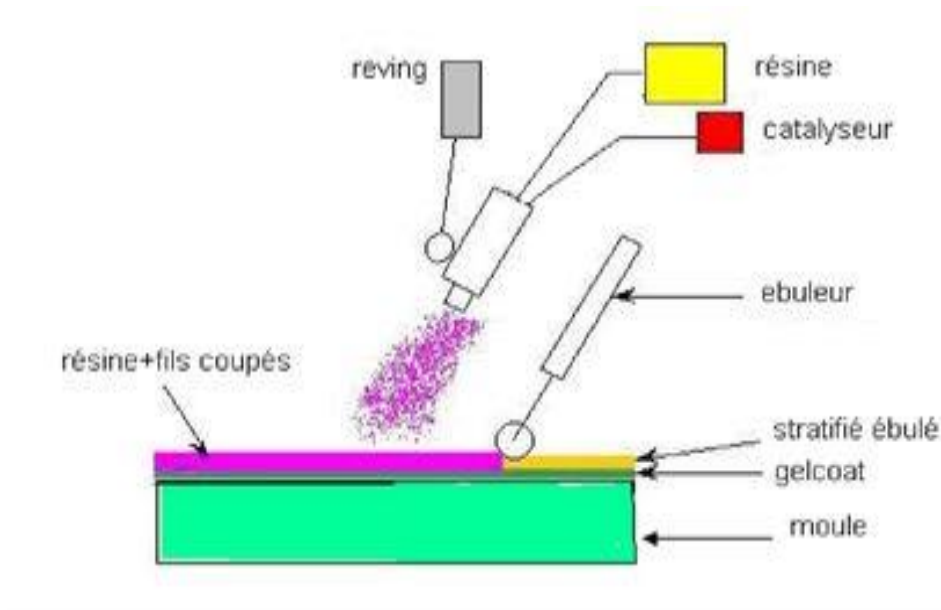


Figure III.2: principe de moulage par projection simultanée [33]

III.2.2. Technologies dites en moule fermé

III.2.2.1. Moulage sous vide

Le moulage sous vide s'effectue en utilisant un moule ouvert sur lequel on dispose les couches de renfort imprégné. Une fois que le renfort (mat, tissu, préforme) est placé à l'intérieur du moule et la résine catalysée est versée sur ce dernier, une feuille de plastique souple vient couvrir le tout hermétiquement (pose d'un joint d'étanchéité sur le périmètre de la pièce). On fait le vide sous la feuille de plastique des bulles d'air, fluage de l'excédent de résine qui est absorbé par un tissu de pompage. L'ensemble est ensuite soumis à polymérisation en étuve ou en autoclave. La résine peut également être injectée par l'aspiration consécutive au vide. On utilise ce type de moulage dans le cas d'une production en petites séries de pièces nécessitant deux faces lisses.

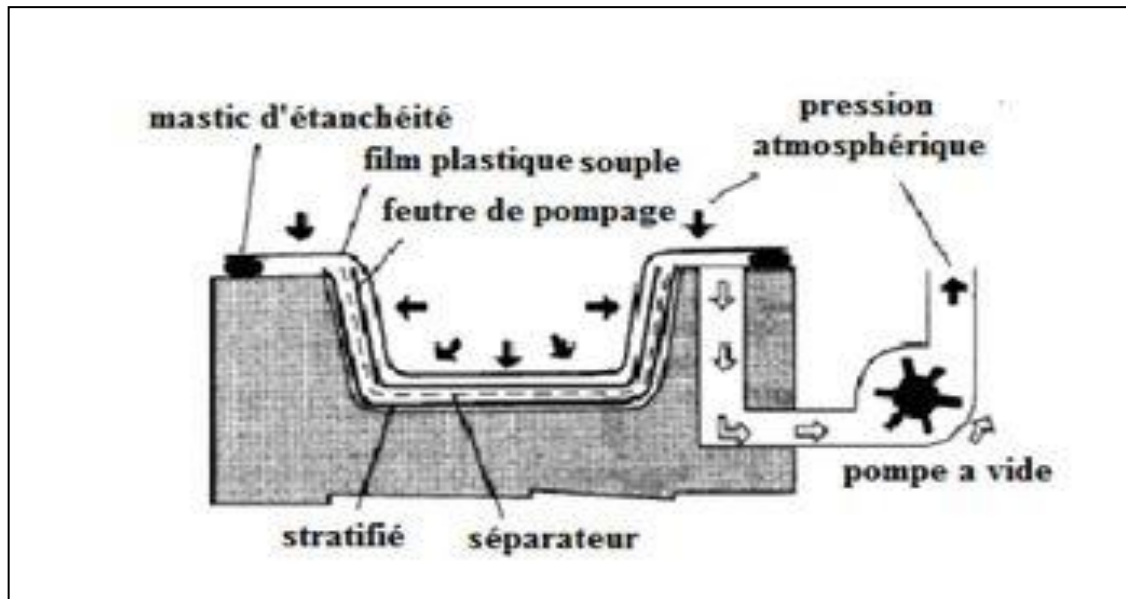


Figure III.3: Moulage sous vide [33]

III.2.2.2. Moulage par injection basse pression de résine (RTM)

Le moulage par injection de résine liquide RTM (Résine Transfert Molding) s'effectue entre moule et contre-moule rigides. Le renfort (mats, préforme, éventuellement tissus) est mis en place dans le moule, une fois celui-ci solidement fermé, la résine, accélérée et catalysée, est injectée sous faible pression (1.5 à 4 bars) à travers le renfort jusqu'au remplissage complet de l'empreinte. La pression de moulage est faible. Le procédé convient pour des cadences jusqu'à 30 pièces par jour.

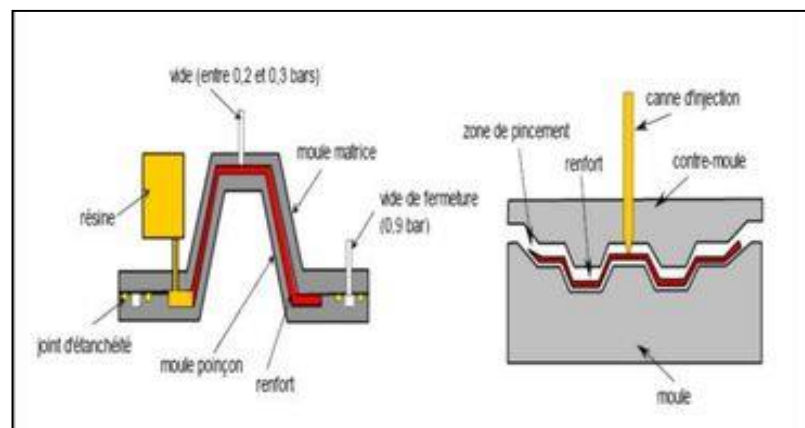


Figure III.4: principe de moulage par injection de résine [33]

III.2.2.3. Moulage à froid:

C'est un moulage à l'aide d'une presse à compression entre moule et contre moule rigides, initialement sans apport thermique extérieur. Le renfort (mat) est posé sur la partie inférieure du moule, la résine dotée d'un système catalytique très réactif, est tout de suite versée en vrac. La fermeture du moule sous pression (2 à 4 bars) entraîne la répartition de la résine dans l'empreinte et l'imprégnation du renfort. Le durcissement de la résine est accéléré progressivement par l'élévation de température du moule, car la réaction exothermique. Ce qui permet un démoulage rapide.

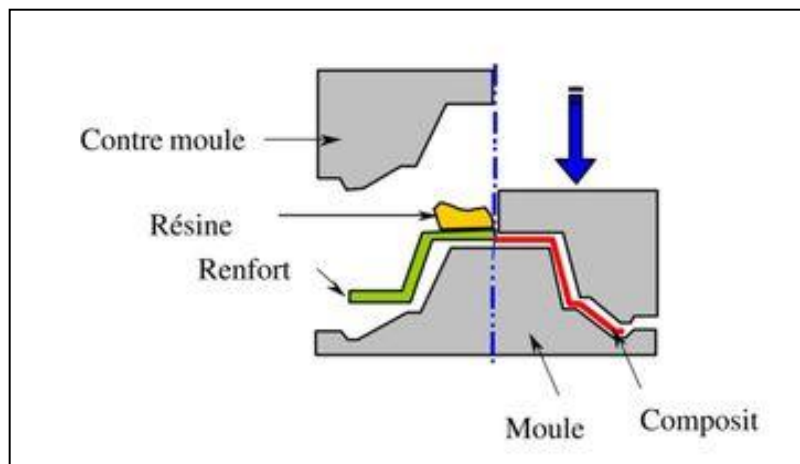


Figure III.5: principe de moulage à la presse à froid [33]

III.2.2.4. Moulage par injection de composé BMC

Le composé préparé dans un malaxeur, est une masse à mouler constituée de résine, de charges et d'adjuvants divers, renforcée par des fils de verre coupés. Le moulage se fait à chaud (130 - 150 °C) par injection (principalement) entre moule et contre moule en acier usiné. La pression (50 à 100 bars) de fermeture du moule entraîne le fluage de la matière préalablement dosée et le remplissage de l'empreinte. Le temps de durcissement très court permet un démoulage rapide. On utilise ce type de moulage pour une production en grandes séries, et pour des pièces de taille petite et moyenne, plus ou moins épaisses.

III.2.2.5. Moulage par compression de mat préimprégné SMC

Le mat préimprégné est une nappe de fils coupés ou continus, imprégnée par un mélange de résine polyester, de charges et d'adjuvants spécifiques divers. Découpé en flans de masse et dimensions déterminées, le mat pré imprégné est moulé à chaud (140 à 160 °C) par compression entre un moule et un contre moule en acier usiné.

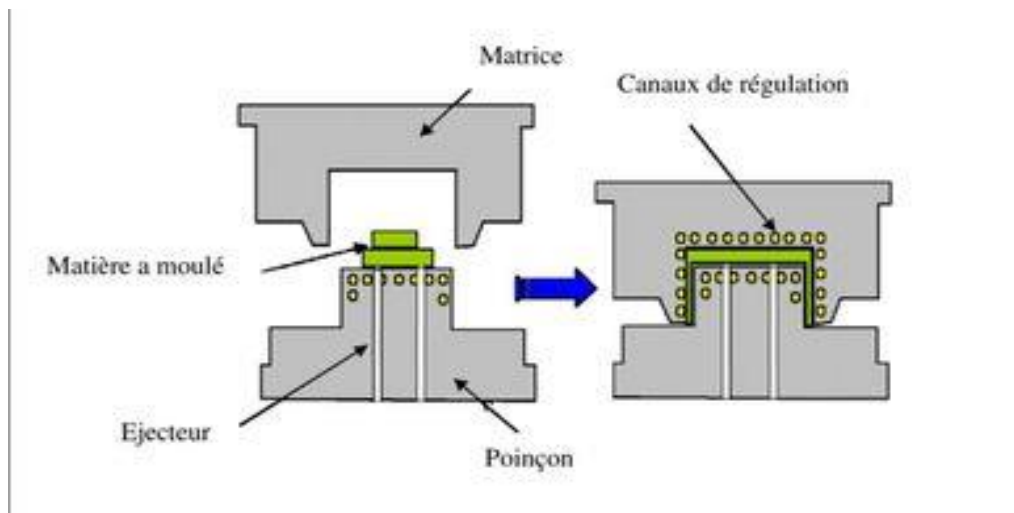


Figure III.6 : principe de moulage par compression [33]

III.2.2.6. Moulage par enroulement filamentaire

Suivant le schéma ci-après, il peut être intégré dans une chaîne de fabrication en continu, et ainsi autoriser l'obtention de tubes de grande longueur. Application aux enveloppes de fusées, de torpilles, de conteneurs etc. Pour des pièces de révolution à méridienne quelconque, l'enroulement est réalisé sur un mandrin de forme démontable, puis polymérisé en étuve ou en autoclave. Ce procédé est utilisé pour la fabrication de pièces devant résister aux pressions internes, (réservoirs, corps de propulseur etc.)

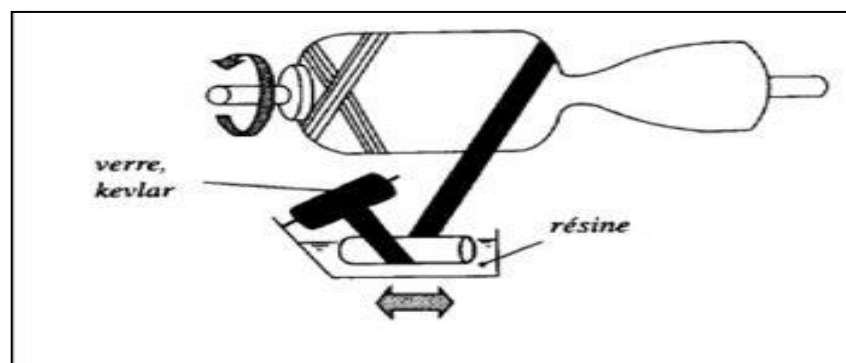


Figure III.7: Enroulement filamentaire [33]

III.3. Propriétés d'un matériau composite

III.3.1. Propriétés mécaniques d'un matériau composite

Les matériaux composites sont généralement constitués de deux phases distinctes : des renforts qui ont une haute rigidité et une matrice qui a des propriétés mécaniques beaucoup plus faibles (figure III.8). Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons étudié que les composites

fibres longues/matrice polymère. Dans ce cas, les renforts les plus répandus sont les fibres de verre, de carbone ou de Kevlar. Le diamètre des fibres est de l'ordre de $10\mu\text{m}$. La matrice est constituée d'un matériau polymère, par exemple : des résines époxydes ou polyesters. Une couche de matériau composite est appelée : pli, les plis sont les constituants élémentaires d'un stratifié. Dans un pli, les fibres sont toutes orientées selon la direction 1, garantissant ainsi d'excellentes propriétés mécaniques dans cette direction. Le repère (1,2,z) correspondant aux axes d'orthotropie du pli est appelée : repère local .

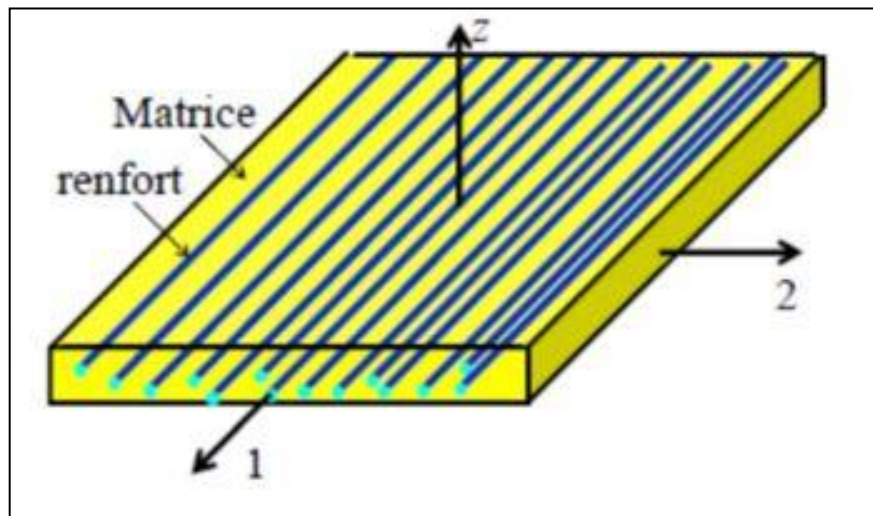


Figure III.8 : Représentation schématique d'un pli

a. Traction

Étant donné le comportement fragile des résines composites, c'est un test de traction indirecte qui est réalisé, encore appelé test de compression diamétrale. Ce test renseigne sur la résistance du matériau aux forces latérales. Les composites ont une résistance à la traction supérieure à l'amalgame ($\approx 48 \text{ MPa}$) à l'exception des composites microchargés ($\approx 40 \text{ MPa}$) et des composites fluides ($\approx 35 \text{ MPa}$). La résistance à la traction des composites microchargés (53.4 MPa) et surtout des hybrides ($\approx 52 \text{ à } 72 \text{ MPa}$) est plus élevée que celle des microchargés. Hybrides (viscosité moyenne ou compactable) \geq Micro chargés $>$ Amalgame $>$ Microchargés, composites fluides.

b. Compression

L'effort de compression est parallèle au plan de stratification. L'essai consiste à appliquer, à vitesse constante un effort de compression sur un barreau parallélépipédique disposé verticalement. Cet essai détermine la contrainte à la rupture en compression qui est définie par la formule : [35]

$$\sigma = Fr / (b * h)$$

Avec : Fr : charge à la rupture

b : Longueur de l'éprouvette

h : épaisseur de l'éprouvette

c. Flexion

La résistance à la flexion est évaluée selon la norme ISO-4049 et revêt une importance « clinique ». Ce test permet de simuler certaines contraintes occlusales exercées sur les restaurations dans la cavité buccale. Dans les régions postérieures, les composites doivent être les plus résistants possibles pour supporter les forces masticatoires. Dans ces zones, il est indispensable d'utiliser un matériau ayant une résistance à la flexion élevée. Elle varie fortement entre les différentes familles de composites et au sein d'une même famille. D'une façon générale, les hybrides (médium ou compactables) ont une résistance à la flexion similaire et supérieure aux composites des autres familles. Néanmoins, certains microchargés ou fluides peuvent avoir une résistance à la flexion équivalente ou supérieure aux hybrides, médium ou compactables. Hybrides (viscosité moyenne ou compactable) > autres composites. [34]

III.3.2. Propriétés thermo physiques

La chaleur est une représentation thermodynamique du transport d'énergie via une différence de température entre deux substances. Elle peut être transportée par conduction, convection ou par rayonnement [36]. Dans ce travail seulement le transfert par conduction est pris en compte.

Les propriétés thermo physiques d'un matériau caractérisent son comportement et sa réaction face à un gradient de température. Les mesures de flux de chaleur, de densités de flux et de propriétés thermo physiques telles que la conductivité ou la diffusivité thermique sont essentielles dans l'étude des procédés thermiques. Elles permettent de prévoir la manière avec laquelle le matériau va réagir face à un environnement donné. [37]

✚ Conductivité thermique

En physique la conductivité thermique est la grandeur introduite pour mesurer la capacité d'une substance à conduire la chaleur. Elle intervient dans la formulation de la loi de Fourier

pour la conduction de la chaleur [38]. Pour un corps de section A, l'énergie transférée par unité de temps entre deux faces est donnée par :

$$Q = KA \cdot \overrightarrow{gradT}$$

Où Q est le flux de chaleur (W), A est la surface d'échange (m²), \overrightarrow{gradT} est le gradient de température, et K représente la conductivité thermique (W/m.k). L'importance de la conductivité thermique des polymères et des composites à matrices polymères a augmenté ces dernières années. Il est également important de savoir la conductivité thermique des inclusions afin d'analyser le procédé de transfert de chaleur pendant la modélisation [39].

✚ Diffusivité thermique

Dans l'analyse du transfert de chaleur, le rapport de la conductivité thermique à la capacité de chaleur est une propriété importante nommée la diffusivité thermique [40]. Elle caractérise la capacité qu'a le matériau à diffuser la chaleur. Ce paramètre intervient directement dans l'équation de transfert de la chaleur, il dépend de trois autres paramètres (la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la masse volumique). On le définit par la formule suivante:

$$a = k / (Cp * \rho)$$

✚ Chaleur spécifique

La chaleur spécifique est définie comme étant la quantité d'énergie requise pour augmenter la température d'une unité de masse de 1°C [41]. Elle caractérise l'aptitude du matériau à emmagasiner de la chaleur

$$Cp = \Delta Q / (m * \Delta T)$$

III.4.3.3. Propriétés optique

La réduction du nombre de teintes disponibles dans un système et l'apparition d'une nouvelle terminologie caractérise l'évolution colorimétrique des nouvelles résines composites. En effet, depuis quelques années, certains fabricants avaient multiplié le nombre de teintes afin de réaliser des restaurations d'un niveau esthétique élevé. Cependant, cette approche se heurte aux limites de la perception visuelle et à la discrimination précise de la totalité des teintes par les praticiens (ΔE doit être > 3.3). La dentine et l'émail ont des propriétés optiques différentes : la dentine est caractérisée par une opacité élevée, une fluorescence marquée et une variabilité importante de sa saturation liée à l'âge du patient ; à l'inverse l'émail est translucide, opalescent et très faiblement saturé. Les différences d'opacité sont obtenues grâce aux différences d'indice de réfraction entre les charges minérales et la matrice ; les différents

niveaux de saturation sont obtenus grâce à des concentrations variables en oxydes métalliques.

Les éléments lourds contenus dans les charges (numéro atomique élevé) permettent la visualisation radiographique. [42]

Absorption d'eau

Les matrices des matériaux composites sont très sensibles au vieillissement atmosphérique et surtout à l'humidité. Des essais de vieillissement naturel exposent directement les éprouvettes ou la structure aux agents atmosphériques (intempéries) pendant une durée et sous un climat donnés. L'eau diffuse dans le matériau dans l'interface crée des microvides, ce qui entraîne une faible cohésion fibre matrice et diminuant ainsi les caractéristiques mécaniques du matériau. Une autre altération du matériau par l'eau est à signaler : l'abaissement de la température de transition vitreuse du polymère. [43]

III.4 Intérêt des composites

Les matériaux composites, en fonction de leurs constituants, présentent un grand nombre d'intérêts.

D'un point de vue mécanique, ils offrent d'excellentes propriétés en traction, flexion, compression, cisaillement plan et transverse ainsi qu'une excellente absorption aux chocs. Leur résistance mécanique combinée à leur faible densité en font un élément incontournable des conceptions actuelles qu'elles soient structurelles ou non.

D'un point de vue physico-chimique, ils s'adaptent parfaitement à différents milieux ambiants et peuvent être très performants en termes de résistance aux produits chimiques, au feu, ou à la corrosion.

Néanmoins, leur plus grand intérêt réside dans la possibilité de pouvoir intégrer plusieurs fonctions en une seule opération réduisant de fait et de façon conséquente, le nombre de pièces d'un ensemble mécanique ou d'une conception et par là même son coût de revient.

Bien que leur fabrication nécessite des investissements parfois lourds en termes d'outillages de moulage, ils constituent un compromis technico-économique intéressant lorsqu'ils sont fabriqués en série. [44].

III.5. Matériaux biocomposites**III.5.1. Fibres végétales**

Les fibres végétales sont des structures biologiques fibrillaires composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. En proportion relativement faible d'extractibles non azoté, de matière protéique brute, de lipide et de matières minérales. Les proportions de ces constituants dépendent énormément de l'espèce, de l'âge et des organes de la plante [46,47].

III.5.1.1. Classification des fibres végétales

Il existe plusieurs critères de différenciation des fibres :

- ✚ Suivant l'organe de la plante dont elles sont issues, les fibres végétales peuvent être classées en fibres de tiges (Kénafe, jute, lin, ramie), et de feuilles (Sisal, abace, paille de graminée). [46]
- ✚ Suivant leur teneur en holocellulose (cellulose et hémicellulose) et en lignine, on peut distinguer les fibres ligneuses (dures et rigide provenant de matériels ligneux tels que le bois d'œuvre, les résidus de l'industrie du bois et les fibres non ligneuses (douces, souples, issues de végétaux non ligneux souvent annuels relativement moins riches en lignine tels que le kénafe, le chanvre, le sisal, le jute et le lin) [47].
- ✚ Suivant leur longueur, les fibres végétales peuvent être groupées en deux catégories : fibres longues, dites libérienne, provenant des tiges et d'écorce de tiges de plantes annuelles. Elles sont douces, tandis que les fibres longues issues de feuilles ou de troncs d'arbre sont plus dures et plus rigides à cause de leur richesse en lignine ; et fibres courtes ou étoupes qui sont associées aux fibres longues. [46]

III.5.1.2. Morphologie de la fibre végétale

Sur le plan morphologique, la fibre végétale présente une variabilité très importante en fonction de son origine. En effet, les dimensions des fibres végétales dépendent de l'état de maturité et aussi des conditions environnementales de croissance de la plante. La variabilité du diamètre peut être très importante le long de la même fibre végétale (Tab.III.1) [47]. La fibre végétale se caractérise aussi par la variabilité de l'épaisseur de sa paroi cellulaire qui découle de celle de la porosité des fibrilles [48].

Tableau. III.1 : Propriétés morphologiques de quelques fibres végétales

Fibres	Longueur de la fibre (mm)	Diamètre de la fibre (μm)	Angle micro fibre ($^{\circ}$)
Cotton	35	10-45	-
Lin	4-77	5-76	10
Chanvre	5-55	10-51	6.2
Kénaif	2.5-4.5	14-33	-
Jute	2.5	5-25	8
Sisal	900	8-50	20
Ramie	900-1200	20-80	7.5
Noix De Coco	03-1	12-24	45

La morphologie des fibres végétales peut constituer une donnée importante pour bien appréhender les transferts de contrainte aux interfaces fibre-matrice.

III.5.1.3. Structure et composition des fibres naturelles d'origine végétale

Les propriétés mécaniques des fibres naturelles sont déterminées par leur :

- **Composition chimique** : pourcentage de cellulose (micro-fibrille = renfort).
- **Structure physique** : angle micro-fibrillaire.

La diminution de l'angle entraîne une augmentation de la rigidité et la résistance.

a) Structure de la fibre végétale

La fibre végétale est considérée comme un matériau multicouche du fait des parois cylindriques concentriques qui la composent. Au centre de la fibre élémentaire, on distingue le lumen qui contenait, jusqu'à maturité de la fibre, le noyau cellulaire et le cytoplasme. La taille du lumen permet de déterminer la qualité et le degré de maturité de la fibre [49]. La paroi végétale, qui est l'enveloppe de la cellule végétale, est composée essentiellement de composés glucidiques. Elle comporte 2 parties présentées sur la figure .III.9:

- ✓ La paroi primaire
- ✓ La paroi secondaire, elle-même composée de 3 couches : S1, S2 et S3

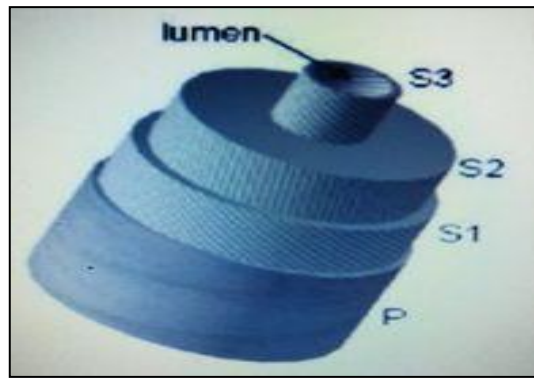


Figure : III.9 : Schéma des parois d'une fibre de lin [50].

La paroi primaire est la paroi la plus externe dont l'épaisseur est comprise entre 0,1 et 0,5 μm (Fig .III.9) [50]. Cette paroi est poreuse et élastique [51]. Elle est constituée principalement de pectines et de micro-fibrilles de cellulose orientées aléatoirement [52,53]. La paroi secondaire ou paroi interne possède une épaisseur d'environ 10 μm , constituant la plus grande partie du volume de la fibre. Cette paroi se divise en 3 couches : S1, S2 et S3. Ces trois sous-couches se différencient par leur composition biochimique, leur épaisseur ainsi que par leur arrangement.

La paroi primaire ainsi que la paroi secondaire sont considérées comme des composites renforcés de fibrilles. Leurs principaux constituants sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine qui constitue la matrice du composite. Chacune des sous couches est constituée de lamelles concentriques, qui consistent en un enroulement de micro-fibrilles de cellulose parallèles entre elles dans une matrice de lignine, les hémicelluloses assurent l'interphase.

L'élément constitutif des parois est appelé micro-fibrille. Les micro-fibrilles sont disposées en forme de spirale, formant un angle β avec l'axe longitudinal de la fibre (Fig.III.9). Cet angle est appelé l'angle des micro-fibrilles (AMF), il est déterminé par diverses techniques dont la microscopie confocale polarisante et la diffraction des rayons X . Plus l'angle est petit, plus les micro-fibrilles de cellulose sont verticales. Ainsi, la couche S2, qui est la couche la plus riche en cellulose, a une disposition favorisant le soutien de la plante. Cette couche est donc très importante pour la résistance mécanique.

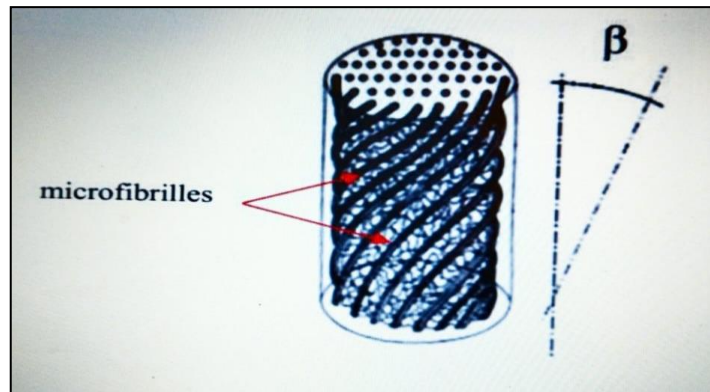


Figure : III.10 : Représentation des micro-fibrilles formant un angle.

La couche S1 est constituée d'un treillis de fibres dont l'angle varie de -80° à $+80^{\circ}$, elle représente 5 à 10 % de l'épaisseur totale de la paroi végétale (Fig.III.9).

La couche S2, qui est la plus épaisse, occupe environ 75 à 85% de l'épaisseur de la paroi végétale (Fig.III.9) et assure la rigidité mécanique globale de la fibre végétale. Les microfibrilles ont un angle compris entre 0° et 45° (Tab.III.9).

Les microfibrilles de la couche S3 font un angle égal à $+(40^{\circ} - 80^{\circ})$ avec l'axe de la fibre [54]. L'épaisseur de la couche varie entre 5 et 10% de l'épaisseur totale de la paroi cellulaire (Fig.III.9).

b) Composition chimique des fibres végétales

La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Comme nous l'avons vu précédemment les composées les plus majoritaires sont la cellulose, l'hémicellulose les pectines et les lignines. Ces différents constituants sont agencés de manière très complexe.

➤ Cellulose

La cellulose est le constituant principal de la masse végétale. Ce polymère linéaire de glucose présente est à l'état presque pur ($>90\%$) dans la fibre de coton. Il est aussi, avec de la lignine, l'un des constituants essentiels du bois (50%). [55]

➤ Hémicelluloses

On désigne par hémicellulose tout polysaccharide soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions acides.

Les hémicelluloses sont une classe de polymères très variés (de nombreux monomères et de nombreux branchements différents). Elles sont donc assez mal définies. Dans leurs états naturels, leur structure est fonction de l'espèce végétale. Elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300. [56]

➤ **Pectines**

Les pectines jouent un rôle capital dans l'architecture de la paroi végétale. Ces substances pectiques sont présentes avec des proportions variées dans la plupart des végétaux (environ 1% dans le bois). Elles jouent le rôle de ciment intercellulaire et contribuent à la cohésion des tissus végétaux [57].

➤ **Lignine**

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable et la plus abondante à la surface terrestre. La lignine originelle ou 'protolignine' constitue la plus importante fraction non saccharique des fibres végétales. C'est la matière 'incrustante' de la cellulose. La lignine est constituée de polymères phénoliques tridimensionnels, amorphes possédant trois unités différentes de type pénylopropane : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique. [58]

➤ **Extractibles**

Ce sont des molécules de faible masse molaire qui remplissent la lumière des cellules. Ils représentent 2 à 5 % de la masse sèche. La plupart de ces extractibles sont solubles dans l'eau ou des solvants organiques, d'où leur dénomination. La composition en extractibles varie en fonction de l'essence considérée et influe sur la couleur et l'odeur. Il s'agit de tanins, de pectines, de sucre et d'autres composés. [59]

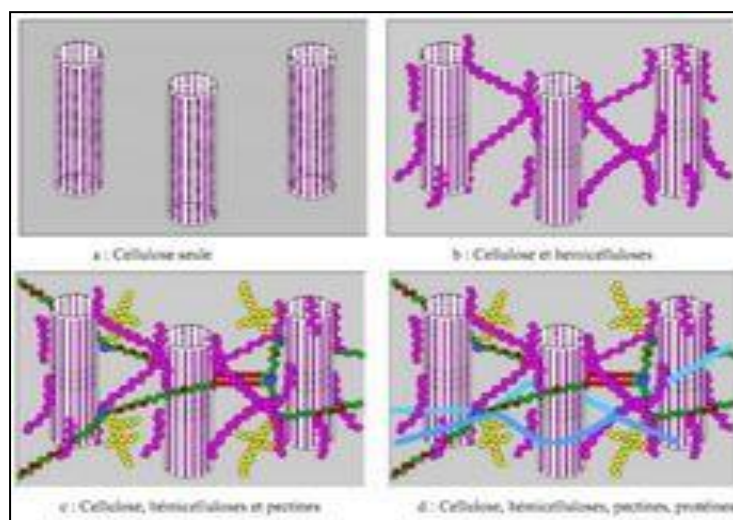


Figure : III.11. Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres végétales à l'échelle micrométrique.

Tableau .III.2: Composition chimique de quelques plantes à fibres

	Cellulose	Hémicellulose	Lignines	Pectines	Autres(cire, eau...)
Lin	64-85	5-20	0-5	2-20	9-12
Chanvre	58-85	10-23	3-6	1-17	11
Jute	61-75	11-15	8.15	0.2-1	11
Ramie	68.6-76.2	13-17	0.6	1.9-2	8.3
Sisal	66	12	9.9	0.8	11.3

III. 5.1.4. Avantages et inconvénients des fibres végétales

Tableau .III.3: Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales comme renforts des matériaux composites [60].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Faible coût. ✓ Biodégradabilité. ✓ Propriétés mécaniques spécifiques importantes (résistance et rigidité). ✓ Non abrasif pour les outillages. ✓ Neutre pour l'émission de CO₂. ✓ Peu d'énergie pour production. ✓ Pas de résidus après incinération. ✓ Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres. ✓ Ressource renouvelable. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Difficulté de leur extraction ✓ La nature hydrophobe ✓ L'incompatibilité avec les polymères ✓ Absorption d'eau ✓ Stabilité thermique limitée (200-250°C) ✓ Structure anisotropes ✓ Variation des propriétés en fonction de la zone de croissance et l'âge de la plante.

III.5.2. Préparation du bio-composite

III.5.2.1. Découpage

Le thermoplastique PP ainsi que le tissu de Jute sont découpés selon la dimension du moule (Fig. III.12).

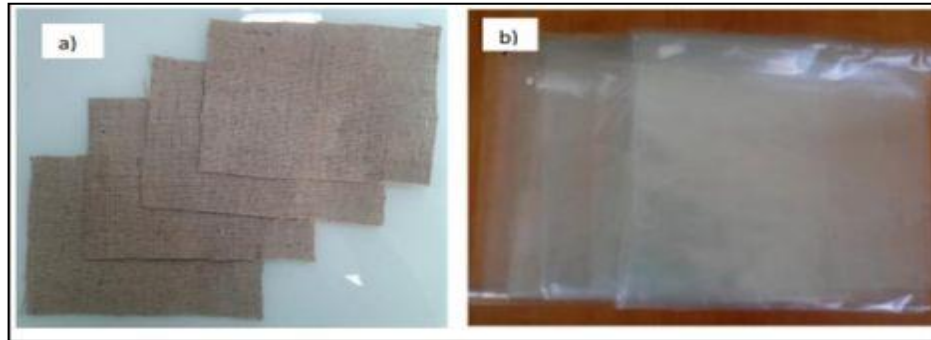


Figure : III.12. Matériaux utilisés : a) Jute, b) Plastique PP

La Figure. III.13 représente les séquences des plis PP/JUTE utilisée dans chaque plaque de bio-composite. Ces séquences sont déduites après une série de tests sur les biocomposites PP/Jute.

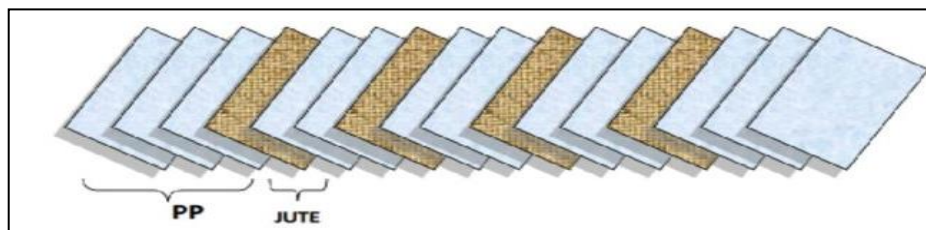


Figure : III.13. Les séquences PP/Jute utilisés lors de l'élaboration du biocomposites

III.5.2.2. Compression des tissus Jute

Avant élaboration les plis de Jute sont compressés par une presse à chaud, cette technique nous permet de :

- ✓ Favoriser l'élaboration des biocomposites ;
- ✓ Adaptation les plis dans le moule ;
- ✓ Réduire l'épaisseur des plis pour un bio-composite idéal .

Chaque plis de Jute compressés à 120°C du durant 10 mn avec pression 12 bar, la Figure. III.14 lustre cette technique.



Figure : III.14. Représenté la compression des tissus de Jute

III. 5.2.3. Elaboration des biocomposites

Dans ce travail les plaques biocomposites (supposés similaire) dans le moule, de la presse à chaud est exercé une force de pression sur le biocomposites une fois la température de 140°C est atteinte. La différence entre un bio-composite et un autre réside dans la classe de nos biocomposites, pour cela deux classes de biocomposites sont élaborés suivants :

Classe A : biocomposites à pression constante (température variable).

Classe B : biocomposites à température constante (pression variable).

III.5.2.4. Obtention des éprouvettes

Les tests sur biocomposites sont exercés sur des éprouvettes de traction selon ASTM D638-03 (Fig. III.15).

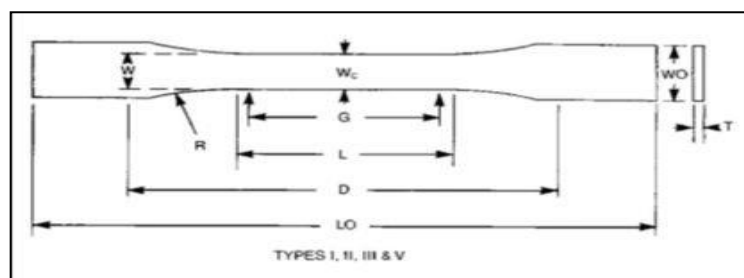


Figure : III.15 : Éprouvette de traction

Selon le cas, le type (I), est utilisé :

$W = 13 \text{ mm}$, $L = 57 \text{ mm}$, $W_0 = 19 \text{ mm}$, $LO = 165 \text{ mm}$, $G = 50 \text{ mm}$, $D = 115 \text{ mm}$

$R = 76 \text{ mm}$

Tableau.III.4 : les paramètres d'élaborations des bio-composite

Bio-composite Classe A							
N	Température (°C)	Pression (bar)	Désignation	Démarrage	Temps de maintien (mn)	Arrête (°C)	Intervalle (°C)
1	190	20	A1	90	40	184	±1
2	210	20	A2	90	40	203	±1
3	230	20	A3	90	40	224	±1
4	250	20	A4	90	40	235	±1

Bio-composite Classe B							
N	Température (°C)	Pression (bar)	Désignation	Démarrage	Temps de maintien (mn)	Arrête (°C)	Intervalle (°C)
1	200	10	B1	90	40	192	±1
2	200	20	B2	90	40	193	±1
3	200	30	B3	90	40	192	±1
4	200	40	B4	90	40	192	±1

Les éprouvettes sont obtenues par usinage en utilisant une machine à commande numérique cette technique nous a permis d'avoir :

- ✓ des éprouvettes identiques ;
- ✓ gain de temps ;
- ✓ absence de contraintes résiduelles.

a) Essais de traction sur biocomposites

Les essais de traction sont des expériences mécaniques exécutées dans le but de déterminer l'allongement, la contrainte à la rupture et le module d'Young des biocomposites. Ces tests ont été réalisés sur une machine d'essai de traction de type YL Universaltesting machine /20 kN).

b) Paramètres d'études

Les caractéristiques mécaniques déterminées de l'essai de traction sont :

- **Contrainte de rupture**

La contrainte de rupture est donnée par la relation (III.18) [62] :

$$\sigma = F/S$$

Avec : F : Force de traction (N)

S : Section rompue (mm²)

σ :

Contrainte de rupture (MPa)

- **Module de Young [61]**

Le module d'Young est le facteur de proportionnalité entre la contrainte σ et la déformation ε :

$$\varepsilon = \Delta L / L_0 ; E = \sigma / \varepsilon = (F * L_0) / (S * \Delta L)$$

Avec :

E : Module d'young (Mpa).

L₀: Distance entre mords (mm).

S₀: Surface ou section (mm²).

ε : La déformation de la longueur des éprouvettes.

ΔL : L'allongement des éprouvettes (mm).

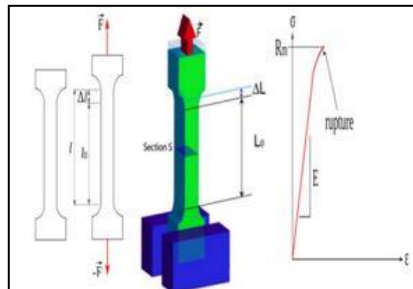


Figure : III.16 : Principe de l'essai de traction

III.5. 2.5. Intérêt des biocomposites

- Protection de l'environnement ;
- Améliorer les propriétés ;
- Réduire le cout.

III.5. 2.6. Domaines d'application

Les excellentes performances mécaniques des matériaux composites fibres résine en terme de caractéristiques spécifiques en font des matériaux attrayants pour l'utilisation dans les structures. En outre, l'intérêt de ces matériaux réside dans leur anisotropie aisément contrôlable par le concepteur qui peut ainsi ajuster la rigidité et la résistance en fonction des

sollicitations extérieures. Ainsi l'immense avantage des matériaux composites est de pouvoir être optimisé pour chaque application : on peut placer le renfort exactement où il est nécessaire. [63] Cette optimisation résulte en une grande performance de ces matériaux, qui sont souvent de loin les plus légers pour une résistance mécanique spécifiée. Cependant ils restent très chers à fabriquer! D'où leurs domaines d'application :

- Electricite et electronique ;
- Batiment et travaux publics ;
- Transports routiers, ferroviaires, maritimes, aeriens et spatiaux (notamment militaire) ;
- Sante (instrumentation medicale) ;
- Sports et loisirs (skis, raquette de tennis, planche a voile, surf, club de golf, aviron,...).

Ainsi, on note que les materiaux composites sont surtout utilises pour des applications ou une haute performance est recherchée et où le prix n'est pas le facteur primordial.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Conclusion générale:

Les polymères représentent une branche de la chimie à part entière car avec des molécules dont la chimie est proche (les dérivés vinyliques avec la double liaison C=C), on obtient des polymères avec des propriétés physico-chimiques très différentes. Les uns sont des thermoplastiques solubles ou non dans l'eau, les autres des thermodurs insolubles et infusibles. C'est la connaissance des mécanismes de « prise » et de la chimie des matériaux polymères, d'une façon simple et schématique, qui permet aux praticiens de discuter avec les fabricants et de choisir au mieux le matériau adapté à chaque cas tout en connaissant leurs limites et les précautions à prendre pour optimiser le résultat. Le développement de nouveaux matériaux est soumis aux besoins des utilisateurs

Les chercheurs sont le plus souvent amenés à optimiser les solutions déjà utilisées, mais dans certains cas, ils doivent complètement repenser le problème et envisager de " nouveaux matériaux.

Un matériau composite consiste à assembler deux ou plusieurs matériaux différents car ses performances sont meilleures que celles des composants pris séparément. Les matériaux composites sont classés en: monocouches, stratifiés et sandwichs. Les chercheurs sont le plus souvent amenés à optimiser les solutions déjà utilisées, mais dans certains cas, ils doivent complètement repenser le problème et envisager de " nouveaux matériaux.

D'un point de vue physico-chimique, ils s'adaptent parfaitement à différents milieux ambiants et peuvent être très performants en termes de résistance aux produits chimiques, au feu, ou à la corrosion. D'un point de vue mécanique, ils offrent d'excellentes propriétés en traction, flexion, compression, cisaillement plan et transverse ainsi qu'une excellente absorption aux chocs. Leur résistance mécanique combinée à leur faible densité en font un élément incontournable des conceptions actuelles qu'elles soient structurelles ou non.

Néanmoins, leur plus grand intérêt réside dans la possibilité de pouvoir intégrer plusieurs fonctions en une seule opération réduisant de fait et de façon conséquente, le nombre de pièces d'un ensemble mécanique ou d'une conception et par là même son coût de revient. L'intérêt de ces matériaux réside dans leur anisotropie aisément contrôlable par le concepteur qui peut ainsi ajuster la rigidité et la résistance en fonction des sollicitations extérieures. Ainsi l'immense avantage des matériaux composites est de pouvoir être optimisé pour chaque application. Ainsi, on note que les matériaux composites sont surtout utilisés

Conclusion générale

pour des applications où une haute performance est recherchée et où le prix n'est pas le facteur primordial.

Il existe également une nouvelle classe de matériaux appelés biocomposites ou environnementaux fabriqués à partir de matériaux naturels qui se composent également d'une matrice et de renforts ayant la capacité de se biodégrader dans l'environnement naturel. Ces matériaux offrent une protection meilleure de l'environnement en réduisant les déchets et améliorant les propriétés thermomécaniques. Ainsi, on note que les matériaux composites sont surtout utilisés pour des applications où une haute performance est recherchée et où le prix n'est pas le facteur primordial.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : atmani abderaouf , comportement mecanique en traction monotone d'un polymere associe au carbonate de calcium (pehd 5502/caco3), universite badji mokhtar annaba (2016/2017)
- [2] : weiss.p ,la chimie des polymères,université médicale virtuelle francophone (2009/2010)
- [3] : slaim. a , mokhtar , arabiche .h , etude du comportement mécanique et détermination des paramètres limites des tubes en pvc , mémoire de master , université abdelhamid ibn badis mostaganem (2018/2019)
- [4] : bouterfa meriem, étude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères, mémoire de magister, université ferhat abbas sétif, génie des polymères, 2011, 16-21.
- [5] : michel fontanille, yves gnanou, chimie et physico-chimie des polymères (cours), 2e et 3e cycles. dunod, paris, 4-8, 2005
- [6] : [behrens et coll., 1995], behrens g., kuhn l.t., ubic r., heuer a.h., raman spectra of vateritic calcium carbonate, spectroscopyletters 28 (6) (1995), pp 983-995
- [7] : jean marie. berthelot, matériaux composites « comportement mécanique et analyse des structures », édition tec et doc, 1999.
- [8] : pauchard,v. boulharts.h. , f.grosjeani, p.odru, a.chateau minois, « développement d'un modèle de durabilité de poutres composites unidirectionnelles renforcées par des fibres de verre »,rev, ifp, vol.56, no.6, pp.581-595, 2001.
- [9] : bouzit. f, «élaboration et caractérisation mécanique, en statique et en fatigue, des panneaux sandwichs à base de renforts naturels», thèse magister, boumerdes 2015.
- [10] : barrau. j.j, «structures en matériaux composites», éditions techniques de l'ingénieur, bm5080, 2004.
- [11] : rigal. j.c, negrier. a, «présentation des matériaux composites», éditions techniques de l'ingénieur, a7790, 2013.
- [12] : bardonnet. p, "résines époxydes (ep)," techniques de l'ingénieur, vol. a346.
- [13]: boudenne.a , "etude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère," université paris xii, 2003.
- [14]: carma « glossaire des matériaux composites » actualisation octobre 2006
- [15]: – carma –glossaire des materiaux composites actualisation octobre 2006.
- [16]: françois-xavier irisarri, stratégies de calcul pour l'optimisation multiobjectif
- [17]: behlouli nadia, « les matériaux composites », cours des matériaux composites, université de strasbourg.

Références bibliographiques

- [18]: joelcugnoni, « identification par recalage modal et fréquentiel des propriétés constitutives de coques en matériaux composites », thèse, école polytechnique fédérale de lausanne, 2005.
- [19]: haddadi .m, «étude numérique avec comparaison expérimental des propriétés thermoplastique des matériaux composites à matrice polymère», université al hadj lakhdar, batna, 2011.
- [20]: błędzki a. k, jaszkiwicz a, urbaniak m, stankowska-walczak d, biocomposites in the past and in the future ,fibres & textiles in eastern europe; 20, 6b (96): 15-22 (2012).
- [21]: ibib2011, international business directory for innovative bio-based plastics and composites, nova institute (2011).
- [22]: vink. e.t.h, rabago. k.r, glassner. d.a, gruber. p.r, applications of life cycle assessment to natureworkstm polylactide (pla) production. polym. deg. stab, , 80, p. 403-419(2003).
- [23]: freier. t, c. kunze, c. nishan, s. kramer, k. sternberg, m. sab, hopt. u.t, shmitz. k.p, in vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate). biomaterials, 23, p. 2649-2657. (2002).
- [24]: bio based polyamide, société ems grivory, www.ems.grivory.com
- [25]: fabien sliwa, nour-eddine el bounia, gérard marin, fatima charrier, Frédéric malet, a new generation of wood polymer composite with improved thermal stability, polymer degradation and stability,p 97 496e503 (2012).
- [26]: fabien sliwa, nour-eddine el bounia, fatima charrier, gérard marin, Frédéric malet, mechanical and interfacial properties of wood and bio-based thermoplastic, composites science and technology 72 1733– 1740 (2012).
- [27]: alfonso maffezzolia, emanuela calo`, cardanol based matrix biocomposites reinforced with natural fibres, elsevier, *composites* ,volume 64, issue 6, pages 839-845 (may 2004).
- [28] : pizzi .a, chemistry and technology of cold and thermosetting tannin-based exterior wood adhesive. phdthesis. univ. of the orange free state, south africa. (1977).
- [29] : navarrete fuentes. p, adhésifs naturels à base de tanin, tanin/lignine et tanin/gluten pour la fabrication de panneaux de bois, thèse de doctorat spécialité sciences du bois et des fibres, université henri poincaré, nancy 1 (2011).
- [30] : caramaro. l, «fibres et fils à usage technique», éditions techniques de l'ingénieur, n2510, 2005.
- [31] : boisse. p, «mise en forme des renforts fibreux de composites», éditions techniques de l'ingénieur, am3734, 2004.

Références bibliographiques

- [32] : berreur.l , maillard.b .d ,et nösperger.s, « l'industrie française des matériaux composites »,ministère de l'économie des finances et de l'industrie,p1-47,2002.
- [33] : melle kaouche. n , prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en materiaux composites , université des sciences et de la technologie d'oran mohamed boudiaf ,faculté de de physique , : 27/11/2016.
- [34] : raskin .a , les résines composites, université médicale virtuelle francophone,2009/2010
- [35] : kherbouche . l ,introduction aux modélisations aux méthodes de calcul de matériaux composites, universite mouloud mammeri tizi-ouzou faculte de genie de la construction departement genie mecanique , 11/7/2010
- [36] : bigg .d. m, "thermally conductive polymer compositions," polymer composites, vol. 7, pp. 125-136, june,1986.
- [37] : profeta. c. and thouvenin .m, "mesure des proprietes thermophysiques," projet de mécanique 1ère année ecole des mines de nancy, pp. 1-25, 2004.
- [38] : http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/physique-2/d/conductivitethermique_4647/.
- [39] : bigg. d. m, "thermal conductivity of heterophase polymer compositions," advances in polymer science, vol. 119, pp. 1-30, 1995.
- [40] : incropera. f. p. and dewitt .d. p, fundamentals of heat and mass transfer , fifth ed, 2002.
- [41]: manuelian .m and campbell .r, "thermal diffusivity, specific heat, and thermal conductivity measurement using netzschlfa 447nanoflash," netzsh instrument inc., 2008.
- [42] : kherbouche . l,introduction aux modélisations aux méthodes de calcul de matériaux composites, universite mouloud mammeri tizi-ouzou faculte de genie de la construction departement genie mecanique , 11/7/2010
- [43] : raskin .a , les résines composites, université médicale virtuelle francophone,2009/2010.
- [44] : alain .essarthe , conception de pièces mécaniques en plastique et composite ; edition cetim.2005.
- [45] : melle kaouche. n , prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en materiaux composites , université des sciences et de la technologie d'oran mohamed boudiaf ,faculté de de physique , : 27/11/2016.propriete

Références bibliographiques

- [46] : camille. m, «contribution à la formulation et à la caractérisation d'un éco-matériau de construction à base d'agro-ressources», thèse doctorat toulouse,2010.
- [47] : michaud. f, «rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique», thèse phd, univ laval, 2003.
- [48] : nenonene. a. y., «elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bio-adhésifs à base de colle d'os'», thèse de doctorat, toulouse, 2009.
- [49] : charle. k, morvan. c., breard. j, jernot. jp, gomina. m, «étude morphologique d'un composite naturel la fibre de lin, revue des composites et des matériaux avancées», vol16, pp11-24,2006.
- [50] : ververis. c, georghiou. k, christodoulakis. n, santas. p, santas. r, «lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production», industrial crops and products 19, 2004.
- [51] : vallade. j, «structure et développement de la plante. morphogénèse et biologie de la reproduction des angiospermes», dunod , paris, 1999.
- [52] : persson. k, «micromechanical modelling of wood and fibre properties», phd thesis, department of mechanics and materials - lund university, 2000
- [53] : thiery. j.p, «mise en évidence des polysaccharides sur coupes fines en microscopie électronique», j. microsc., p987, 1967.
- [54] : bossuyt. v, «étude de la structure et des propriétés mécaniques de la fibre de lin», phd thesis, lille, 1941.
- [55] : brett. c.t, and wamdron. k.w, «physiology and biochemistry of plant cell walls», chapman et hall, 1996.
- [56] : nilsson. t and gustafsson. p.j, «influence of dislocation and plasticity on the tensile behaviour of flax and hemp fibres», composites: part a, p1722-1728, 2007.
- [57] : sedan. d, «étude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. influence sur les propriétés mécaniques du composites», thèse doctorat de l'université de limoges, matériaux céramiques et traitement de surface, 2007
- [58] : hatsch. d, «étude du modèle cumulus lupulus fusarium graminearum. identification, génomique et transcriptomique du pathogène», thèse de doctorat, sciences du vivant – aspects moléculaires et cellulaires de la biologie.2004.
- [59] : monties. b, «les polymères végétaux - polymères pariétaux et alimentaires non azotés», gauthier villars (ed), paris (1980).

Références bibliographiques

[60] : thiebaud. s, «valorisation chimique de composés lignocellulosiques», thèse de doctorat, institut national polytechnique de toulouse, sciences des agro-ressources, 1995.

[61] : carma, « glossaire des matériaux composites renforcés des fibres d'origine renouvelable

[62] : nicolas tessier- doyen, « etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles », l'université de limoges, 2003.

[63] : bakhouché. b ,caractérisation d'un matériau composite stratifié à fibre de verre/époxy en flexion 3 points statique,université badji mokhtar annab,2017/2018.