

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire de génie des procédés des matériaux

## Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Présenté par

**Hennou Lynda & Bouhi Souad**

*Thème*

**Elaboration et caractérisation des matériaux composites à base d'une matrice  
thermodurcissable et de cellulose microcristalline**

Soutenu le 03/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
MR. Hocine DJIDJELLI	Professeur	Université de Bejaia	Président
Mme. Chadia IHAMOUCHE	MCA	Université de Bejaia	Examinateur
Mme. Nacera CHIBANI	MCA	Université de Bejaia	Encadrant
Mme. Hassiba HAMADACHE	Doctorante	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

# *Remerciements*

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre Dieu, notre créateur, pour nous avoir donné la force, la patience, la volonté et le courage de mener ce travail à terme, et aux êtres les plus chers au monde : « nos Parents » pour tous les efforts et sacrifices qu'ils ont entrepris afin de nous voir réussir. Nous les remercions pour l'éducation qu'ils nous ont prodiguée.*

*Nos sincères gratitudee à notre promotrice Mme N. CHIBANI pour le suivi de ce travail au fur et à mesure de son avancement.*

*Nous remercions aussi notre Co-promotrice Mme H.HAMADACHE pour son orientation, sa disponibilité, sa rigueur et son sens de l'écoute et de l'échange.*

*Nous remercions également les membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail, leurs regards critiques ne sauront que rehausser le niveau de notre savoir faire.*

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

*On tient à remercier tous les techniciens des laboratoires de Génie des Procédés de l'Université de Bejaïa*

*Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*



*B.SOUAD & H.Lynda -*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*À ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui*

*Particulièrement à la mémoire de mon père « Abdelkader Bouhi » que j'ai tant voulu qu'il soit présent à mes côtés, qui a tout sacrifié pour moi et dont les mots sont insuffisants pour exprimer tout mon profond amour qu'il trouve ici. Je le remercie car il me faisait confiance, que Dieu l'accueille dans son vaste paradis*

*À ma mère « Behouche Salihha » qui attendais ce jour avec impatience et elle m'a toujours comblé de son amour et sa tendresse, elle a tout sacrifié pour moi, les mots sont insuffisants pour exprimer tout mon profond amour pour elle*

*À mes chers frères Jugourta Bouhi, Takfarinas, qui m'ont toujours comblé de leur amour et ont toujours été à mon service, je leurs souhaite une vie pleine de bonheur, de santé et de réussite.*

*À mes chères sœurs Tinhinane, Célia, qui étaient toujours avec moi pour m'encourager que dieu les garde à mes côtés et les protège.*

*À mes chers qui étaient toujours présent dans mes moments difficiles et avec qui j'ai vécu que de beaux souvenirs*

*À mes professeurs tout au long de mon parcours universitaire*



**B.SOUAD -**

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À la mémoire de mon grand-père et mon oncle qu'ils reposent en  
paix.*

*À mes très chers parents, tous les mots du monde ne sauraient  
exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde  
gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices  
que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et  
mon bien-être. C'est à travers vos encouragements que j'ai opté pour  
cette noble profession, et c'est à travers vos critiques que je me suis  
réalisée. J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en  
moi. Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma  
reconnaissance éternelle et de mon infini amour.*

*À ma chère grand-mère, signe d'amour et de tendresse, qui m'a  
soutenu durant mes études et qui ne m'a jamais privé de son amour,  
de son attention et de son encouragement, à toi yaya je dédie ce  
travail.*

*À mes chères tentes et leurs maris ; mes oncles et leurs familles.*

*À tous ceux qui me sont chers et qui m'aiment qu'ils trouvent ici  
l'expression de mes sentiments les plus vifs.*

*À tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de  
ce travail.*

 - *H. Lynda* -

# *Sommaire*

# *Sommaire*

---

Remerciements

**Dédicace**

**Sommaire**

Liste d'abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

**Introduction Générale..... 1**

## **Chapitre I**

### **État d'art sur les composites**

I.1. Matériaux composites .....	4
I.1.1. Introduction.....	4
I.1.2. Définition.....	4
I.1.3. Renfort .....	5
I.1.3.1. Avantages et inconvénients des composites à renforts naturels.....	6
I.1.3.2. Fibres naturelles .....	7
I.1.3.3. Fibres végétales .....	7
I.2. Cellulose microcristalline (CMC).....	11
I.2.1. Extraction de la CMC .....	11
I.2.2. Structure et propriétés de la CMC .....	11
I.2.3. Amélioration de la compatibilité entre le polymère et la cellulose .....	12
I.2.4. Modification chimique de la cellulose.....	12
I.2.5. Applications de la CMC .....	14
I.3. Matrice .....	15
I.3.1. Généralités .....	15
I.3.2. Classifications des matrices .....	15
I.3.2.1. Les matrices thermoplastiques .....	15
I.3.2.2. Les matrices thermodurcissables (TD).....	16
I.4. Résine Polyester Insaturé (UP) .....	16
I.4.1. Définition.....	16
I.4.2. Types de résine polyester insaturée .....	17
I.4.3. Synthèse de polyester insaturé.....	17
I.4.4. Propriétés et caractéristique des polyesters insaturés .....	18
I.4.5. Avantages et inconvénients des polyesters insaturés.....	20

## *Sommaire*

---

I.5. Adhésion interfaciale .....	21
I.5.1. Notion d'adhésion.....	21
I.5.2. Modification d'interface .....	21
I.5.2.1. Modifications physiques.....	21
I.5.2.2. Modifications chimiques .....	22
I.6. Mise en œuvre des matériaux composites.....	24
I.7. Application des composites à matrice thermodurcissable .....	25
I.8. États d'art sur les composites à matrice thermodurcissable renforcées par des fibres végétales .....	26

## **Chapitre II**

### **Matériaux utilisés et techniques expérimentales**

II.1. Présentation des matériaux utilisés .....	31
II.1.1. Polyester insaturé (UP) .....	31
II.1.2. Durcisseur .....	31
II.1.3. Cellulose microcristalline .....	32
II.1.4. Cire de démoulage .....	32
II.1.5. Réactifs .....	32
II.1.5.1. L'anhydride acétique ( $C_4H_6O_3$ ) .....	32
II.1.5.2. Acide acétique ( $CH_3COOH$ ) .....	33
II.1.5.3. Acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) .....	33
II.2. Techniques expérimentales .....	33
II.2.1. Modification chimique de la CMC par acétylation .....	33
II.2.2. Elaboration des matériaux .....	35
II.2.3. Eprouvettes .....	36
II.3. Techniques de caractérisation .....	37
II.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	37
II.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) .....	38
II.4. Caractéristiques mécaniques .....	39
II.4.1. Test de traction.....	39
II.4.2. Essais de Flexion .....	40

# *Sommaire*

---

## **Chapitre III**

### **Résultats et Discussion**

III.1. Analyse spectrale IRTF de la cellulose traitée et non traitée :.....	43
III.2. Caractérisation thermique par analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) .....	44
III.3. Propriétés mécaniques.....	47
III.3.1. Test de flexion .....	47
III.3.2. Test de traction.....	49
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>52</b>
<b>Liste bibliographie.....</b>	<b>54</b>

## **Liste d'abréviation**

**AA** : L'anhydride acétique.

**ATG** : Analyses thermogravimétriques.

**b** : Largeur de l'éprouvette en (mm).

**CMC**: Cellulose microcristalline.

**CMCNT**: Cellulose non traitée.

**CMCT** : Cellulose traitée

**d** : Épaisseur de l'échantillon (m),

**DTG** : dérivée de la thermogravimétrie.

**E**: **Module** d' Young.

**F** : Force en newton (N).

**F0** : Résine polyester insaturée vierge.

**F1NT, F5NT** : Formulations à 1et 5% de charge non traitée.

**F1T, F5T** : Formulations à 1, 5% de charge traitée

**Frup** : L'effort à la rupture de l'éprouvette

**GD** : Composites à grande diffusion.

**HP** : Composites à hautes performances.

**IRTF** : Analyse spectrale par Infrarouge à Transformée de Fourier.

**L** : Distance entre appuis en (mm).

**L** : Longueur finale de l'éprouvette,

**Lo** : Longueur initiale, longueur avant le début de l'essai de traction.

**MEB** :Microscope électronique à balayage.

**NF T 46-002** : Norme des éprouvettes de traction.

**NF T 51-001** : Norme des éprouvettes de flexion.

**Pm** : Force maximale mesurée (N),

**PMEC 50** : Catalyseur, (peroxyde de méthyléthylcétone dans le diméthylphtalate).

**PMEC** : le peroxyde de méthyléthylcétone.

**POLYLITE 442-100** :Grade de la résine polyester insaturée.

**S** :Section de l'éprouvette

**Td** : Température de début de décomposition.

**TD** :Résines thermodurcissables.

**Tf**: Température de fusion

## *Liste d'abréviation*

---

**Tg** : Température de transition vitreuse.

**TGV** : *Train à grande vitesse.*

**TP** : Résines thermoplastiques.

**UP** : Polyester insaturé.

**UV** : Rayonnement ultraviolet.

**$\Delta l$**  : Elongation.

**$\Delta m$  %** : Variation de masse.

**$\varepsilon$**  : Déformation %.

**$\varepsilon_{rup}$**  : Déformation à la rupture

**$\sigma$**  : Contrainte (N/m<sup>2</sup>).

**$\sigma_{max}$**  : Contrainte maximale

**$\sigma_r$**  : Contrainte de rupture à la traction

**Liste des tableaux**

Tableau 1: Avantages et inconvénients des composites à renforts naturels .....	6
Tableau 2: Applications des celluloses microcristallines .....	14
Tableau 3: Propriétés mécaniques des polyesters insaturés (UP).....	19
Tableau 4: Quelques propriétés de la résine polyester insaturé.....	20
Tableau 5: Les avantages et les inconvénients de résine polyester insaturé .....	20
Tableau 6: Caractéristiques de la résine (UP) avant ajout de catalyseur .....	31
Tableau 7: Caractéristiques de la résine (UP) après ajout de catalyseur .....	31
Tableau 8: Caractéristiques du catalyseur P MEC 50. ....	32
Tableau 9: Caractéristiques d’anhydride acétique.....	33
Tableau 10: Compositions massiques des différentes formulations UP/CMC.....	35
Tableau 11: Principales bandes d’absorption de la cellulose .....	43
Tableau 12: Comportements thermiques du UP et de ses composites .....	47

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Représentation schématique d'un matériau composite .....	4
<b>Figure 2</b> : Classification des types de renforts.....	5
<b>Figure 3</b> : Disposition des fibres de renfort .....	6
<b>Figure 4</b> : Classification des fibres naturelles.....	7
<b>Figure 5</b> : Quelques plantes, origine des fibres utilisées comme renfort dans les matrices polymères.....	8
<b>Figure 6</b> : Structure chimique de la cellulose .....	9
<b>Figure 7</b> : Structure d'hémicellulose .....	9
<b>Figure 8</b> : Structure de la lignine .....	10
<b>Figure 9</b> : Structure chimique de la cellulose microcristalline .....	11
<b>Figure 10</b> : Modifications chimiques les plus rencontrées .....	13
<b>Figure 11</b> : Classification des types de matrice .....	15
<b>Figure 12</b> : Formule du polyester insaturé (UP).....	17
<b>Figure 13</b> : Synthèse du pré-polymère polyester insaturé par polycondensation d'un monoester.....	18
<b>Figure 14</b> : Réaction de copolymérisation de polyester insaturé –Styrène .....	18
<b>Figure 15</b> : Réaction d'acétylation .....	23
<b>Figure 16</b> : Répartition des composites par domaines d'application.....	26
<b>Figure 17</b> : Installation du traitement par acétylation de la CMC .....	34
<b>Figure 18</b> : Représentation schématique des étapes d'acétylation de fibres cellulosiques	34
<b>Figure 19</b> : Cellulose microcristalline après modification chimique.....	34
<b>Figure 20</b> : Elaboration et préparation des éprouvettes des différentes formulations UP et UP/CMCT et UP/CMCNT .....	36
<b>Figure 21</b> : Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la traction .....	36
<b>Figure 22</b> : Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la flexion.....	37
<b>Figure 23</b> : Spectromètre IRTF de modèle SHAMADZU FTIR-8400S. ....	37
<b>Figure 24</b> : Spectromètre IRTF.....	38
<b>Figure 25</b> : Machine thermogravimétriques (ATG) .....	38
<b>Figure 26</b> : Machine de traction.....	40
<b>Figure 27</b> : Machine de flexion. ....	41
<b>Figure 28</b> : Spectres IRTF de la cellulose non traitée et traitée par l'anhydride acétique..	44
<b>Figure 29</b> : Thermogrammes ATG/DTG d'UP, UP/CMCNT 1% et UP/CMCT 1%.....	45

## *Liste des figures*

---

<b>Figure 30 :</b> Thermogrammes ATG/DTG de l'UP, de CMC NT 5% et CMC T 5%. .....	46
<b>Figure 31 :</b> Évolution de la charge à la rupture de flexion des composites UP/CMC en fonction du taux de charge traitée et non traitée.....	48
<b>Figure 32 :</b> Cliché MEB de composite UP/CMCNT .....	48
<b>Figure 33 :</b> Évolution du déplacement à la rupture de flexion des composites UP/CMC..	49
<b>Figure 34 :</b> Évolution de la contrainte à la rupture de traction des composites UP/CMC en fonction du taux de charge traitée et non traitée.....	50
<b>Figure 35 :</b> Évolution de l'allongement à la rupture des composites UP/CMC en fonction du taux de charge traitée et non traitée.....	51

# *Introducción General*

## *Introduction Générale*

---

Les polymères sont de plus en plus présents dans la vie quotidienne. De tout temps l'homme a cherché à les exploiter pour produire de l'énergie, pour construire, améliorer et agrémenter son habitat, pour décorer, pour se déplacer et transporter, mais aussi pour se protéger et se vêtir.

Les composites renforcés par les fibres naturelles sont devenus une alternative exceptionnelle dans le développement de matériaux composites. Les ressources les plus importantes pour les matières premières renouvelables proviennent de la nature comme le bois, l'amidon, les protéines et les fibres végétales. qui ont attiré l'attention des scientifiques et des industriels car elles présentent des avantages remarquables par rapport aux renforts synthétiques conventionnels.

La cellulose est présentée comme composante de la paroi cellulaire, sous forme de faisceaux de microfibrilles. Une partie de ces microfibrilles est composée de cellulose amorphe, alors qu'une seconde partie est constituée de cellulose cristalline. Les autres composants principaux de la paroi cellulaire sont l'hémicellulose et la lignine. La cellulose microcristalline est donc isolée à partir des fibres végétales, qui sont biodégradables et renouvelables. Dans certains pays, elles peuvent même être issues de la valorisation de ressources locales.

Le rôle de la matrice dans le composite est d'assurer la cohésion de l'ensemble et protéger le renfort conduisant à une meilleure transmission des contraintes vers le renfort. Les matrices sont de différents types en fonction de leurs natures : métallique, minérale, organique et céramique. Les matrices thermodurcissables sont les plus répandues et rentrent dans la fabrication de 95% des pièces en matériaux composites telles que les époxydes, les polyimides, les vinylesters, les polyesters insaturés...etc. elles sont utilisées dans plusieurs domaines d'application tels que : la construction, l'aéronautique, l'automobile, sport et loisir...etc, en raison de leur faible coût et leurs propriétés mécaniques élevées.

Cependant, les fibres naturelles ou fibres végétales peuvent permettre d'atteindre des propriétés mécaniques intéressantes. Cela a conduit plusieurs chercheurs à utiliser ces fibres renouvelables et disponibles en abondance pour des caractérisations mécaniques. L'utilisation de fibre naturelle comme renfort de matériaux composites se justifie pour :

## *Introduction Générale*

---

- Valoriser une ressource locale dans des pays peu industrialisés ;
- Développer des matériaux et des technologies permettant de réduire les impacts sur l'environnement ;
- Utiliser des ressources renouvelables.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la modification chimique de la cellulose microcristalline par acétylation, la question qui se pose est : « est ce que la cellulose microcristalline s'adhère bien à la matrice polyester insaturé, le composite obtenu possède-il les mêmes caractéristiques mécaniques que celui du polyester insaturé renforcé par la cellulose microcristalline ?? ». D'où le choix du sujet « Essai de fabrication d'un matériau composite : matrice polyester insaturé, renforcée par la cellulose microcristalline ».

La cellulose microcristalline traitée et non traitée a été caractérisée par l'analyse spectrale Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) afin de mettre en évidence la modification chimique, après élaboration des composites, un certain nombre de caractérisations a été effectué à savoir : la caractérisation mécanique (Test de traction et flexion), la caractérisation thermique par (ATG/ DTG). Le mémoire s'articule en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'état d'art sur les matériaux composites, la présentation des fibres végétales en particulier la cellulose microcristalline, ainsi que des généralités sur le polyester insaturé, sa composition chimique, sa synthèse, ses propriétés et ses applications.
- Dans le deuxième chapitre, on citera les différents matériaux utilisés dans cette étude, les techniques expérimentales suivies, et les différentes techniques effectuées.
- Troisième chapitre : L'ensemble des résultats et leurs discussions seront traités dans le troisième chapitre.
- Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

*Chapitre I*  
*État d'art sur les*  
*composites*

## I.1. Matériaux composites

### I.1.1. Introduction

Depuis quelques années, l'évolution de la technologie moderne s'est faite vers de nouveaux matériaux qui sont soit les moins chers, soit les plus performants, soit les deux, et parmi ces matériaux, les composites sont le premier choix. Croît rapidement. Allie légèreté et résistance mécanique supérieure. ces matériaux composites permettent des applications supplémentaires dans des industries importantes telles que l'aviation, la construction, l'automobile, les sports et les loisirs. Cependant, l'adhérence entre la surface hydrophile du matériau de renfort et la matrice polymère hydrophobe est faible, donc la capacité de renfort est réduite [1].

### I.1.2. Définition

Les matériaux composites sont composés d'au moins deux composants non miscibles de propriétés et de structures différentes qui se complètent pour produire des matériaux hétérogènes aux propriétés supérieures à celles des matériaux constitutifs. Il est constitué d'une armature appelée renfort, généralement sous forme de filaments, qui assure la résistance mécanique et la cohésion de l'assemblage, et d'une protection appelée matrice, qui assure une protection chimique [2].

Pratiquement tous les composites contiennent des éléments de "renforcement" discrets intégrés dans une phase "matrice" continue qui doivent être compatibles entre eux, ce qui nécessite l'introduction de charges ou d'additifs. Les propriétés des composites dépendent de la qualité de la matrice, de l'interface fibre-matrice et du rapport des renforts [3].

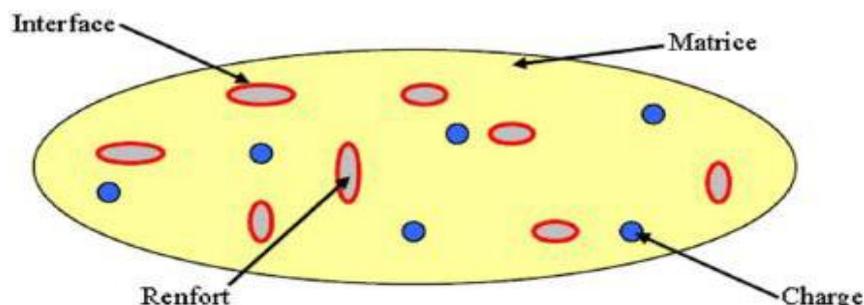


Figure 1 : Représentation schématique d'un matériau composite [3].

Sur la base des propriétés et propriétés de la matrice et du renfort, les matériaux composites sont divisés en deux grandes catégories :

- **Composites à grande diffusion(GD)** : Apportent des propriétés mécaniques intéressantes, peu coûteuses.
- **Composites à hautes performances(HP)** : Généralement utilisés pour renforcer les fibres de carbone ou d'aramide, plus onéreux, utilisés dans l'aéronautique [3].

### I.1.3. Renfort

Les renforts sont des squelettes qui supportent les forces mécaniques, et ils confèrent de meilleures propriétés mécaniques au composite, ce qui peut améliorer ses propriétés, telles que la rigidité, la résistance à la rupture. Ils se présentent sous forme filamenteuse (courte ou longue) ou sous forme de particules. Les propriétés recherchées dans les renforts sont la faible densité, la compatibilité avec la matrice et la facilité de mise en œuvre. Les renforts peuvent provenir de diverses sources (animales, végétales, synthétiques, etc.) [4]. Les types de matériaux de renforcement sont résumés à la figure 2.

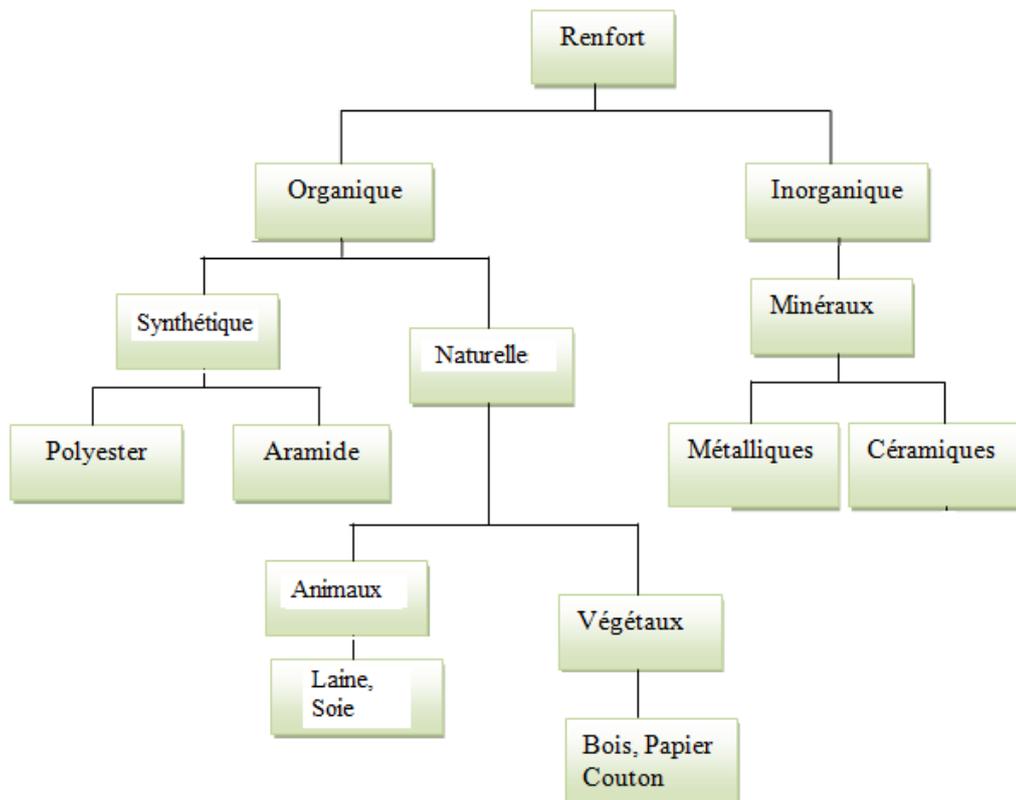


Figure 2 : Classification des types de renforts [4].

Les fibres naturelles d'origine végétale sont plus souvent utilisées pour renforcer les composites. De plus, lorsque les renforts sont des fibres, ils peuvent être orientés dans des directions précises ou disposés de manière aléatoire. Nous distinguons des

- Fibre longues tissées ;
- Fibre courtes réparties aléatoirement sans direction privilégiées (mat).
- Fibre longues unidirectionnelles (carbone, verre) [5].

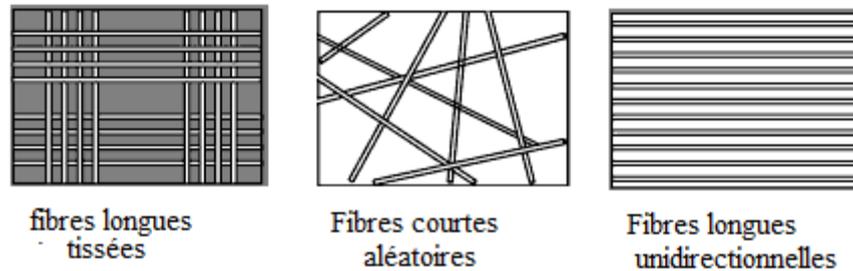


Figure 3 : Disposition des fibres de renfort. [5].

### I.1.3.1. Avantages et inconvénients des composites à renforts naturels

Les composites à renforts naturels présentent beaucoup d'avantages mais aussi des inconvénients.

Tableau 1: Avantages et inconvénients des composites à renforts naturels [6].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible coût</li> <li>• Souplesse, fine et très bonne</li> <li>• Propriétés mécaniques (résistance et rigidité)</li> <li>• Biodégradable et renouvelable</li> <li>• Neutre pour l'émission de CO<sub>2</sub></li> <li>• Aucune irritation cutanée lors de la manipulation des fibres</li> <li>• Bonne isolation thermique et acoustique</li> <li>• Non abrasif</li> <li>• Grande résistance en environnement agressif et aux UV</li> <li>• Bonne résistance au feu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absorption de l'eau</li> <li>• Faible stabilité dimensionnelle</li> <li>• Mauvaise tenue en vieillissement et thermique</li> <li>• Fibres discontinues</li> <li>• Demande une bonne gestion des stocks pour les applications industrielles</li> </ul>

### I.1.3.2. Fibres naturelles

Leur application dans l'industrie de production de composites est très étendue en raison de leurs propriétés spécifiques (légèreté, faible coût de production, bonnes propriétés mécaniques) qui leur permettent d'être utilisés dans divers secteurs d'activité industrielle tels que l'emballage, l'automobile, la construction, le transport... etc. , ils sont généralement classés selon leur origine (voir figure 4) : animale (protéine), minérale (amiante), végétale (cellulose) [7].

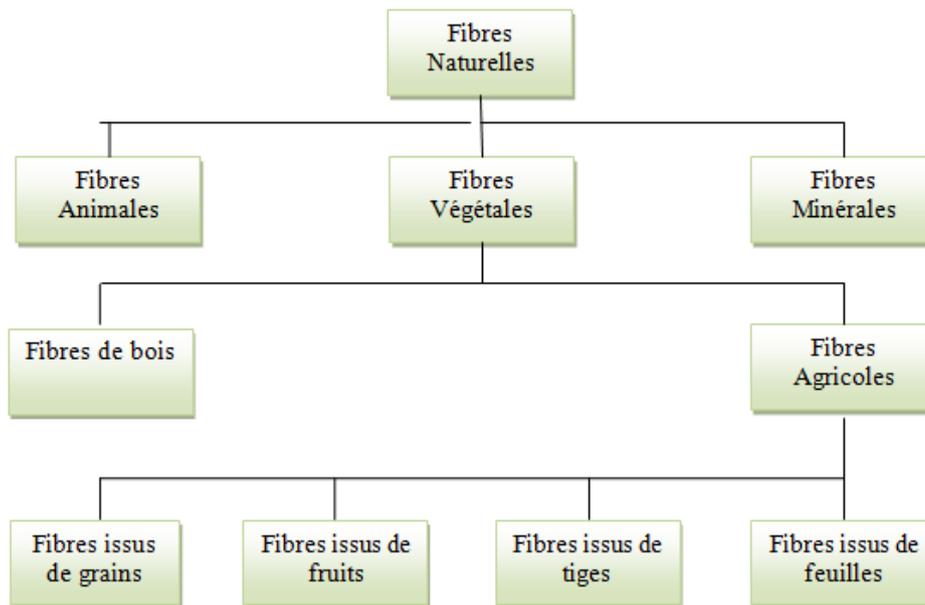
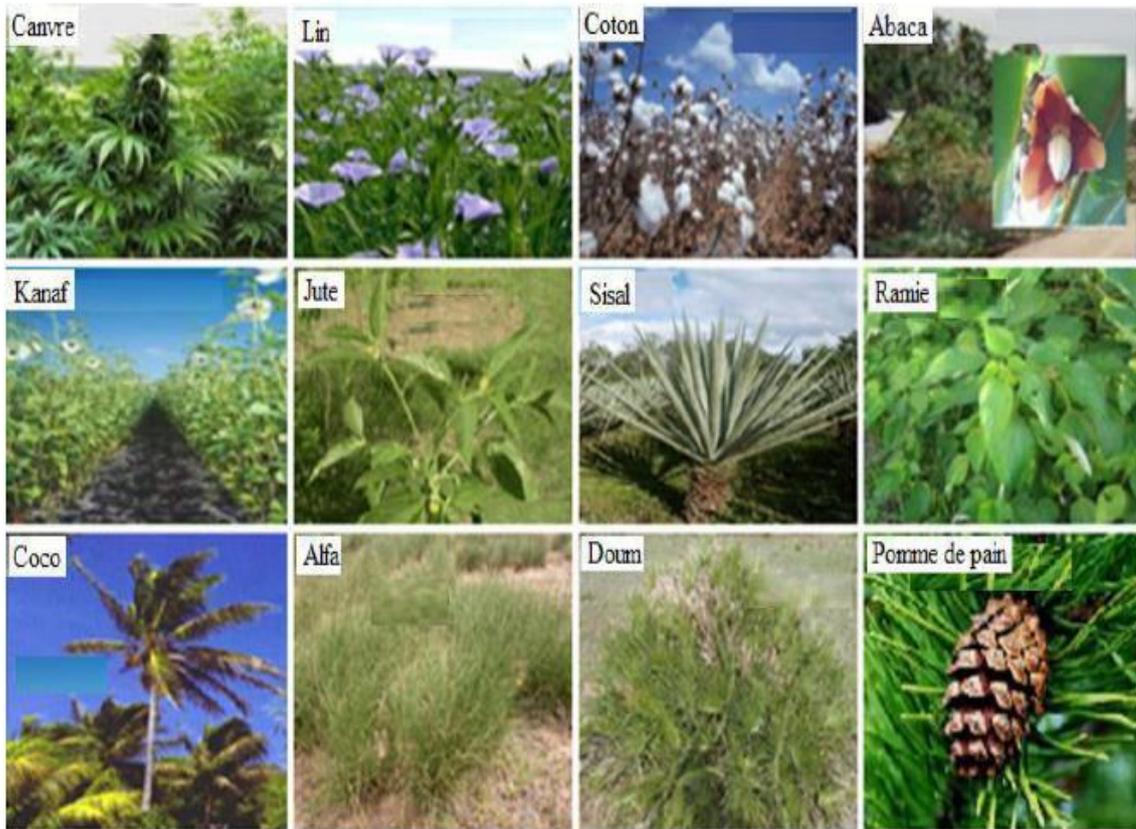


Figure 4 : Classification des fibres naturelles [7].

### I.1.3.3. Fibres végétales

Les fibres végétales (lin, bois, chanvre, sisal, jute, coton, coco, abaca, kénaf...) sont des matériaux issus de la biomasse. Ils peuvent être extraits des fruits, des tiges ou des feuilles de plantes cultivées, d'arbustes ou d'herbes. Ce sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Ils contiennent également des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques [8]. La figure 5 représente quelques-unes des fibres végétales utilisées comme renforts dans le domaine des composites.

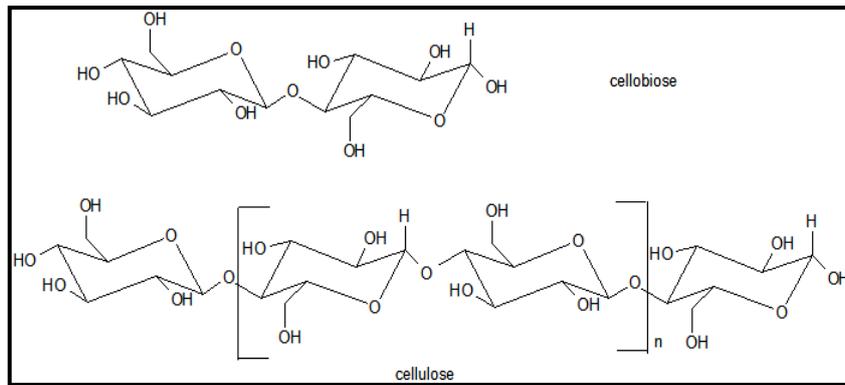


**Figure 5 :** Quelques plantes, origine des fibres utilisées comme renfort dans les matrices polymères [8].

### A. Composition chimique des fibres végétales

#### • La cellulose

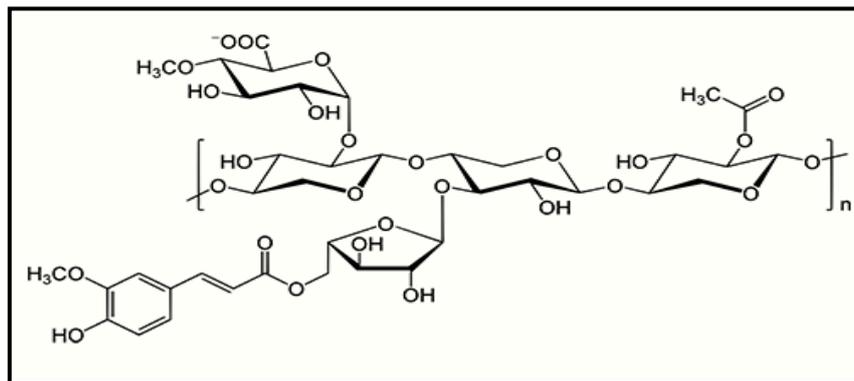
La cellulose est une macromolécule glucidique des parois cellulaires végétales, la plus abondante sur terre. C'est un polymère linéaire, semi-cristallin, hautement hydrophile composé d'unités répétitives de glucose ( $C_6H_{11}O_5$ ) par l'intermédiaire de liaisons  $\beta$ -glycosidiques (1-4). De plus, l'existence d'interactions très fortes entre les chaînes leur confère une grande résistance mécanique, une bonne stabilité thermique, et leur structure cristalline leur confère une grande rigidité. Les fibres de cellulose sont utilisées dans la fabrication de pâte sous forme de fibrilles. Ils sont également utilisés dans la fabrication de plastiques et de films pour films photographiques après transformation dans l'industrie chimique [9].



**Figure 6 :** Structure chimique de la cellulose [9].

### •Hémicellulose

L'hémicellulose est un polysaccharide non cellulosique qui est un polymère amorphe qui constitue une classe très diversifiée de polymères hydrosolubles pouvant être extraits des parois cellulaires végétales par des solutions alcalines (KOH), dont le degré de polymérisation est compris entre 50 et 300. Ils sont constitués d'une chaîne linéaire principale constituée d'unités de glucose liées par des chaînes  $\beta$ -(1-4) et latérales courtes et ont été utilisés dans divers domaines comme additifs alimentaires, épaississants, émulsifiants, gélifiants, adhésifs et adsorbants. L'hémicellulose est également utilisée pour obtenir des dérivés esters ou éthers [9].

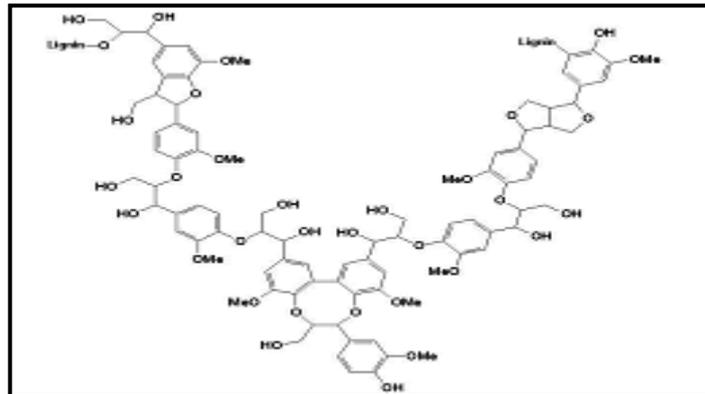


**Figure 7 :** Structure d'hémicellulose [9].

### •La lignine

Après la cellulose, la lignine est le polymère naturel le plus abondant sur terre. C'est une substance poly phénolique hétérogène à haute densité, structure en réseau, amorphe et hydrophobe, thermiquement soluble dans la soude, facile à oxyder et pouvant être condensée avec du phénol. Ils sont principalement présents dans les parois secondaires des tissus de

soutien. Ces polymères aromatiques forment une molécule 3D composée d'unités phénol propane. Il participe à la rigidité structurale de la paroi cellulaire et protège la plante des attaques des organismes pathogènes. Pour matrices thermodurcissables et thermoplastiques, comme émulsifiant ou dispersant [9].



**Figure 8 :** Structure de la lignine [9].

## B. Propriétés des fibres végétales

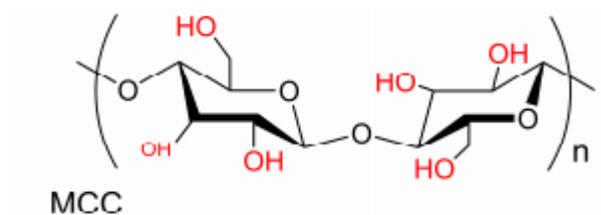
Les fibres végétales ont des effets bénéfiques sur les propriétés physico-mécaniques des composites, et elles sont de bons renforts pour la matrice du fait de leur résistance mécanique et de leur faible densité. Les propriétés physico-mécaniques des fibres végétales sont affectées par certaines conditions de croissance, le climat, l'âge et l'origine des plantes [10].

- Les caractéristiques mécaniques des fibres végétales dépendent de leurs structures, de leur composition, de leur forme mais aussi des conditions de tests ;
- Leur masse volumique varie généralement entre 1.2 à 1.5 g/cm<sup>3</sup>.
- La cellulose cristalline est l'un des polymères avec un module élastique relativement élevé (90-137 GPa) par rapport à la fibre de verre à 75 GPa, ce qui augmente la résistance à la traction et à la flexion.
- La stabilité thermique des fibres végétales est moins bonne que celle des matrices thermoplastiques. L'analyse thermogravimétrique (ATG) des fibres de lin à une vitesse de chauffage de 10°C/min a montré que ces fibres commencent à perdre de la masse et à se dégrader thermiquement à 250-300°C.
- La décomposition de la cellulose et de la lignine se produit initialement dans la région amorphe, entre 300°C et 350°C, tandis que la décomposition de l'hémicellulose aura lieu à une température inférieure de 250°C.

- Le caractère hydrophile des fibres les rend incompatibles avec les matrices polymères hydrophobes [11].

## I.2. Cellulose microcristalline (CMC)

La cellulose microcristalline est une poudre cristalline blanche, inodore et insipide composée de particules poreuses obtenues à partir des parties non digestibles de la matière végétale. Il est généralement défini comme la forme purifiée non fibreuse de la cellulose [12]



**Figure 9** : Structure chimique de la cellulose microcristalline [12].

### I.2.1. Extraction de la CMC

La cellulose microcristalline est issue d'un prétraitement chimique contrôlé qui rompt les liaisons moléculaires dans les régions amorphes. Il s'agit d'une dégradation complète catalysée par un acide des régions amorphes de la cellulose native ou de la cellulose régénérée (par exemple HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 110°C, 15 min) jusqu'à un degré limite de polymérisation. Une énergie mécanique appropriée doit également être appliquée pour s'assurer qu'une quantité suffisante de cristallites est dispersée dans la phase aqueuse. De cette manière, des gels colloïdaux stables de cellulose microcristalline ont été obtenus [13].

### I.2.2. Structure et propriétés de la CMC

Ces dernières années, la cellulose microcristalline a attiré beaucoup d'attention en raison de ses meilleures propriétés. Certaines de ses propriétés sont énumérées ci-dessous [14] :

- La non-toxicité ;
- La biodégradabilité
- La biocompatibilité.
- Une résistance mécanique élevée.
- Une surface spécifique élevée.

- Une faible densité

### **I.2.3. Amélioration de la compatibilité entre le polymère et la cellulose**

L'amélioration de la compatibilité entre les polymères et la cellulose peut se faire par quatre différentes façons [12] :

- Modification chimique de la cellulose ;
- Formation d'un lien chimique entre la cellulose et le polymère
- Ajout d'un tensioactif
- Modification chimique du polymère.

### **I.2.4. Modification chimique de la cellulose**

Pour augmenter les interactions entre la cellulose et le polymère, il est possible de modifier chimiquement la surface de la cellulose afin de la rendre moins plus hydrophobe dans le but d'augmenter son affinité avec des matrices polymériques peu polaires.

Les modifications de la cellulose les plus connues sont l'acétylation, l'estérification et l'éthérisation des groupements hydroxyles de cellulose (Figure 10).

Des différentes réactions sont classées en deux catégories tout dépend les modifications apportées au polymère : [15]

- Modification du squelette lui-même ;
- Modifications des groupements hydroxyles

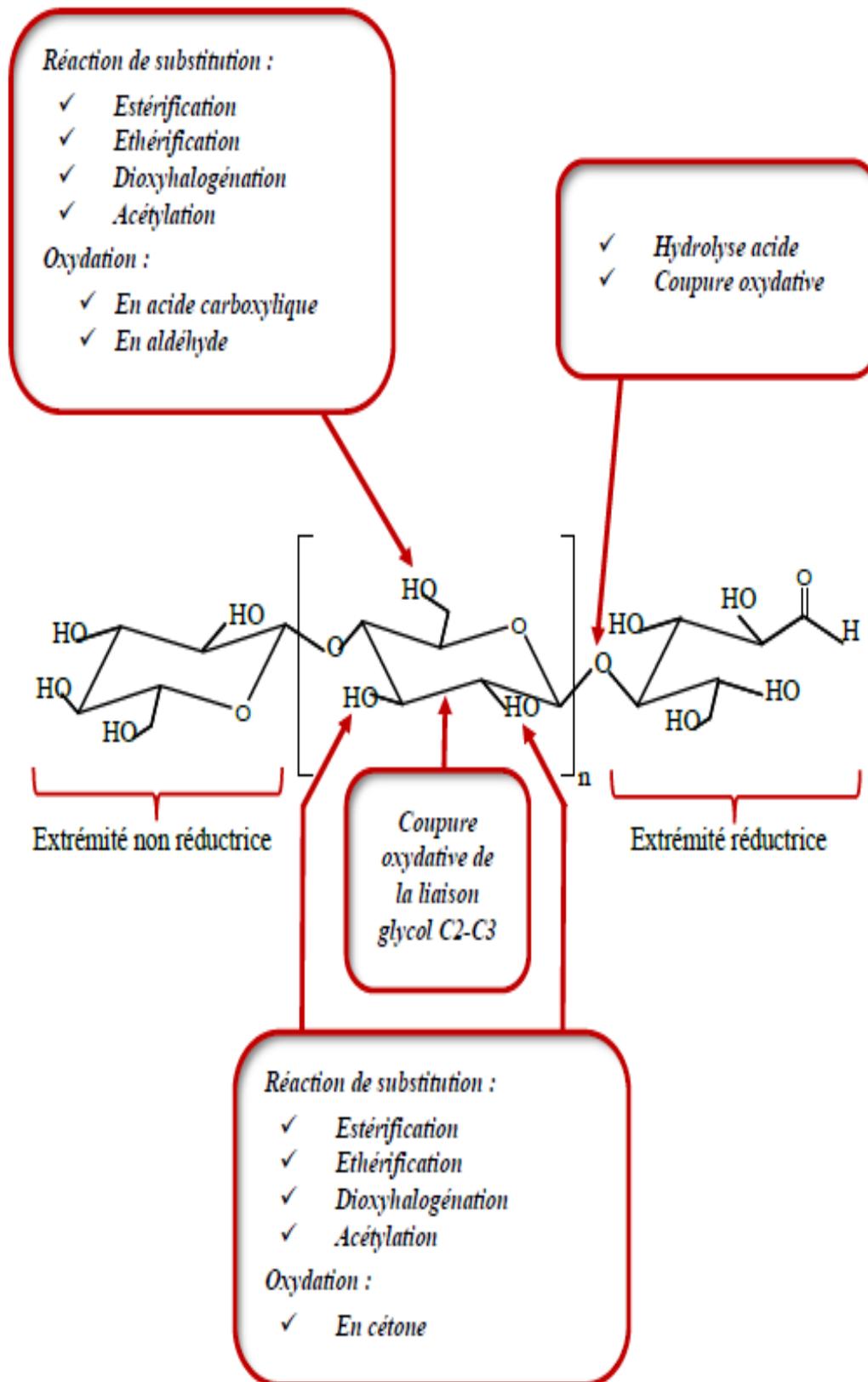


Figure 10 : Modifications chimiques les plus rencontrées [15]

### I.2.5. Applications de la CMC

La cellulose microcristalline est utilisée dans divers domaines.

Le Tableau 2 résume les principales applications et le rôle qu'elles jouent sur les propriétés et performances du produit final, [13].

**Tableau 2:** Applications des celluloses microcristallines [13]

<b>Application</b>	<b>Fonction de la CMC</b>
composites	Comme Agent de renfort
Médicaments et produits pharmaceutiques	comme liants, adsorbants
Alimentaire	comme stabilisant, anti-agglomérant, substitut de graisse et émulsifiant, matière de remplissage non nutritive pour la réduction de la valeur calorique
Boissons	comme agents gélifiants, stabilisants, anti-agglomérant et de suspension
Cosmétiques	comme substituts de matières grasses, épaississants, adhésifs ; rétention de principes volatils.
Peintures	Contrôle de l'écoulement et la viscosité
Céramiques	Durcissement des vernis
Chromatographie	Chromatographie de colonne et d'échange ionique, chromatographie en couche mince ou sur plaque
Suspensions	Agent de suspension, stabilisant, agent épaississant
Émulsions	Emulsifiant, stabilisant

### I.3. Matrice

#### I.3.1. Généralités

Le rôle de la matrice est de maintenir la cohésion du renfort, du matériau, de retransmettre la contrainte au renfort, d'assurer la protection du renfort des agressions diverses de l'environnement, de contribuer à l'esthétique du matériau (couleur, aspect...) et fournir Le produit fini donne la forme finale [16].

#### I.3.2. Classifications des matrices

Dans cette étude, nous nous intéressons aux composites à matrice organique. Les matrices organiques peuvent être divisées en deux grandes catégories : les thermoplastiques et les thermodurcissables [16].

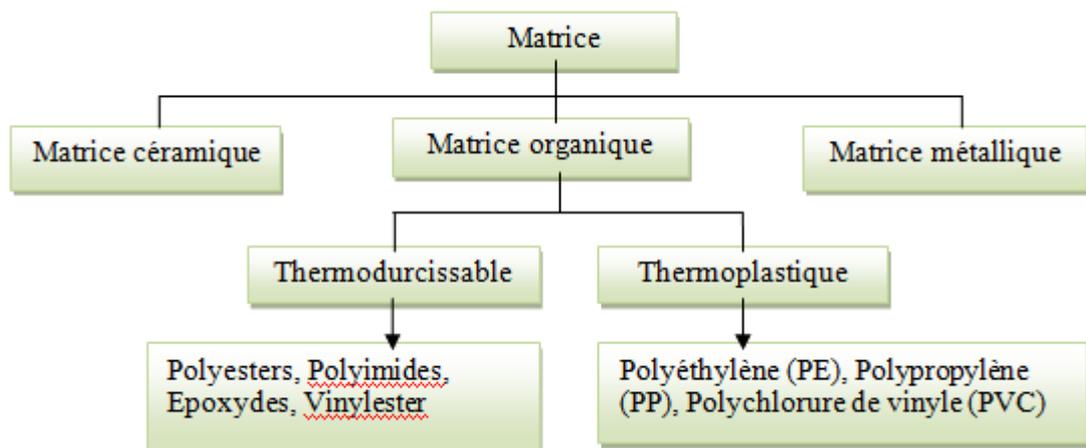


Figure 11 : Classification des types de matrice. [16]

##### I.3.2.1. Les matrices thermoplastiques

Elles sont constituées d'un ensemble de macromolécules longues, linéaires ou ramifiées, liées entre elles. La matrice thermoplastique se présente sous forme solide (plaques, granulés, etc.) et elle est ramollie par chauffage, puis solidifiée par refroidissement, etc. Ils se forment à l'état liquide à des températures supérieures à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères amorphes ou à la température de fusion ( $T_f$ ) des polymères semi-cristallins. Les polychlorures de vinyle, les acryliques et le polystyrène sont les trois familles de thermoplastiques les plus courantes [17].

### **I.3.2.2. Les matrices thermodurcissables (TD)**

Elles sont fabriquées à partir de prépolymères de bas poids moléculaire qui sont réticulés sous l'action de la chaleur en présence de catalyseurs et de durcisseurs. Les thermodurcissables (TD) sous forme de liquides visqueux qui se forment en déclenchant le durcissement. Le processus de durcissement du TD est accompli de manière irréversible lorsqu'il est chauffé. Ils ne peuvent pas être équipés ultérieurement de nouveaux appareils de chauffage.

Les résines thermodurcissables ont une bonne résistance à la chaleur, un vieillissement lent et une bonne résistance à l'érosion externe, mais ont un temps de stockage limité avant mise en œuvre, des temps de durcissement longs et même un recyclage difficile. Les résines thermodurcissables les plus couramment utilisées dans l'industrie des composites sont les résines époxydes, les résines phénoliques et les résines de polyester insaturé [18].

## **I.4. Résine Polyester Insaturé (UP)**

### **I.4.1. Définition**

La matrice polyester est actuellement la matière plastique la plus utilisée dans les matériaux composites renforcés. Elles sont utilisées pour fabriquer des composites thermodurcissables renforcés à 95 %. Les polyesters insaturés sont obtenus par polycondensation d'un ou plusieurs diacides avec un ou plusieurs diols. Les résines de polyester insaturé contenant des monomères (généralement du styrène) sont réticulées à température ambiante en ajoutant des catalyseurs et des accélérateurs (peroxydes organiques). Il passe d'un état liquide initialement visqueux à un état gel puis à un état solide infusible. La réaction était exothermique et la température de la résine augmentait progressivement puis diminuait lentement jusqu'à la température ambiante. La réaction de durcissement est influencée par la réactivité de la résine, de la forme du produit fini (épaisseur...), la nature et de la quantité du système catalytique [19].

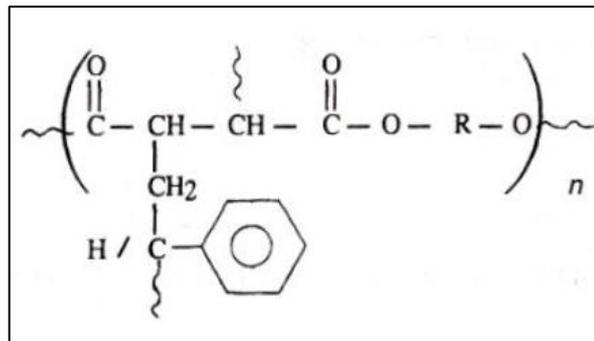


Figure 12 : Formule du polyester insaturé (UP) [19].

#### I.4.2. Types de résine polyester insaturée

Les résines UP peuvent être classées en plusieurs catégories selon la composition du polyester. Les plus courantes sont [20] :

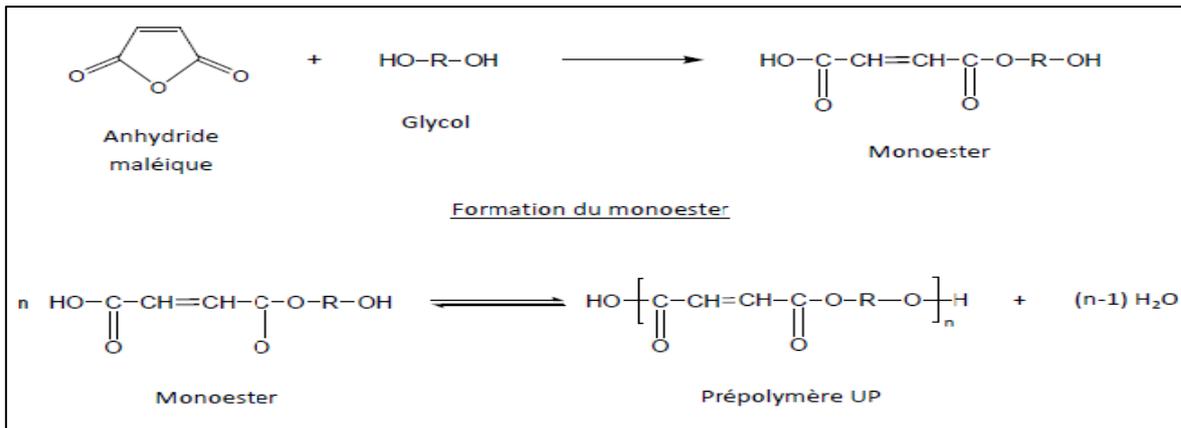
- **Résine maléique pure** : Si le polyester est synthétisé à partir d'un anhydride maléique (ou d'acide maléique ou acide fumarique) et d'un ou plusieurs glycols ;
- **Résine ortho-phtalique** : Si le polyester est synthétisé à partir d'un mélange d'anhydride maléique et ortho phtalique (AP) (ou des diacides correspondants), ainsi que d'un ou plusieurs glycols.
- **Résine iso-phtalique** : Si le polyester est synthétisé à partir d'un mélange d'anhydride maléique (ou des diacides équivalents) et d'acide iso-phtalique, ainsi que d'un ou plusieurs glycols.

#### I.4.3. Synthèse de polyester insaturé

La synthèse du polyester est divisée en deux étapes :

##### • Première étape : La formation de la résine

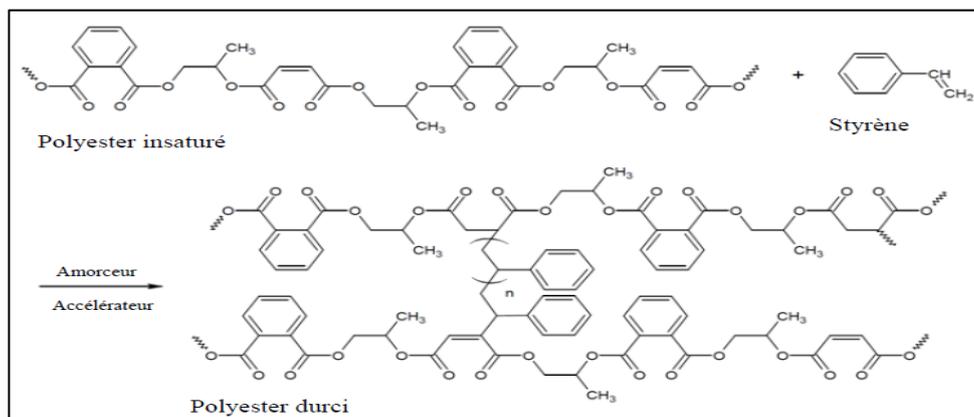
Les prépolymères de polyester insaturé sont obtenus à l'aide d'un ou plusieurs acides et/ou dianhydrides. Entre 60 et 130°C, des monoesters seront synthétisés en ajoutant de l'éthylène glycol à des anhydrides d'acides, et en augmentant la température entre 160 et 200°C, des prépolymères et des alcools seront formés par polycondensation de fonctions acides. Le prépolymère est dissous dans un monomère insaturé, généralement du styrène. Ce dernier a un double rôle, étant soit un diluant, soit un réactif (il réticule avec les doubles liaisons du prépolymère polyester) pour former la résine [21].



**Figure 13 :** Synthèse du pré-polymère polyester insaturé par polycondensation d'un monoester [21].

• **Deuxième étape : Réticulation de la résine**

La copolymérisation radicalaire entre les polyesters et les diluants réactifs conduit à la formation de gels chimiques, qui se définissent par l'apparition d'un réseau tridimensionnel et conduisent à un état de transition liquide à viscoélastique [22].



**Figure 14 :** Réaction de copolymérisation de polyester insaturé –Styrène [22].

#### I.4.4. Propriétés et caractéristique des polyesters insaturés

##### A. Propriétés chimiques

Les polyesters résistent aux acides non oxydants, aux solutions à température ambiante et aux solvants tels que les alcools et les hydrocarbures aliphatiques, mais sont attaqués par les solvants chlorés, les esters, les acides oxydants, les cétones, les bases, etc. La dégradation des polyesters (fissures, cloquage) peut être observée en milieu humide [23].

## B. Propriétés mécaniques

La résine UP est une résine rarement utilisée seule, généralement en association avec des charges (carbonate de calcium ; silice, mica...) ou des fibres. Les propriétés mécaniques observées dans le produit fini sont entièrement dépendantes de la nature de l'agent de renforcement, l'humidité et la température ambiante n'affectent en rien les propriétés mécaniques du produit lors de la mise en œuvre. Les propriétés mécaniques des polyesters insaturés sont regroupées dans le tableau 3.

**Tableau 3:** Propriétés mécaniques des polyesters insaturés (UP) [24].

Contrainte à la rupture en flexion	90 à 130 MPA
contrainte à la rupture de traction	50 à 80 MPA
Module d'élasticité en traction	2, 8 A à 3, 5 Gpa
Module d'élasticité en flexion	3 à 4, 5 Gpa
Allongement à la rupture en traction	2 à 5 %
Allongement à la rupture en flexion	7 à 9 %
Résistance en compression	90 à 200 MPA
Résistance en cisaillement	100 MPA

## C. Propriétés physiques

- Densité allant de 1, 13 à 1, 50 ;

- Retrait : C'est une des propriétés incontournables et gênantes du polyester, car elle accompagne toute copolymérisation et est liée au taux de doubles liaisons, qui est de l'ordre de 6 à 10 %.

- Dureté : Elle dépend de la température de mesure et de la matière première.

Il est exprimé en barèmes classiques : Barcol (35 à 40) ou Persoz (230 à 250).

Certaines propriétés de la résine de polyester insaturé sont énumérées dans le tableau[4]:

**Tableau 4:** Quelques propriétés de la résine polyester insaturé [25].

Propriétés	UP
Densité (gm/cm <sup>3</sup> )	1, 4
T° d'utilisation (°C)	70-80
Élongation à la rupture (25°C)	1, 5 – 2 %
T° de stabilité (°C)	220
Taux de Poisson ( $\nu$ )	0, 37- 0, 39
Température max (°C)	60-200

#### I.4.5. Avantages et inconvénients des polyesters insaturés

Le tableau 5 décrit certains des avantages et des inconvénients des résines de polyester insaturé.

**Tableau 5:** Les avantages et les inconvénients de résine polyester insaturé [26].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prix réduit</li> <li>• Bonne mouillabilité des fibres et des tissus renforts</li> <li>• Bonne résistance chimique</li> <li>• Mise en œuvre facile</li> <li>• Bonne tenue en température</li> <li>• Transparence</li> <li>• Durcissement rapide</li> <li>• Bonne résistance à la traction</li> <li>• Etuvage non indispensable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inflammabilité (sauf résines chlorées)</li> <li>• Faible résistance à la fatigue</li> <li>• Conservation limitée due à l'évaporation de styrène</li> <li>• Odeur nauséabonde</li> <li>• Difficulté des mélanges en faible quantité</li> </ul>

## **I.5. Adhésion interfaciale**

### **I.5.1. Notion d'adhésion**

Typiquement, les liaisons fibre/matrice sont contrôlées par une ou plusieurs interfaces et la présence d'interfaces. L'interface est la zone concentrique à la fibre, de faible épaisseur, formée par un ou plusieurs des composants de base du matériau composite au cours de son élaboration. Il peut également s'agir d'une couche mince introduite volontairement pour protéger la fibre ou pour contribuer à améliorer la compatibilité chimique fibre/matrice. Les interfaces représentent les interfaces de surfaces ou de fibres ou de matrices qui séparent les interfaces les unes des autres [27].

### **I.5.2. Modification d'interface**

Les fibres végétales ont de nombreuses propriétés, mais présentent également certains inconvénients à les associer à des matrices thermodures, du fait de leurs propriétés antagonistes, la première hydrophilie et la seconde hydrophobicité créent des incohérences dans la compatibilité de l'interface fibre/matrice.

L'effet de l'humidité sur les matériaux composites est très préoccupant car, dans les applications extérieures potentielles, l'absorption d'humidité peut avoir un impact significatif sur ces matériaux. Les liaisons entre les fibres naturelles (contenant des groupes hydroxyle et d'autres groupes polaires) et la matrice polymère relativement hydrophobe s'affaiblissent avec une forte absorption d'eau, et les propriétés mécaniques diminuent dans une large mesure dans des conditions humides, ce qui est causé par l'interface affaiblie. Pour améliorer l'adhésion fibre/matrice, des modifications physiques et/ou chimiques ont été utilisées [28] :

#### **I.5.2.1. Modifications physiques**

Les méthodes physiques provoquent des changements dans la structure et les propriétés de surface des fibres cellulosiques ou des matrices thermodurcissables. On peut citer [1] :

- Exposition aux UV et rayons  $\gamma$  ;
- Traitement de choc électrique (corona, plasma froid).
- Radiothérapie.

### I.5.2.2. Modifications chimiques

La modification de la surface par voie chimique vise à rendre le matériau polaire de renfort organophile, le rendant compatible avec la matrice organique.

Les réactions chimiques qui peuvent se produire avec les fibres de cellulose sont les mêmes que celles qui peuvent se produire avec les alcools. On retrouve principalement des réactions d'oxydation, d'estérification, d'éthérisation et de copolymérisation ou de greffage de polymères linéaires ou de chaînes moléculaires organiques simples. Dans tous les cas, des groupements hydroxyles sont utilisés, notamment ceux en position C6. Malheureusement, le caractère cristallin remarquable des fibres de cellulose est un facteur limitant l'accessibilité des réactifs aux groupements hydroxyles.

#### • Estérification

Dans la plupart des cas, l'estérification de la cellulose est réalisée le plus souvent en milieu acide à l'aide d'anhydrides correspondant à des acides. Il peut obtenir des sulfates, des phosphates et des acétates de cellulose, et d'autres types d'esters de cellulose [3].

#### • Traitement alcalin

Parmi les traitements chimiques utilisés pour améliorer l'interface entre les fibres naturelles et les matrices polymères

Il consiste à immerger la charge dans une solution de soude plus ou moins concentrée pendant des dizaines de minutes à température ambiante ou sous reflux. La soude est le réactif chimique le plus utilisé pour blanchir ou laver les surfaces en fibres. Afin de modifier l'état de surface, il est traité dans de la soude à faible concentration [3].

#### • Traitement par les silanes

Parmi divers agents de couplage, les agents de couplage au silane peuvent modifier efficacement les propriétés de l'interface fibre-matrice. Le greffage silane repose sur l'utilisation de réactifs à groupements terminaux réactifs capables de réagir avec la matrice à une extrémité et avec les groupements hydroxyles de la fibre à l'autre extrémité. Les groupes alkoxy ou éthoxy sont des groupes terminaux qui peuvent réagir avec les groupes hydroxyle des fibres pour former des liaisons covalentes stables. Les groupes terminaux qui peuvent réagir avec la matrice varient en fonction du type de la matrice polymère. [28].

#### • Agents comptabilisant

L'ajout d'un agent de couplage est l'une des méthodes chimiques importantes, qui peut améliorer l'adhérence interfaciale. La composition chimique des agents de couplage leur

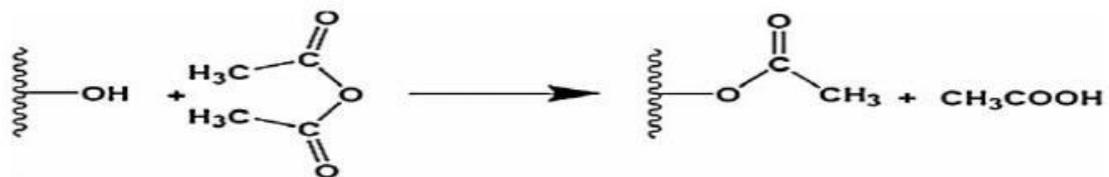
permet de réagir avec la surface de la fibre, formant un pont de liaison chimique entre la fibre et la matrice [9].

### •L'acétylation

C'est un traitement chimique permettant de :

- Stabiliser les parois des cellules contre l'humidité ;
- Améliorer la stabilité dimensionnelle.
- Introduire la plastification des fibres cellulosiques par estérification

L'acétylation est basée sur la réaction des groupes hydroxyles des parois de la lignocellulose avec l'acide acétique ou propénoïque à haute température. Le prétraitement des fibres par des groupes acétyle avec des substitués de l'anhydride acétique des groupes hydroxyles de la paroi cellulaire, modifient les propriétés de ces fibres afin qu'ils deviennent hydrophobes. Les groupes hydroxyles qui réagissent avec les réactifs sont ceux de la lignine et de l'hémicellulose (matériaux amorphes), tandis que les groupes hydroxyles de la cellulose cristalline sont très denses en raison de la présence de liaisons hydrogène, ce qui empêche la diffusion du réactif et donne lieu donc à des degrés très faibles du taux de réaction [29].



**Figure 15** : Réaction d'acétylation [29].

**Dhanalakshmi et al [30]**, ont étudiés la modification de la surface des fibres d'arec. La fibre d'arec subit divers traitements chimiques tels que le traitement alcalin, le traitement au permanganate, la benzylation, acrylation et l'acétylation. Les résultats morphologiques des fibres d'arec traitées à l'acide acétique ont montrés que la surface devenait plus rugueuse en raison du remplacement des groupes hydroxyle hydrophiles par des groupes acétyle hydrophobes.

**Ghali et al [31]** ont évalué les propriétés mécaniques de composites polyester insaturé/fibres grasses modifiées par de la soude et de l'acide acétique. Les résultats montrent que les propriétés mécaniques des composites acétylés sont améliorées

S .M. Luz et al [32] sur les matériaux composites à base du polypropylène(PP)/ fibre de bagasse modifiées chimiquement par le processus d'acétylation, montre que les résultats révèle une diminution les propriétés mécaniques de la cristallinité des composites renforcés par des fibres traitées par rapport aux composites non traités. Le processus d'acétylation des fibres à provoqué la plastification du matériau.

V. Tserki et al [33], dont leur étude de l'effet de traitement acétylation et propanoylation appliquées aux fibres de lin, de chanvre et du bois. Ils ont également montré que la cristallinité des fibres traitées a diminué légèrement en raison de l'estérification.

### I.6. Mise en œuvre des matériaux composites.

Il existe plusieurs méthodes pour élaborer et mettre en forme les composites qui peuvent être regroupées en catégorie : [34]

- Par extrusion, très utilisée avec les thermoplastiques ;
- Par imprégnation, utilisée souvent avec les tissus et les fils.
- Par dépôt pour les composites en sandwichs.

Les formes de ces matériaux sont définit par le moulage qui peut être réalisé de plusieurs façons : [34]

- Par compression (à froid, à chaud, par injection de résine): pour obtenir des formes profondes et délicates. Il s'agit d'une méthode utilisée pour les composites à fort taux de renfort ou des pièces produites en grande quantité ;

- Sous vide (pour des pièces de petites et moyennes séries).

- Par centrifugation: technique réservée pour les formes cylindriques (tubes, tuyaux).

- Sous pression: méthode la plus simple permettant l'obtention de pièces en grande série et à bas prix. Le taux de renfort est toutefois limité.

- En continu: les pièces obtenues sont planes ou ondulés, les composites en sandwichs Sont souvent préparés par cette technique.

- Par pultrusion qui intervient d'habitude après imprégnation des fibres (fils, stratifiés, tissus), les profils obtenus sont rectilignes ou en courbes à section constante. Cette Technique donne des matériaux à caractéristiques mécaniques élevées suivant l'axe, car les taux de fibres peuvent atteindre 80%.

- Par enroulement filamentaire (circonférentiel, hélicoïdal, mandrin) permettant la conception de pièces (cylindriques et sphériques) avancées. La proportion de fibres dans le

composite peut atteindre 80% donc de hautes caractéristiques mécaniques. Néanmoins, c'est une méthode très coûteuse.

### **I.7. Application des composites à matrice thermodurcissable**

Au cours de la dernière décennie, la valeur technologique des matériaux composites à base de fibres n'a fait que croître. Leur introduction a révolutionné certains domaines, tels que [35] :

- Domaine aéronautique (avion et ses accessoires intérieurs). Les matériaux composites utilisés doivent donc avoir une flexibilité importante afin de résister aux forces subies ;
- Domaine militaire : Construction navale militaire. Insensible à la corrosion et résistant aux environnements agressifs.
- Domaine de l'Automobile : L'utilisation des composites fibres longues concerne trois grands domaines du véhicule : l'espace sous-capot, la carrosserie et le soubassement. L'habitacle est le domaine privilégié des matières plastiques mais principalement à l'état non renforcé. L'utilisation est donc limitée à des applications spécifiques.
- Domaine ferroviaire : La légèreté, la capacité à supporter les efforts et grande liberté de forme font des matériaux composites un choix innovant pour l'industrie ferroviaire. Généralement utilisées aux supports de phare, bandeaux lumineux (TGV, Métro), nez, face avant, habillages intérieurs.
  - Dans le domaine de la construction (ponts, bâtiments).
  - Dans les sports et loisirs : Les composites se sont imposés dans les sports et les loisirs, leur bon comportement à l'humidité et à la corrosion, ainsi une grande rigidité, leur bonne tenue à la fatigue répétée.

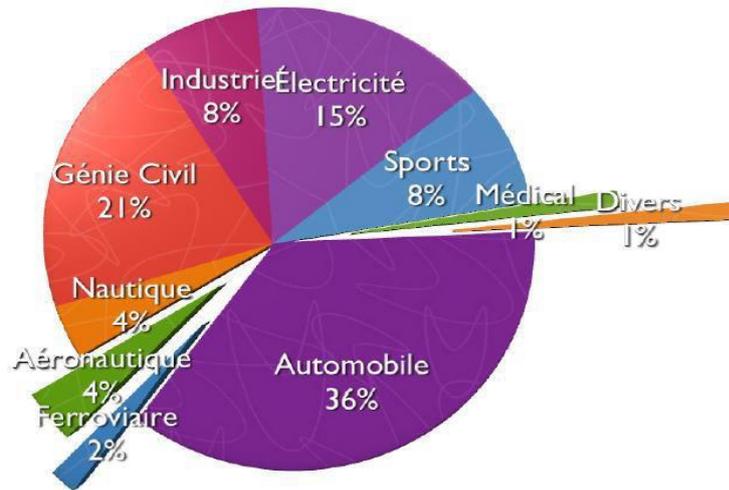


Figure 16 : Répartition des composites par domaines d'application [36].

## I.8. États d'art sur les composites à matrice thermdurcissable renforcées par des fibres végétales

**G. Kalusuraman et al (2020) [37]**, se sont intéressés dans cette étude, au composite de polyester à fibres végétales (*luffa cylindrica*). Les propriétés d'un composite de polyester à fibres végétales (*luffa cylindrica*) sont étudiées en fonction du traitement de surface des fibres (avec NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et silane). Les traitements de surface n'ont pas significativement affecté la résistance aux chocs des composites. Les composites ont été préparés par moulage par compression et caractérisés par thermogravimétrie et analyses dynamiques-mécaniques. Cependant, la résistance à la traction du composite traité par NaOH est plus élevée par rapport aux composites traités par  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et par tri-chlore-vinyle silane et le TGA était significativement modifié dans les composites traités au  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La traction et la résistance à la flexion a également montré un effet positif avec le traitement. La microscopie électronique a révélé les modes de rupture dans les composites testés en statique et les propriétés générales obtenues indiquent que les composites ne peuvent être utilisés que pour des applications à faible charge. En conséquence ce qui attribue des bonnes propriétés mécaniques c'est l'amélioration de la compatibilité fibre/matrice et l'augmentation de la rugosité des fibres par le silane.

**Weronika Gieparda et al (2021) [38]**, le but de leur étude était d'améliorer les propriétés mécaniques et de réduire l'inflammabilité des prés imprégnés en utilisant un matériau de renforcement chimiquement modifié. L'utilisation de l'aminosilane (AmSil) était meilleure dans le domaine de la réduction de l'inflammabilité des fibres naturelles. A cet effet, l'inflammabilité de la fibre préparée – les échantillons ont été testés au microcalorimètre

(PCFC). Il a été possible de modifier avec succès des stratifils avec diverses masses linéaires et des tissus de lin constitués de ces stratifils et d'obtenir un matériau lignocellulosique avec une adhérence améliorée à la résine époxy. L'amélioration de l'inflammabilité des composites a été testée selon Les stratifiés fabriqués à partir de tissu de lin brut composé de 2000 tex mèches qui avaient été modifiés avec du vinylsilane (1% w/w) et de l'APP (5% w/w) et de la résine époxy avec 30% (w/w) plus d'APP ont produit le meilleur résultat.

**Sakthi Vadivel.K et Gavinda samy.P(2020) [39]**, se sont intéressés à la préparation et la caractérisation des composites d'acacia et de cactus traités et non traités. un analyseur thermogravimétrique a été utilisé pour examiner la dégradation thermique et la stabilité des fibres et composites d'acacia et de cactus traités et non traités avec un pourcentage en volume de 25 % et une longueur de fibre de 30 mm. Pour tous les échantillons composites, la détérioration et la perte de poids les plus élevées se sont produites entre 280°C et 450°C. Par rapport aux fibres et composites non traités, la stabilité thermique des fibres et composites traités s'avère supérieure. Les résultats des essais ont clairement montré que les composites polymères renforcés de fibres traités à des températures inférieures à 300°C avaient une efficacité plus élevée.

**Kusmono et al(2020) [40]**, Ce travail porte sur l'étude de l'effet des traitements alcalin, et au silane et de la combinaison des deux traitements sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites à matrice polyester insaturé était particulièrement intéressant. Les traitements chimiques ont amélioré de façon substantielle la résistance à la traction et à la flexion des composites WFP. Le composite WFP traité avec la soude avait une stabilité thermique légèrement meilleure que les composites non traités et traités au silane. L'utilisation d'un mélange de traitement alcalin et de silane a amélioré les propriétés thermiques et mécaniques des composites. En éliminant l'hémicellulose, la lignine et la cire de la surface des fibres et en améliorant le contact de surface entre les fibres et la matrice, le traitement alcalin améliore les caractéristiques d'adhésion de la surface des fibres. Le silane agit comme un promoteur d'adhésion entre les fibres de renforcement et la matrice de résine polymère en améliorant le contact de surface entre les fibres et la matrice.

**S. Muthuraman et al (2021) [41]**, Se sont intéressés dans cette étude, aux feuilles de palmier (FP) qui ont été collectées dans le Sultanat d'Oman et traitées avec une solution de NaOH. Ce composite hybride léger en polymère DPF présente une densité inférieure de 20 à 25 % à celle du composite en polymère fibre de verre. Une charge de 30 % avec 5 % de

fibres DPF traités à l'alcali montre une résistance optimale par rapport aux autres composites. L'image MEB de l'échantillon de fracture de charge de traction du composite 40 :60 % montre une fracture fragile, et on a également observé une fracture similaire dans l'échantillon 50 :50 % de fibre de 0, 75 mm. La déformation plastique dans la fracture de traction de l'échantillon 30 :70% fibre taille 750 mm. De tous les résultats testés ci-dessus, il a été constaté que ce matériau composite peut être moulé de n'importe quelle forme et style. Ce composite est durable, a une bonne finition de surface, n'a pas tendance à rétrécir (imperméable à l'eau), à se dilater ou à se déformer, a une bonne résistance, un poids léger avec une faible densité, des propriétés isolantes (résistance à la chaleur) et économique, nécessite peu d'entretien, résiste à la corrosion, résiste à la chaleur (contraction / expansion), peut supporter l'usure, supporte les vis et les taches de surface.

L'objectif de l'étude de **A.S.Singha. et al (2017) [42]**, est la préparation et la caractérisation des composites a base d'une matrice polyester insaturé renforcée par des fibres de particules optima brutes et modifiées en surface par un traitement alcalin, salinisation et benzylation.

La résistance thermique des composites à fibres modifiées a été grandement améliorée par rapport aux composites à fibres non modifiées (facteur de dissipation et résistance diélectrique). Les attributs électriques ont également été pris en compte. Les résultats des propriétés mécaniques et thermiques ont été augmentés considérablement après la modification de surface des fibres.les composites renforcés par des fibres benzoylées présentaient la résistance mécanique la plus élevée parmi les fibres à particules modifiées en surface, suivies par les fibres salinisées, et enfin les fibres mercerisées. Les paramètres diélectriques (constante diélectrique, perte diélectrique, facteur de dissipation et résistance diélectrique) des composites de fibres modifiées, ainsi que leur résistance thermique, ont été considérablement améliorés par rapport aux fibres non modifiées.

L'objectif principal de la recherche de **S. Sivakumar, et al, (2021) [43]**, est d'étudier les propriétés de traction et de flexion des composites de polyester renforcés de fibres naturelles de Palmier qui ont été non traités et traités par le permanganate de potassium. Pour les applications techniques avancées, la fibre naturelle est un excellent substitut à la fibre synthétique renforcée par des composites polymères. La fibre de Palmier sert de renfort, tandis que la résine de polyester sert de matrice. Des techniques de moulage à la main ont été utilisées pour créer des plaques composites. Les caractéristiques de traction et de flexion

des composites en fibres de palmier traitées sont remarquables. Les tests de traction ont révélé que la résistance ultime est d'environ 48 MPa, avec un allongement de rupture de 6 %. La résistance à la flexion devrait être de l'ordre de 64 MPa.

## *Chapitre II*

### *Matériaux utilisés et techniques expérimentales*

## II.1. Présentation des matériaux utilisés

### II.1.1. Polyester insaturé (UP)

La résine polyester insaturée utilisée est une *POLYLITE 442-100* à base d'acide orthophtalique fabriquée et commercialisée par *RECHOLD*. C'est une résine à faible réactivité pré-accélérée destinée à toute application en moulage en contact, sous vide, par compression ou par transfert de résine. La résine est catalysée à l'aide d'une solution de peroxyde, nommée *PMEC 50* (solution à 50 % par masse de peroxyde de méthyléthylcétone dans le diméthylphtalate titrant 9% à 9, 2% d'oxygène actif). Les caractéristiques des produits utilisés sont résumées dans les tableaux **6, 7**

**Tableau 6:** Caractéristiques de la résine (UP) avant ajout de catalyseur

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

**Tableau 7:** Caractéristiques de la résine (UP) après ajout de catalyseur

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

### II.1.2. Durcisseur

Les catalyseurs sont des peroxydes organiques qui provoquent ou accélèrent des réactions sans subir de transformations visibles (comme le peroxyde de benzoyle). Chaque peroxyde a sa propre stabilité thermique unique. Pour les résines liquides, les durcisseurs agissent comme un agent de réticulation.

**Tableau 8:** Caractéristiques du catalyseur P MEC 50.

Densité à 20°C	≈ 1.14 g /cm <sup>3</sup>
Oxygène actif	9.0 – 9.2 (%massique)
Température de stockage	25 °C max
Couleur	Claire
Stockage	6 mois

### II.1.3. Cellulose microcristalline

Le renforcement du polyester insaturé (UP) a été effectué par la cellulose microcristalline (CMC) du type *Avicel®*, Art 2330 *Merk Darmstadt*. Son diamètre est inférieur à 100 µm.

### II.1.4. Cire de démoulage

Elle est utilisée pour faciliter le façonnage de la résine et réduire sa tendance à adhérer aux moules et mandrins.

### II.1.5. Réactifs

Les différents réactifs utilisés pour la modification chimique de la cellulose sont les suivants:

#### II.1.5.1. L'anhydride acétique ( C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> )

L'anhydride acétique est le réactif utilisé pour l'acétylation de la cellulose microcristalline, il est fourni par *PR NORMAPUR AR*. Le tableau 9 illustre les principales caractéristiques d'anhydride acétique.

**Tableau 9:** Caractéristiques d'anhydride acétique.

Caractéristiques	Valeurs
Pureté (%)	102, 09
Masse moléculaire (g/mol)	102, 09
Point d'ébullition (°C)	140
Densité	1, 08

### II.1.5.2. Acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH)

Ou acide éthanoïque est un acide organique liquide incolore et inflammable. Il est utilisé comme additif alimentaire, en photographie, dans la fabrication de plastiques tel le polyéthylène téréphtalate (PET) ou l'acétate de cellulose, utile à la production d'acétate de vinyle (peintures, adhésifs), et de solvants organiques. Il est utilisé notamment comme fongicide.

### II.1.5.3. Acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Est le plus fort des acides simples, c'est un produit irritant et corrosif. Ce diacide est incolore et inodore. Dans l'eau, il libère des ions hydronium, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, et des ions sulfates, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Il est employé pour la production de textiles, le traitement de minerais, le raffinage du pétrole, le décapage des métaux et la synthèse de colorants, explosifs, détergents, etc.

## II.2. Techniques expérimentales

### II.2.1. Modification chimique de la CMC par acétylation

Dans un ballon on introduit 15 g de fibre microcristalline avec 36, 25 ml (38g) d'acide acétique, le ballon a été mis dans un bain thermostat à 35°C durant 45min sous agitation magnétique continu, ensuite 12, 5ml (12g) d'acide acétique et 0, 05 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré ont été ajoutés, la réaction continue durant 1h à 35°C. Après refroidissement du mélange à température ambiante, 7 ml d'anhydride acétique et 0, 3 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été ajoutés. Le contenu du ballon est maintenu à température ambiante durant 15min, ensuite la température de mélange a été augmentée pour atteindre 50°C. Finalement le mélange a été filtré, lavé par l'eau distillée, séché à température ambiante pour obtenir l'acétate de cellulose.



Figure 17 : Installation du traitement par acétylation de la CMC

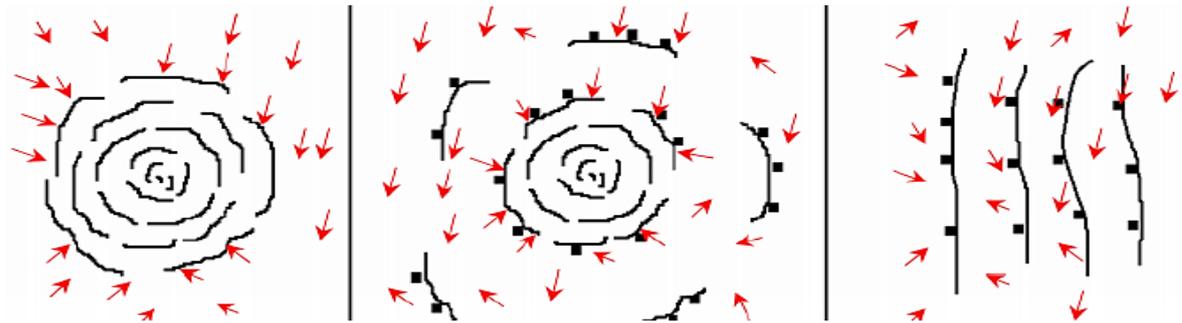


Figure 18 : Représentation schématique des étapes d'acétylation de fibres cellulosiques



Figure 19 : Cellulose microcristalline après modification chimique

### II.2.2. Elaboration des matériaux

Différentes formulations à base de Polyester insaturé (UP) et de la cellulose microcristalline ont été préparées par élaboration des éprouvettes à température ambiante en ajoutant dans la résine pré-accélérée 2% de P MEC 50.

**Belloul N et al [44]**, ont constaté que l'utilisation d'une résine pré-accélérée avec 2% de P MEC 50 à température ambiante permet d'atteindre des propriétés mécaniques optimales.

La préparation des éprouvettes des différentes formulations UP et UP/CMCT et UP/CMCNT est effectuée par coulée dans des moules en aluminium et en silicone et conçus selon les dimensions requises par les normes NF T 46-002 pour la traction, NF T 51-001 pour la flexion. Les éprouvettes sont démoulées après avoir été conditionnées à température ambiante pendant 24 heures, puis soumises à une post-cuisson de 16 heures à 40°C. Cette température est suffisamment élevée pour provoquer la réticulation des éprouvettes sans le renfort fibreux.

Le Tableau suivant montre les compositions massiques des différentes formulations des composites UP/CMC.

**Tableau 10:** Compositions massiques des différentes formulations UP/CMC.

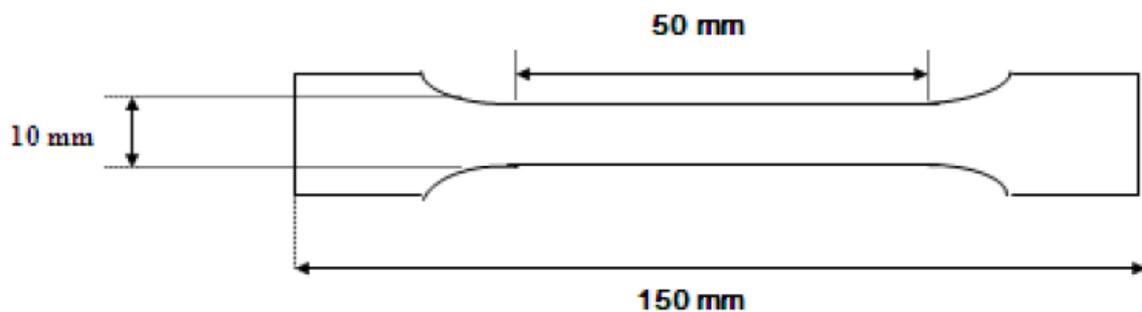
	UP (%)	FCMCNT(%)	FCMCT(%)	PMCE(%)
<b>F0</b>	98	-	-	2
<b>F 1% NT</b>	97	1	-	2
<b>F 5% NT</b>	93	4	-	2
<b>F 1% T</b>	97	-	1	2
<b>F 5% T</b>	93	-	4	2



**Figure 20 :** Elaboration et préparation des éprouvettes des différentes formulations UP et UP/CMCT et UP/CMCNT

### II.2.3. Eprouvettes

Les éprouvettes du composite élaborées par coulée, conçus selon les dimensions requises par les normes NF T 46-002 pour la traction (**figure 21**), NF T 51-001 pour la flexion (**figure 22**)



**Figure 21 :** Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la traction

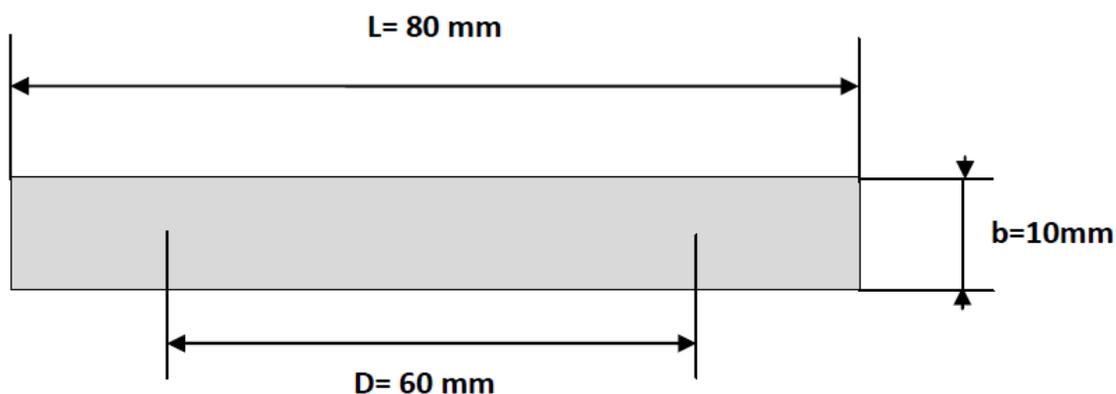


Figure 22 : Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la flexion

### II.3. Techniques de caractérisation

#### II.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels qui apparaissent sous forme de bandes d'absorptions. Les spectres IR de la cellulose traitée et non traitée ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de modèle *SHIMADZU FTIR-8400S* et le dépouillement des spectres est effectué dans la zone comprise entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , le nombre de scans effectué est 20 scans à une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

-L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de pastilles.

-Elles sont préparées sous une pression de l'ordre de 100 kN, à partir d'un mélange constitué de 0.08 g de KBr et 0.001 g de l'échantillon à caractériser (cellulose traitée et non traitée). Cette analyse est faite dans le but de confirmer la réaction d'acétylation de la cellulose réalisée par l'anhydride acétique et par l'acide acétique respectivement.

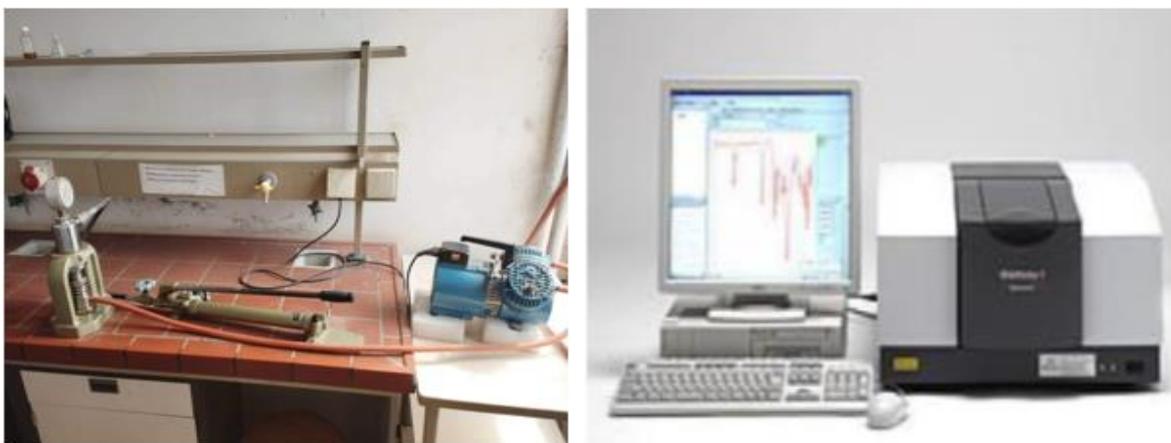


Figure 23 : Spectromètre IRTF de modèle SHAMADZU FTIR-8400S.



Figure 24 : Spectromètre IRTF

### II.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique est utilisée afin d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon lors d'une montée en température. Les expériences ont été réalisées sur un appareil LINSEIS STA PT 1600, piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 10 à 25 mg d'échantillon est introduite dans un creuset en alumine.



Figure 25 : Machine thermogravimétriques (ATG)

## II.4. Caractéristiques mécaniques

### II.4.1. Test de traction

L'essai de traction consiste à déterminer la déformation de l'éprouvette sous l'application d'une charge avec une vitesse définie. Cet essai permet de déterminer le module d'élasticité E (MPa) ou module de Young, qui n'est autre que la constante qui relie la contrainte de traction ( $\delta$ ) et la déformation ( $\varepsilon$ ) dans le domaine de déformation élastique, nous donnant ainsi une idée sur la rigidité du matériau, et ensuite, Les équations utilisées pour définir ces paramètres sont les suivantes :

$$\sigma_{\text{élastique}} = E * \varepsilon_{\text{élastique}}$$

$$\delta = \frac{F}{S} \qquad \varepsilon \% = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

Avec :

- E : module d'Young appelé aussi ou module d'élasticité exprimé en MPa ou en GPa.
- $\delta$  : Contrainte à la rupture exprimée en MPa ou en GPa
- S : Section de l'éprouvette
- F : La force d'étirement
- $\varepsilon$  : Allongement à la rupture, exprimé en %,
- L : Longueur finale de l'éprouvette.
- $L_0$  : Longueur initiale de l'éprouvette.

Dans le présent travail, l'essai de traction a été effectuées au niveau de l'unité de recherche de l'université de Boumerdes à température ambiante sur une machine de traction de marque « *Zwick type 8306* » piloté par un logiciel. La vitesse de traction est maintenue constante à 5 mm /min. en moyenne 3 essais ont été réalisés pour chaque formulation.



Figure 26 : Machine de traction.

#### II.4.2. Essais de Flexion

Des essais de flexion sont effectués dans le but de déterminer et calculer le module de flexion ( $E_f$ ), la résistance à la rupture ainsi que le déplacement correspondant. Il a été réalisé au niveau de l'unité de recherche de l'université de Boumerdes à température ambiante sur une machine de flexion de marque «Zwick/Roell Z010 » piloté par logiciel. Ce test applique une charge au milieu d'une éprouvette supportée par deux supports.

Les équations suivantes ont été utilisées pour déterminer les paramètres indiqués ci-dessus :

$$E_f = \frac{F_p \cdot L^3}{4 \cdot b \cdot h^3}$$

D'où,

- L : Longueur entre appuis (mm).
- b : Largeur (mm).
- $F_p$ : Force mesurée à la limite proportionnelle (N).
- h : Épaisseur (mm)



**Figure 27** : Machine de flexion.

## *Chapitre III*

### *Résultats et Discussion*

### III.1. Analyse spectrale IRTF de la cellulose traitée et non traitée :

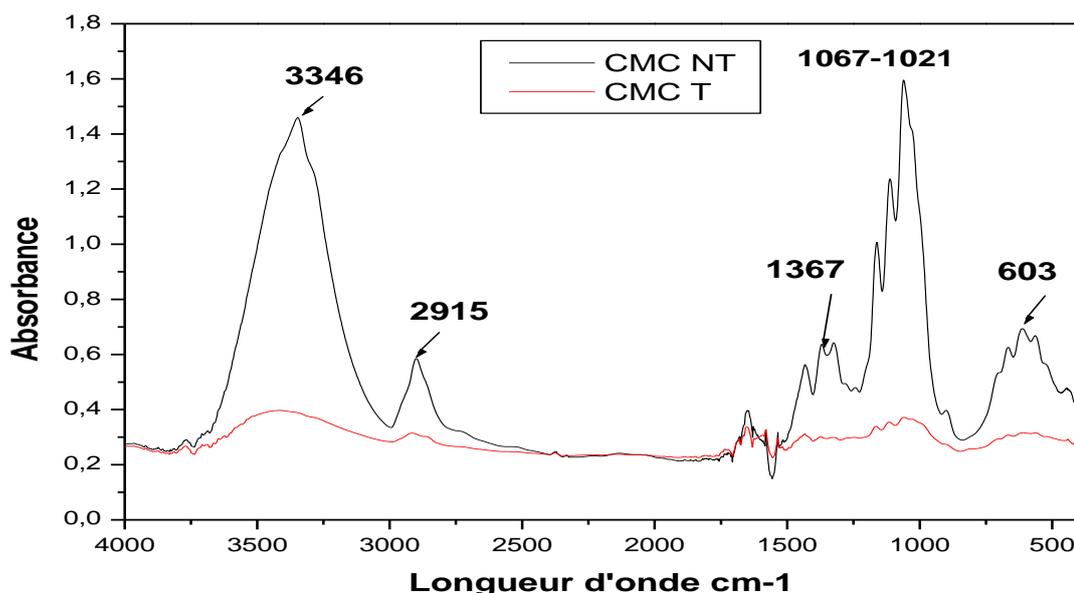
Le tableau 11 illustre quelques fonctions chimiques attribuées aux principales bandes d'absorptions de la cellulose

**Tableau 11:** Principales bandes d'absorption de la cellulose [45].

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Types d'élongations
3000-3600	Vibrations d'élongation des liaisons O-H des fonctions alcool.
950-1200	Vibrations des liaisons C-O des groupements alcool.
665 et 705	Vibrations de déformation hors du plan des fonctions OH des groupements alcool.
2900	Vibrations d'élongation des liaisons C-H.
2850	Vibrations d'élongation symétriques des groupements CH <sub>2</sub> .
1160	Vibrations d'élongation asymétriques de la liaison C-O-C de la cellulose.
500-700	Vibration de la molécule d'eau résiduelle dans la cellulose.

L'analyse IRTF peut indiquer les principales différences entre la cellulose traitée et non traitée, les changements et l'aspect de nouvelles bandes peuvent fournir des informations au sujet du déroulement de la modification chimique.

Le spectre IR présenté en figure 28 montre les différences entre les bandes d'absorption avant et après acétylation de la cellulose.



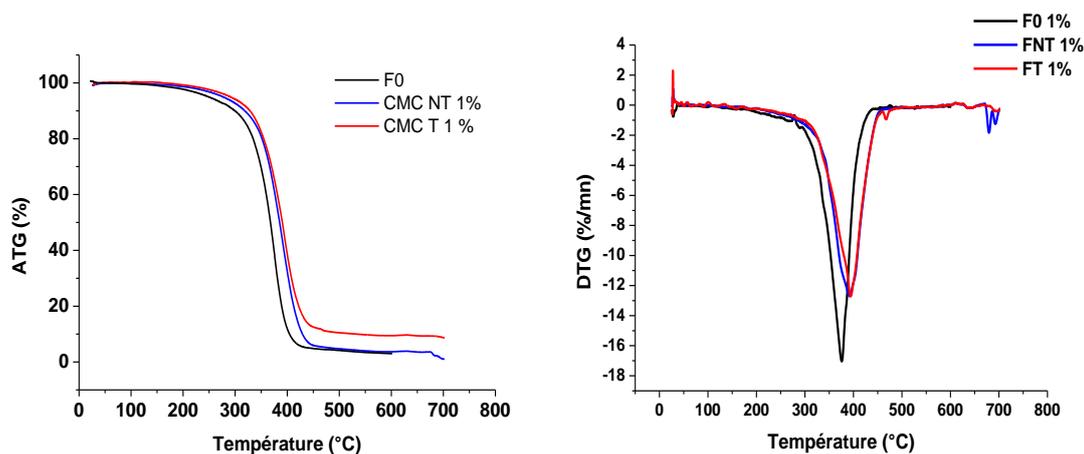
**Figure 28 :** Spectres IRTF de la cellulose non traitée et traitée par l'anhydride acétique.

Les changements principaux du spectre de la cellulose traitée par rapport à celui de la cellulose non traitée sont les suivants :

- Une réduction conséquente de l'intensité de la bande à 3346  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements OH de la cellulose. cette réduction est due à la substitution de l'hydrogène des groupements hydroxyles par des groupements acétyles ;
- On note également la diminution des bandes situées de 2915  $\text{cm}^{-1}$  à 603  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est dû au traitement chimique d'acétylation.

### III.2. Caractérisation thermique par analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

Pour observer le processus de décomposition thermique et de comprendre les effets des traitements sur la stabilité thermique des composites une analyse thermogravimétrique a été réalisée [46]. L'évolution de la perte de masse (TG) d'UP et des composites UP/CMCT et UP/CMCNT ainsi que leur dérivée (DTG) sont représentées sur les Figures 29 et 30 suivantes :



**Figure 29 :** Thermogrammes ATG/DTG d'UP, UP/CMCNT 1% et UP/CMCT 1%

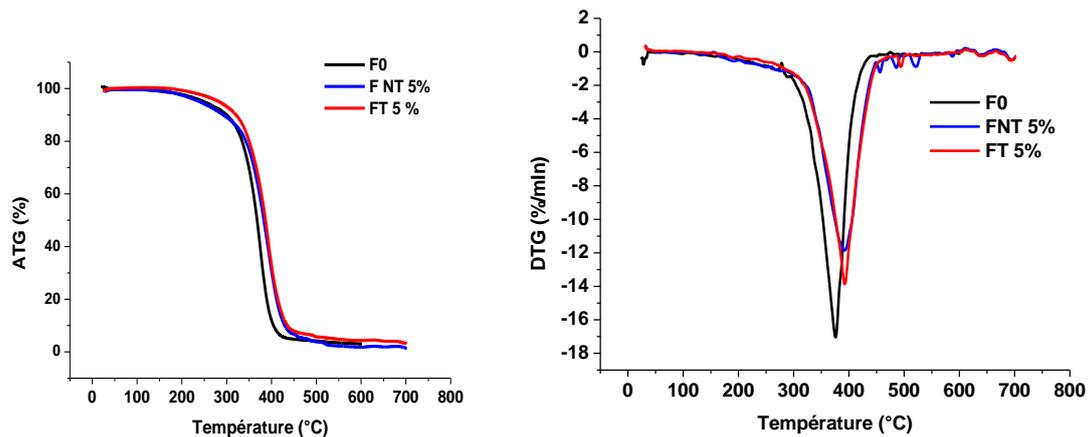
Selon la figure 29, on remarque que la résine polyester UP est stable jusqu'à 115°C elle perd 5 % de sa masse. Au-delà de 323°C la résine se dégrade significativement avec seulement 10% restant à 397°C. à 450°C, toute la matière organique a été dégradée.

D'après les thermogrammes ATG, on peut constater que les températures de début de décomposition des composites UP/CMCNT et UP/CMCT sont presque identiques à celle du UP vierge, En ce qui concerne le composite UP/CMCT, on remarque sur le thermogramme un décalage de température de début de décomposition vers les hautes températures 305°C, 327°C, signature d'une meilleure stabilité.

Les thermogrammes DTG montrent clairement que la température à la vitesse maximale du composite UP/cellulose microcristalline est supérieure à celle d'UP et la dégradation s'effectue avec une vitesse plus faible. On enregistre des températures à la vitesse maximale de l'ordre de 397 °C pour F0 et de 400°C pour la CMC NT avec des vitesses de l'ordre de 17%/min et 13,2%/min respectivement. cependant, on enregistre une vitesse maximale d'ordre 13%/min pour le composite UP/CMCT correspondant à une température de 410 °C.

Le tableau suivant représente les paramètres thermiques des matériaux UP, UP/CMCNT et UP/CMCT.

La figure 30 montre les thermogrammes ATG/DTG d'UP, de la cellulose non traitée 5% et de la cellulose traitée 5% par l'anhydride acétique.



**Figure 30 :** Thermogrammes ATG/DTG de l'UP, de CMC NT 5% et CMC T 5%.

Le thermogramme ATG et DTG des composites UP/CMCT 5%, sont plus stable par rapport à d'autres composites, sa vitesse de dégradation maximale est plus importante 13%/min et elle correspond à une température 403°C par rapport au composites UP et CMCNT avec des vitesses maximale 17%/min et 14,4%/min respectivement.

Ces résultats sont en accord avec ceux S.M. Luz et al [47]. Qui ont enregistré une augmentation de la stabilité thermique des composites UP/fibre d'alfa après traitement de la cellulose par acétylation. Même tendance est obtenue par G. Gardea- Hernandez et al [48]. qui ont enregistré une augmentation de la stabilité thermique des composites PP/fibre se bagasse par acétylation comparé aux composites non traités.

Le tableau 12 résume les températures de début de décomposition, les températures et les vitesses maximales de dégradation, ainsi que les taux de résidu.

**Tableau 12:** Comportements thermiques du UP et de ses composites

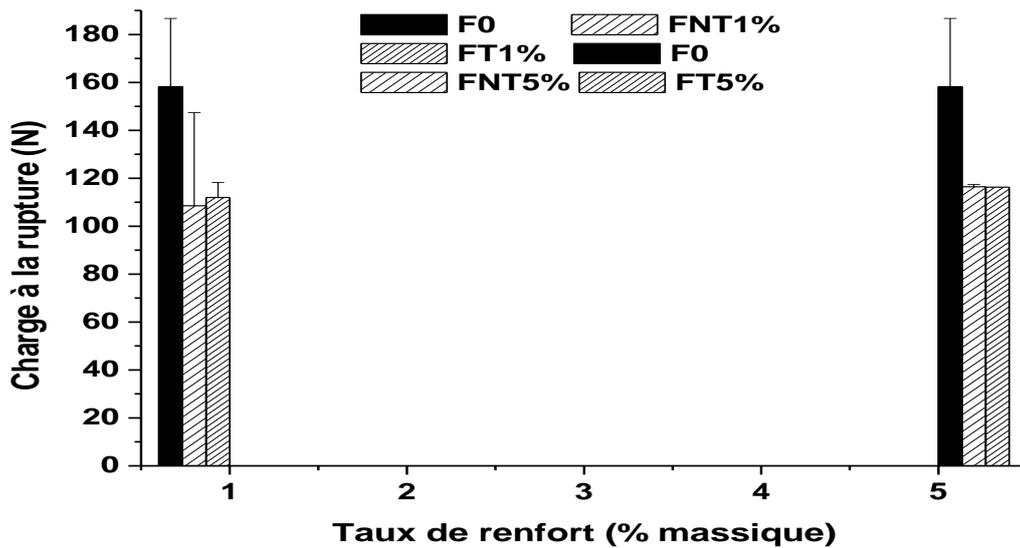
Caractéristique Echantillons	Température de début de décomposition (°C)	Température à la vitesse maximale de dégradation (°C)	vitesse maximale de dégradation (%/min)	Taux de résidu à 450 °C (%)
F0	115	397	17	3
FNT 1%	124	400	13,2	4
FT 1%	126	410	13	9
F0	115	397	17	3
FNT 5%	163	400	14,4	1
FT 5%	170	403	13	4

### III.3. Propriétés mécaniques

#### III.3.1. Test de flexion

L'évolution des propriétés mécaniques en flexion (La charge à la rupture de flexion, déplacement à la rupture de flexion) de la matrice UP et des composites UP/CMC traités et non traités sont représentés sur les figures 31 et 33.

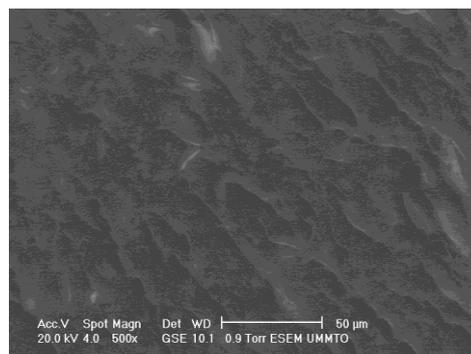
## A. Charge à la rupture de flexion



**Figure 31 :** Évolution de la charge à la rupture de flexion des composites UP/CMC en fonction du taux de charge traitée et non traitée.

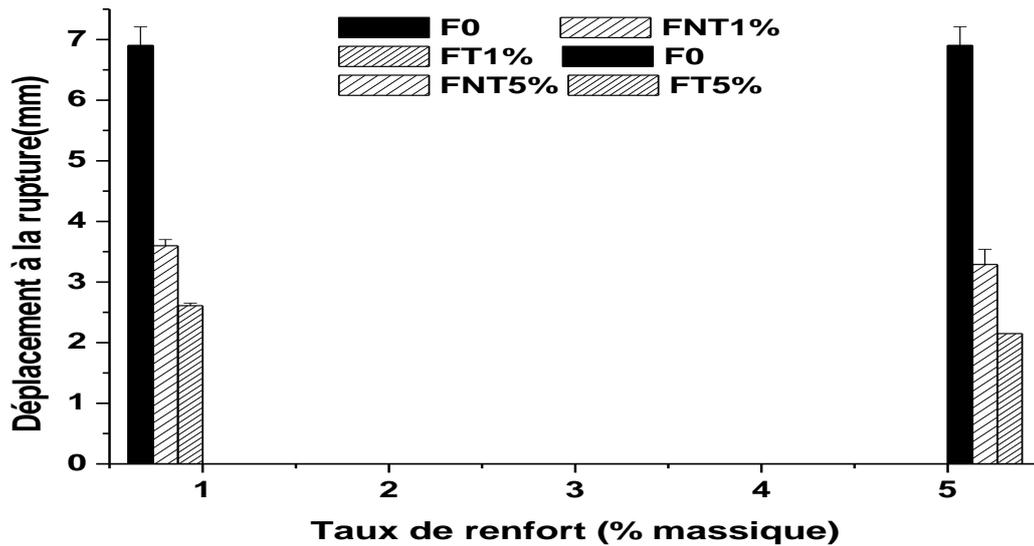
On constate que quand la CMCNT est rajoutée dans la matrice, une chute de la charge à la rupture pour la formulation FNT est observée. Ceci peut s'expliquer par une mauvaise dispersion de la CMC dans le composite UP/CMC ce qui engendre un affaiblissement de l'adhésion interfaciale des constituants du composite comme le montre la figure 32. [50].

Pour les composites traitées, on remarque une légère augmentation de la charge à la rupture comparée aux composites non traitées. Cette augmentation indique une amélioration de l'adhésion interfaciale entre les deux composants. par conséquent, les mélanges peuvent supporter des charges à la rupture de flexion plus élevées. [51]



**Figure 32 :** Cliché MEB de composite UP/CMCNT

### B. Déplacement à la rupture de flexion



**Figure 33 :** Évolution du déplacement à la rupture de flexion des composites UP/CMC.

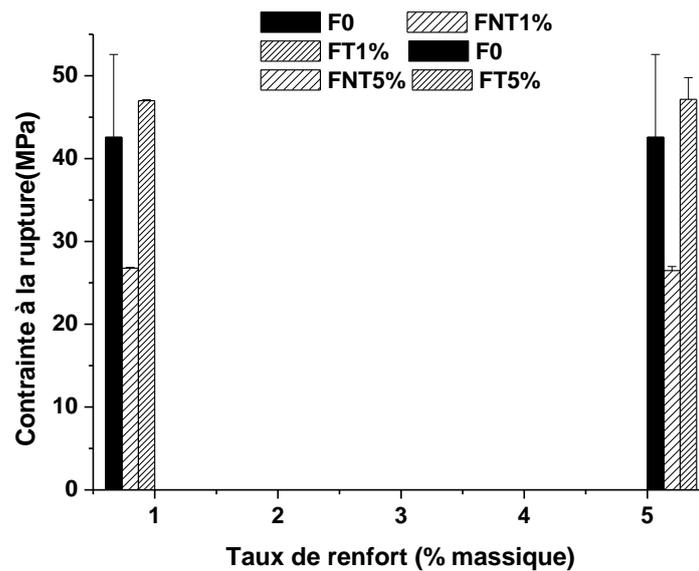
On remarque que le déplacement à la rupture diminue que ce soit pour les composites non traités ou traités en fonction du taux de charge. Cette diminution peut être liée dans le premier cas à l'incompatibilité entre la matrice et la charge qui perturbe l'adhésion entre les deux phases, ce qui fragilise le matériau en réduisant sa déformation [50].

L'acétylation des fibres diminue les propriétés mécaniques, mobilité des chaînes car elle provoque la plastification de matériaux par conséquent diminution du déplacement [47].

### III.3.2. Test de traction

Les résultats du test de traction à savoir la contrainte et l'allongement à la rupture, sont représentés sur les figures 34 et 35.

## A. Contrainte à la rupture de traction

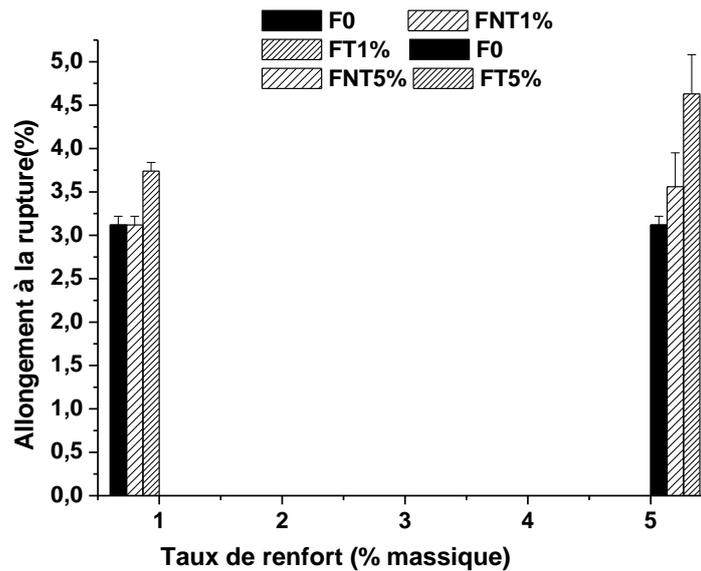


**Figure 34 :** Évolution de la contrainte à la rupture de traction des composites UP/CMC en fonction du taux de charge traitée et non traitée.

On remarque une diminution de la contrainte à la rupture des composites UP/CMCNT, comparée à la matrice pure UP. Cette diminution est due à une mauvaise dispersion de la charge dans la matrice, créant ainsi des agglomérats qui fait en sorte de stopper la propagation d'effort et par conséquent diminution de la contrainte. [50]

Cependant, les composites à base de CMC T, enregistre une augmentation de la contrainte à la rupture comparé aux composites non traités. cette amélioration est due à une meilleure adhésion interfaciale charge/matrice, d'où une amélioration de la compatibilité par la formation des liaisons entre les deux phases [51].

## B. Déformation à la rupture de la traction



**Figure 35 :** Évolution de l'allongement à la rupture des composites UP/CMC en fonction du taux de charge traitée et non traitée.

L'allongement à la rupture des formulations FT et FNT augmente au fur et à mesure que la teneur de la CMC augmente, Cela est dû à la diminution de la rigidité et aussi à certaine plastification de la cellulose.

Pour la formulation FNT une augmentation progressive en fonction du taux de charge est observée comparé à la résine UP. cette augmentation est due à une mauvaise adhésion interfaciale entre la matrice et la charge [50].

# *Conclusion Générale*

## *Conclusion Générale*

---

Dans notre étude nous avons réalisé une étude sur l'élaboration et la caractérisation des composites à matrice polyester insaturé chargée avec des différents taux (1%, 5%) de cellulose microcristalline non traitée et traitée.

Nous nous sommes intéressés particulièrement au problème d'adhésion à l'interface charge/matrice et à l'influence du taux de renfort ainsi que la modification chimique de la surface des fibres sur les propriétés des composites polyesters insaturé/cellulose microcristalline (UP/CMC).

Des composites à différents taux (1%, 5% en masse) de cellulose non traitée et traitée par l'anhydride acétique ont été préparés et caractérisés par plusieurs techniques. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) montre que les composites traités sont les plus stables que ceux non traités avec un gain de 5°C environs. Une diminution de la vitesse maximale de décomposition des composites traités et non traités par rapport à la matrice vierge et celle du composite traité par rapport au non traité.

- Le comportement mécanique des composites UP/CMC montre qu'avec l'augmentation du taux de CMC non traitée, la charge, le déplacement à la rupture de flexion et la contrainte à la rupture de traction diminuent par contre le déplacement à la rupture de traction a augmenté. cependant, avec le traitement on enregistre une amélioration dans la charge à la rupture de flexion, la déformation, contrainte à la rupture de traction et on a enregistré une diminution de déplacement à la rupture de flexion. alors on peut conclure que l'acétylation améliore les propriétés mécaniques des composites UP/CMC, en améliorant la compatibilité entre la matrice et la charge.

- À partir des résultats obtenus par les différentes techniques utilisées dans cette étude, on peut être conclu que la CMC, peut bien être utilisée comme renfort pour le polyester insaturé et le traitement d'acétylation utilisé à bien joué son rôle comme agent de lien entre la matrice et la charge en augmentant l'adhésion interfaciale entre les deux. Et il a prouvé aussi son efficacité dans l'amélioration des propriétés mécanique et thermiques des composites..

## *Liste bibliographie*

## *Liste bibliographie*

---

- [1] Denis Mihaela PANAITESCU, Michaela IORGA, Znia VULGA, Dan DONESCU, Maria DAN, Sever SERBAN et Doril FLREA, L'effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et des matières plastiques, (2007).
- [2] Belouadah Zoheyr, Contribution à l'étude d'endommagement et du comportement mécanique des matériaux composites renforcés par des fibres végétales existantes dans la région du Hodna, (2017).
- [3] Ihamouchen Chadia, thèse magister .Effet du traitement de surface sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des composites polyéthylène haute densité / farine de grignon d'olive, (2009).
- [4] Ben Siradj Mohamed Redha, Effet de la nature et du traitement de fibre végétale sur le comportement de brique de terre, (2020).
- [5] Sadat Salima, Étude et modélisation de comportements physiques d'un milieu composite à matrice polymère, (2017).
- [6] Malki Mohamed ; Nouali Hacene, Étude du vieillissement de matériaux composites à base de PVC et de fibres végétales, (2018).
- [7] Meghlaoui Bahia épouse Ould Ouali, Élaboration et caractérisation d'un composite biodégradable à matrice polymère et renfort naturel, (2020).
- [8] Madera Santana T.J, Soto Valdez H, Richardson M.O.W, Influence of surface treatment on the physicochemical properties of short sisal fibers: Ethylene vinyl acetate composites, Polymer Engineering and Science, (2013).
- [9] Djebloun Youcef, Contribution à la caractérisation des matériaux composites renforcés de fibres végétales, (2018).
- [10] Djoudi Tarek, Élaboration et caractérisation de composites bio-sourcés à base de fibres de palmier dattier, (2019).
- [11] Muhamad chafiq sukiman, Études des propriétés mécanique et thermique des biocomposites basées sur l'homogénéisation numériques, (2017).
- [12] Wendi Liu, Ming-en Fei, Yang Ban, Anming Jia, and Renhui Qiu, Preparation and evaluation of green composites from microcrystalline cellulose and a soybean-oil derivative,

polymers, (2017).

[13] Reguant Jordi, Rinaud Marguerite, Etude bibliographiques sur les matériaux issus de la biomasse végétale, (1999).

[14] Masrat Rasheed, Mohammad Jawaid, BismaParveez, Morphological, Physiochemical and thermal properties of microcrystalline cellulose(MCC)extracted from bamboo fiber, *Molecules* , (2020).

[15] Messouri et Oumeriche, Elaboration des nanocomposites à base de cellulose extraite de plantes et de déchets, (2019).

[16] MettouchiLotfi, Influence de la charge particule de cuivre et du renfort couches de fibres de verre sur le comportement mécanique d'un composite, (2018).

[17] LeãoR.M, LuzS.M, AraujoJ.A, MouraA.S, ChristoforoA.L, Statistical analysis and mechanical behavior for polypropylene composites reinforced with benzoylated sugar canefibers, *journal of bioprocessin get biotechniques*, (2016).

[18] Norfhairna.B.B, Mechanical properties of benzoylated oil palmempty fruit bunchshort fiber reinforced poly (vinyl chloride) composites, *Journal of Polymer-Plastics Technology and Engineering*, (2008).

[19] BENDIFALLAH. M, Travail de recherche sur les matériaux à mémoire viscoélastiquesparfaitementélastiquespourunenouvelleProthèseTotaledeHanche, mémoire magister, (2012).

[20] AdamiJ, Etude rhéocinétique et diélectrique de systèmes réactifs à base de polyester insaturé (résines UP). Application au suivi en temps réel du processus de polymérisation dans le procédé RTM, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, (2004).

[21] Yoann Lamy, Nano structuration de résines poly ester insaturé par des copolymères à blocs application aux composites SMC et BMC, (2012).

[22] Christine Guichard, Fabrice Leray, Guide 2016 résines polyester insaturé dans les matériaux composites, Doc player, (2016).

[23] Hadioui Khadidja, Benammar Samir, Synthèse et caractérisation d'une résine polyester insaturé orthophtalique, (2020).

## *Liste bibliographie*

---

- [24] Carrega. M, Verney. V. et coll, *Matières plastiques Propriétés, Mise en forme et application industrielles des matériaux polymères*, (2002, 2007, 2012).
- [25] Almi Kenza, *Développement et caractérisation de matériaux à base du bois de palmier dattier adaptés aux applications de développement durable en Algérie*, (2018).
- [26] Ben Amara. A, *Étude de l'influence des paramètres de structure sur l'optimisation de la résistance des tubes en composites sous des sollicitations de torsion*, Mémoire de magister, (2016)
- [27] Djeghader Djamel, *Contribution à l'analyse du comportement des composites stratifiés jute/polyester et verre/polyester sous sollicitation cyclique et dynamique : prise en compte de vieillissement*, (2017).
- [28] Chow. C.P.L, XingX. Set Moisture.R.K.Y.Li, *absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites*, *Composites Science and Technologies*, (2007).
- [29] JebraneM, *Thèse, fonctionnalisation chimique du bois par transformation estérification de ses ters d'énol*, (2009).
- [30] MANIMEKALAI.P, DHANALAKSHMI. R, MANAVALAN R, *préparation et caractérisation de nanoparticules de chitosane encapsulées dans la ceftriaxone sodique*.*International Journal of Applied Pharmaceutics*, (2017).
- [31] Ghali. L, Aloui M, Zidi. M, Bendaly. H, M'sahli. S, Sakli. F, *Effect of chemical modification of Luffa cylindrical fibers on mechanical and hygrothermal behaviours of polyester/luffa composites*, *Biorsources*, (2011).
- [32] Luz. S.M, Del Tio. J, Rocha. G.J.M, Gonçalves. A.R, Del'arco Jr. A.P, *Cellulose and cellulignin from sugar cane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties*, *Composites*, (2008).
- [33] Tserki. V, Zafeiropoulosb. N.E, Simonb. F, Panayiotou. A, *study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres*, *Composites*, (2005).
- [34] Sbiai, A, *Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de Palmier dattier: effet de l'oxydation au TEMPO sur les fibres*, (2011). Patrick Parneix, Dominique LUCAS, *Les structures composites en construction navale militaire* , (2000) .

- [35] Patrick Parneix, Dominique LUCAS, Les structures composites en construction navale militaire (2000),Réf: AM5665v1
- [36] Luis Mercedes, In-plane cyclic loading of masonry walls strengthened by vegetal-fabric-reinforced cementitious matrix (FRCM) composites, Department of Strength of Materials, (2020).
- [37] G. Kalusuraman, I. Siva, YashwantMunde, ChithiraiPonSelvan, S. Anand Kumar et Sandro C. Amico, Dynamic-mechanical properties as a function of luffa fibre content and adhesion in a polyester composite, Journal elsevier, PolymerTesting , (2020).
- [38] Weronika Gieparda, Sven Wüstenhagen, Anna Kicinska-Jakubowska, Andreas Krombholz, Chemical modification of natural fibres to epoxy laminate for light weight constructions, Composites Part A:AppliedScience and Manufacturing, (2021).
- [39] Sakthi Vadivel K.et Govinda samy P, Thermal analysis of Acacia Arabica and Pencil Cactus fiber hybrid polymer composites, Research Journal of Chemistry and Environment, (2020).
- [40] Kusmono.al, The water absorption, mechanical and thermal properties of chemical lytreated woven fan palm reinforced polyester composites, Journal of Cleaner Production, (2020).
- [41] MuthuramanS, TabassumSadik, SivarajM, Rajkumar S, Experimental evaluation of mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with date palm frond fibers from Oman. Materials Today :Proceedings, (2021)
- [42] Singha A.S, Mechanical, dielectric and thermal properties of Grew iaoptiva fibers reinforced unsaturated polyester matrix based composites, National Institute of Technology, Hamirpur, (2013).
- [43] Sivakumar S, Experimental investigation on tensile and flexural properties of randomly oriented treated palmyra fibre reinforced polyester, composites, (2018)
- [44] Belloul N., Mémoire magister, Procédé de fabrication de structures en composite verre/polyester, Génie des procédés industriels, Laboratoire LRME, (2007).
- [45] BerliozS, Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant .Application aux matériaux nanocomposites. *Thèse doctorat*; (2008).

## *Liste bibliographie*

---

- [46] Achour Abderraouf, Etude des performances des mortiers renforcés de fibres naturelles :valorisation des plantes locales, (2017).
- [47] Luz S.M, Del Tio J, Rocha G.J.M, Gonçalves A.R, Del’arcoJrA.P, Cellulose and cellulignin from sugar cane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties » Composites, (2008).
- [48] Gardea G, Hernandez, IbarraR, Gomez, Flores-Gallardo SG, Fast wood fiber esterification.I. Reaction with oxalic acid and cetyl alcohol, carbohydrate polymers , (2008).
- [49] Nasmi Herlina Sari, Suteja Sutej, Ahmad Fudholi, Ahmad Zamzuriadi, Emmy Dyah Sulistyowati, Pandri Pandiatmi, Sinarep Sinarep, Ahmad Zainuri (2021), Morphology and mechanical proprieties of coconut shellpowder-filled untreated cornhusk fibre-unsaturated polyester composites, polymer, (2012).
- [50] Bouhank Salim, Élaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêtd’Espagne: Formulations et caractérisations, (2017).
- [51] Debabi Zahra, Bouguerra Afaf, effet des traitements chimiques sur la morphologie structurale des fibres végétales utilisées dans un matériau composite, (2018/2019)..

## *Résumé*

Ce mémoire est pour but d'étudier les propriétés des résines de polyester insaturé et des composites de cellulose microcristalline (MCC). L'influence de la modification chimique du MCC sur les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux obtenus a été discutée. Afin de réduire le caractère hydrophile de la surface du MCC, et d'améliorer l'adhésion interfaciale celle-ci a été soumise à une acétylation avec l'anhydride acétique. Cela a entraîné le blocage des groupes hydroxyles et, en outre, l'introduction de liaisons insaturées dans sa structure, qui pourraient participer à la copolymérisation avec la résine de durcissement. Des composites de quantités variables de cellulose comme charge ont été obtenus à partir de MCC traitée et MCC non traitée. La modification du MCC a permis d'obtenir des composites caractérisés par une plus grande résistance à la flexion et une déformation à la rupture par rapport aux composites analogues basés sur le MCC non modifiée.

**Mots Clés :** Matériaux composites, cellulose microcristalline (MCC), Résines polyester insaturées, Acétylation, Anhydride acétique, Adhésion interfaciale

## *Abstract*

The purpose of this dissertation is to investigate the properties of unsaturated polyester resins and microcrystalline cellulose (MCC) composites. The influence of chemical modification of MCC on the mechanical and thermal properties of the obtained materials was discussed. In order to reduce the hydrophilic character of the MCC surface, and to improve the interfacial adhesion it was subjected to acetylation with acetic anhydride. This resulted in the blocking of hydroxyl groups and, in addition, the introduction of unsaturated bonds in its structure, which could participate in the copolymerization with the curing resin. Composites of varying amounts of cellulose as filler were obtained from treated and untreated MCC. The modification of MCC resulted in composites characterized by higher flexural strength and strain to failure compared to analogous composites based on unmodified MCC.

**Keywords:** Composite materials, microcrystalline cellulose (MCC), unsaturated polyester resins, acetylation, acetic anhydride, interfacial adhesion.