



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE MOULOU MAMMARI DE TIZI-OUZOU



Faculté du génie de la construction

Département de génie mécanique



Mémoire de fin d'étude

En vue d'obtention du diplôme Master
en génie mécanique.

Option Fabrication mécanique et
productive.

Thème

*Elaboration et caractérisation d'un
composite à renfort biodégradable*

Etudié par :

Mr: BEN MANSOUR MASSINISSA.

Mr: BETTAHAR HAMID.

Dirigé par :

Encadreur : Mr FERHOUM. R

Co-encadreur : Mr BOUDAOU D. L

Année 2019/2020

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, nous saisissons cette occasion pour exprimer nos vifs remerciements à toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Nous souhaitons tout d'abord remercier notre encadreur Monsieur FERHOUM.R, ainsi le Co-encadreur Monsieur BOUDAOUAD.L qui nous a encadrées avec patience durant la réalisation de ce travail de fin d'études. Ces conseils, ces encouragements et sa disponibilité nous ont été bien utile, notamment pour la rédaction de ce projet.

L'expression de notre haute reconnaissance à l'équipe laboratoire chimie et laboratoire de recherche de INH Boumerdes qui n'a épargné aucun effort pour mettre à notre disposition la documentation et les explications nécessaires.

Nous exprimons également notre gratitude aux membres du jury, qui nous ont honorés en acceptant de juger ce travail.

Enfin nous tenons à remercier sincèrement l'ensemble du corps enseignant de l'université UMMTO- faculté de génie mécanique.

Je dédie cette thèse ...

À MES CHERS PARENTS

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagnera toujours.

Que ce travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

A Ma chère femme Celia

Vos conseillers, qui m'ont assisté dans les moments difficiles et m'ont pris doucement par la main pour traverser ensemble des épreuves pénibles....

Je vous suis très reconnaissant, et je ne vous remercierai jamais assez pour votre amabilité, votre générosité, vos aides précieuses.

A LA MEMOIRE DE MON GRAND-PERE

ET MA GRAND-MERE

J'aurais tant aimé que vous soyez présents.

Que Dieu ait vos âmes dans sa sainte miséricorde.

A MES FRERES ET MA SŒUR BB

À MES AMIS DE TOUJOURS :

En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

UNE SPECIALE DEDICACE A CETTE PERSONNE QUI COMPTE ENORMEMENT POUR MOI, ET POUR QUI JE PORTE BEAUCOUP DE TENDRESSE ET DE RESPECT.

A LA MEMOIRE DE MON frère SIGRID AIT MUHOUB.

À TOUTES LES PERSONNES QUI ONT PARTICIPÉ A L'ÉLABORATION DE CE TRAVAIL, À TOUS CEUX QUE J'AI OMIS DE CITER, ET TOUTE LA

PROMOTION 2019 GENIE MECANIQUE M2-FMP.

MASSI BEN MANSOUR

Je dédie cette thèse accompagnée d'un profond amour :

A 'celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs ; à la source d'amour à l'être la plus cher de ma vie ma MÈRE

A 'celui qui m'a fait de moi un homme,

MON PÈRE

A MES TRÈS CHÈRES FRÈRES NOURDINE, KARIM

A MES SŒURS SONIA, RAZIKA

A MON PETIT ILYANE

A MA CHÈRE CELINA

Vos conseillers, qui m'ont assisté dans les moments difficiles et m'ont pris doucement par la main pour traverser ensemble des épreuves pénibles....

Je vous suis très reconnaissant, et je ne vous remercierai jamais assez pour votre amabilité, votre générosité, vos aides précieuses.

*A TOUS MES AMIS DE PROMOTION DE 2ÈME ANNÉE MASTER
FHP*

*A 'TOUS LES MEMBRES DU MA FAMILLE ET TOUTE PERSONNE
QUI PORTE LE NOM BETTAHAR*

A TOUT LES MEMBRES DE CDGM

A 'TOUT MES AMIS DE OUED AISSI DA IDIR; SALIM GENIE CIVIL

Une spéciale dédicace à cette personne qui compte énormément pour moi, et pour qui je porte beaucoup de tendresse et de respect.

A LA MEMOIRE DE MON frère SIGRID AIT MUHOUB.

*À TOUTES LES PERSONNES QUI ONT PARTICIPÉ A
L'ÉLABORATION DE CE TRAVAIL, À TOUS CEUX QUE J'AI OMIS
DE CITER, ET TOUTE LA
PROMOTION 2019 GENIE MECANIQUE M2-FMP.*

BETTAHAR HAMID

Sommaire

Chapitre I : Généralités sur les polymères

I. Introduction.....	1
I.1 Définition d'un polymère.....	2
I.2 classification d'un polymère	2
I.2.1. Classification selon l'origine	3
a) Les polymères naturels	3
b) Les polymères synthétiques	4
c) Les polymères artificiels	4
I.2.2. Classification selon leur nature chimique :	4
a) Polymères minéraux.....	4
b) Polymères organiques	4
c) Polymères mixtes	4
I.2.3 Selon leur domaine d'application	4
a) Les polymères de grande diffusion	5
b) Les polymères techniques	5
I.2.4 Selon leurs structures des chaînes (dimensionnalité).....	5
1. Celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels).....	5
2. Celle des polymères bidimensionnels	6
3. Celle des polymères tridimensionnels	6
I.2.5. Selon comportement thermique	7
a) Les polymères thermoplastiques.....	7
b) Les élastomères	9
c) Les élastomères thermoplastiques.....	10
d) Les polymères thermodurcissables	10
e) Les fibres.....	11
I.2.6. Selon l'architecture	12
I.2.6.1. Les structures des polymères	12
1) Les Polymères linéaires	12
2) Polymère réticulée	12
3) Polymères ramifiées.....	13
I.2.7 Selon les usages technologiques	14
I.2.8 Selon l'importance économique	14

I.3. Les différents types d'état de polymères	15
I.3.1. L'état amorphe	15
I.3.2. L'état cristallin	15
I.3.3. L'état semi cristallin	15
I.4. Les applications des polymères	16
I.5. Propriété générale des polymères	18
I.5.1. Les propriétés thermiques	18
I.5.2. Propriétés chimiques des polymères	18
I.5.3. Propriétés physiques des polymères	19
I.5.4. Les propriétés électriques et électro-optiques	19
I.5.5. Propriétés mécaniques des polymères	20
I.6. Transformation des polymères	20
1.7 La polymérisation.....	22
1.7.1 Degré de polymérisation	23
1.7.2 Techniques de polymérisations	24
1.7.2.1 Polymérisation en masse	24
1.7.2.2 Polymérisation en solution.....	25
1.7.2.3 Polymérisation en suspension	25
1.7.2.4 Polymérisation en émulsion	25
1.7.2.5 Polymérisation en phase gazeuse	25
1.7.3. Réaction de polymérisation	26
1.7.3.1. Polymérisation de condensation	26
1.7.3.2. Polymérisation d'addition (en chaîne)	26
1.7.3.3 Polymérisation radicalaire	27
1.7.3.3.a L'initiation (l'amorçage)	27
1.7.3.3.b La propagation.....	27
1.7.3.3.c La terminaison	27
1.8 Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)	28
1.8.1 Dégradation du PMMA	28
1.8.2 Mode d'obtention des poly méthacrylat de méthyle	29
1.8.3 Structure moléculaire	30
1.8. 4 Propriétés des PMMA	30
1.8.4.1. Les Propriétés physiques	30

1.8.4.2 Les Propriétés thermique.....	31
1.8.4.3 Les propriétés chimiques :.....	31
1.8.4.4. Les propriétés électriques.....	31
1.8.5.2. Caractéristique physique.....	32
1.8.5.3. Caractéristique thermiques.....	32
1.8.5.4 Caractéristique électrique.....	32
1.8.5.5. Caractéristique chimique.....	33
1.8.6 Comportement mécanique de polyméthacrylat de méthyle.....	33
1.8.6.1. Effet de la vitesse de déformation.....	33
1.8.6.2 Effet de la température.....	34
1.8.7 Mise en œuvre.....	34
a) Propriétés de mise en œuvre.....	35
b) Utilisation.....	35
c) Les avantages.....	36
d) Les inconvénient.....	36
1.8.8 Les différentes procédures d'élaboration de PMMA.....	36
I.8.8. 1 Injection.....	36
I.8.8. 2 Extrusion.....	37
I.8.8. 3 Thermoformage.....	37
I.8.8. 4 Usinage.....	37
I.8.8. 5 Dissolution par voie de solvants organiques.....	37

Chapitre II : Les matériaux composites

II.1 Introduction.....	39
II.2 Définition d'un composite.....	39
II.3 Classification des composites.....	40
II.3.1 Selon la géométrie.....	40
II.3.1.1 Composites à fibres.....	40
II.3.1.2 Composites à particules.....	40
II.3.1.3 Composites structuraux.....	41
a) Les stratifiés.....	41
b) Les Composites tissés.....	41
c) Les sandwiches.....	41
II.3.2 Selon la nature des constituants.....	42

II.3.2.1 Les composites à matrices organiques (CMO).....	42
II.3.2.2 Les composites à matrices céramiques (CMC)	42
II.3.2.3 Les composites à matrices métalliques (CMM).	42
II.4 Les constituants d'un matériau composite.....	42
II.4.1 Les matrices	42
II.4.1.1 Les thermoplastiques	43
II.4.1.2 Les thermodurcissables.....	43
II.4.1.3 Les résines en céramique	44
II.4.1.4 Les résines métalliques	44
II.4.2 les renforts	45
II.4.2.1 Les fibres de verre	45
II.4.2.2 Fibres de carbone.....	45
II.4.2.3 Fibres d'aramide	46
II.4.2.4 Fibres céramiques	46
II.4.2.5 Autres types de fibres	46
II.4.2.6 Charges et additifs	47
II.5 Cohésion des composites et adhésion interfaciale.....	47
II.5 Influence de la morphologie des fibres	48
II.7 Les renforts fibreux biodégradable.....	48
II.7.a La cellulose	49
II.7.b L'hémicellulose	50
II.7.c La lignine	51
II.8 PROPRIETES USUELLES.....	52
II.9 Grignon D'olive.....	53
II.9.1 Définition.....	53
II.9.2 Différents types de grignons d'olive	53
II.10 Caractéristiques physico-chimiques du grignon d'olive	53
II.10.1 Caractéristiques physiques	53
II.10.2 Caractéristiques chimiques des grignons.....	54
II.10.2.1 La teneur en cendres	55
II.10.2.2 Les teneurs en matière azotée	55
II.10.2.3 La teneur en matière grasse	55
II.10.2.4 Les teneurs en cellulose brute.....	56

II.10.2.5 Teneur en composés phénoliques	56
II.11 Valorisation du grignon d'olive.....	56
II.12 Utilisation du grignon comme combustible.....	56

Chapitre III : Techniques et procédures expérimentales

III.1 Introduction	57
III.2 Les matériaux utilisés.....	57
• Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)	57
• La farine du grignon d'olive.....	58
• Chloroforme (<u>CHCl₃</u>).....	59
III.3 déroulement de travail	60
III.4 Approvisionnement en matières premières et équipements nécessaires	60
• Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA)	60
• Le Chloroforme(<u>CHCl₃</u>)	60
• Les grignons d'olives	60
• Récipients pour la préparation des échantillons	60
III.5 Elaboration des échantillons.....	60
III.5.1 Elaboration de plaque de PMMA vierge.....	60
III.5.2 Elaboration des composites à matrice PMMA renforcés par différents pourcentage en farine de grignons d'olive.....	62
III.5.3 Préparation et obtention de la farine de grignon d'olive	62
• Lavage	62
• Séchage.....	62
• Broyage	63
• Tamisage	64
III.5.3.1 Modification chimique de la farine de grignon d'olive par la mercerisation (NaOH). 65	
a) Traitement alcalin à la soude.....	65
b) Posologie et étapes de traitement à la soude	66
III.5.3.2 Réalisation des composites PMMA/ différents pourcentage en farine de grignon d'olive.....	67
A) Posologie et préparation des constituants (matrice/charger)	67
B) Dissolution de la matrice PMMA et moulage des composites	68
C) Récupération des plaques des différents composites	68
III.6 Caractérisation mécanique	69

- Essai de traction 69
- Définition 69
- Dimensions des éprouvettes pour essais de traction 71

Chapitre VI : Résultats et Discussion

Chapitre VI : Résultats et Discussion	73
IV. Comportement mécanique des mélanges	73
IV.1 Essais de traction :.....	73
IV.1.1 Essais de traction PMMA vierge (V)	73
IV.1.2 Essais de traction pour composite (A)	73
IV.1.3 Essais de traction composite (E)	73
IV.1.4 Essais de traction composite (H).....	74
IV.1.7 Superposition des courbe contrainte-déformation des différents composites et de(V). 74	74

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les polymères

Figure I-1 : Evolution mondiale de la consommation des polymères [1].	2
Figure.I.2 : modèle schématique de la synthèse d'un polymère. [02].	3
Figure I.3 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [14].	5
Figure I.4 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici le Carbone graphite [14].	6
Figure I.5 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.	6
Figure I.6 : Dans une toile, les fils de coton entrecroisés sont faits de faisceaux de fibres [20].	11
Figure I.7 : Les classes de polymère [23].	11
Figure I.8 : (a)linéaire (b) ramifié (c)à liaisons transversales (d) réticulé 3D [24].	12
Figure I.9 : Schéma d'une macromolécule (polymère) en réseau au réticulée [20].	13
Figure I.10 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) [15].	13
Figure I.11 : Représentation schématique de différentes architectures macromoléculaires [5].	14
Figure I.12 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé [15].	16
Figure I.13 : Thermo gramme d'un polymère semi-cristallin [28].	16
Figure I.14.a . Thermoplastiques : exemples de procédés [32]	21
Figure I.14. b : Thermodurcissables : exemples de procédés [32].	22
Figure 1.15 : Distribution des masses moléculaires dans un polymère.	23
Figure I .16 : Plaque de PMMA	28
Figure1.17 : Dépolymérisation du PMMA en monomères [43].	29
Figure I.18 : la structure de PMMA [46].	30
Figure 1.19 : Contrainte vraie-déformations vraie de PMMA pour trois vitesses de déformation a) T=298 K, b) T=233 K. La correction isotherme est appliquée a l'essai à 0.1s ⁻¹ uniquement. [50].	33
Figure 1.20 : Contrainte vraie vraie-déformation vraie du PMMA a $\dot{\epsilon} = 0.1$ différentes températures. [51].	34

Chapitre II : Les matériaux composites

Figure II.1 : Schéma de matériau composite [57].	39
Figure II.2 : Classification schématique des différents types de composites.	40
Figure II.3 : Schéma d'un matériau composite.	41
Figure II.4 : Types de matrice [60].	42

Figure II.5 : Types de renfort [52].	45
Figure II.6 : Structure chimique de la cellulose.	49
Figure II.7 : Exemple de structure chimique d'hémicelluloses (xyloglucanes).	51
Figure II.8 : Exemple de structure chimique de lignine.	52
Figure II.9 : Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres de chanvre à l'échelle micrométrique [77].	52

Chapitre III : Techniques et procédures expérimentales

Figure III.1 : PMMA sous forme de granulés.	58
Figure III.2 : grignons d'olive à l'état brut	58
Figure III. 3 : Le grignon d'olive obtenue après prétraitement	59
Figure III.4 : le chloroforme	59
Figure III.5 : élaboration de plaque de PMMA vierge.	61
Figure III.6 : Après lavage.	62
Figure III.7 : Le grignon d'olive après l'exposition au rayon de soleil.	63
Figure III.8 : Le grignon d'olive sécher dans une enceinte d'étuvage pendant 24h.	63
Figure III.9 : Le Broyeur.	64
Figure III.10 : Tamisage.	64
Figure III.11 : étapes d'obtention de farine de grignon d'olive.	65
Figure III.12 : Posologie et étapes de traitement à la soude.	66
Figure III.13 : balance électronique.	68
Figure III.14 : l'élaboration des matrices a différents pourcentages de grignon	69
Figure III.15 : La machine de traction utilisée.	70
Figure III.16 : Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères [2].	70
Figure III.17 : géométrie de l'éprouvette.	71
Figure III.18 : les éprouvettes après le découpage selon le pourcentage de renfort (grignon d'olive).	72

Chapitre VI : Résultats et Discussion

Figure IV.1 : courbe de traction de PMMA vierge.	75
Figure IV.2 : courbe de traction pour composite (A).	76
Figure IV.3 : courbe de traction pour composite (E).	77
Figure IV.4 : courbe de traction pour composite (H).	78
Figure IV.5 : courbe de traction composite (k).	79
Figure IV.6 : courbe de traction composite(M).	80
Figure IV.7 : les courbes contrainte-déformation pour les composites (A), (E), (H) et (K).(M) et (V).	81

FigureIV.8 : l'évolution de la contrainte en fonction de taux de charge.....	82
FigureIV.9 : l'évolution de l'allongement fonction de taux de charge.	83
FigureIV.10 : l'évolution de module de YOUNG en fonction de taux de charge.	84

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les polymères

Tableau I .1 : Les polymères thermoplastiques.	8
Tableau I.2 : Les domaines d’application des polymères [30,29].	17
Figure 1.20 : Contrainte vraie vraie-déformation vraie du PMMA a $\nu = 0.1$ différentes températures. [51].	34

Chapitre II : Les matériaux composites

Tableau II.1 :Caractéristiques de quelques thermoplastiques.....	43
Tableau II.2 : Caractéristiques de quelques résines [61].	44
Tableau : II.3 : Composition chimique de quelques fibres naturelles	49
Tableau II.4 : Caractéristique physico chimique des grignons obtenus par les différents systèmes d’extraction d’huile [80].	54
Tableau II.5 : La composition chimique des différents types de grignon [80].	54
Tableau II.6 : Teneurs des composants minéraux en % des cendres totales [81].	55
Tableau II.7 : Composition moyenne en matières azotées totales des grignons d’olives bruts et épuisés [81].	55

Chapitre III : Techniques et procédures expérimentales

Tableau III.1 : Composition et posologies des différents composites réalisés.	67
---	----

Liste des symboles

(PMMA)	: poly méthacrylate de méthyle acrylique
(PP)	: polypropylène
(PVC)	: polychlorure de vinyle
(PE)	: polyéthylène
(PC)	: polycarbonate
(Dfn)	: degré de polymérisation
(ϵ)	: Déformation
(E)	: module de Young en MPA
(σ)	: Contrainte en MPA
(F)	: force appliquée en N
(S)	: section en (mm) ²
(DCM)	: dichlorométhane
(ΔL)	: L'allongement
(Tg)	: température transition vitreuse

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères jouent un rôle important dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans une multitude d'applications. La plupart des matériaux polymères sont élaborés à base du pétrole.

Les polymères naturels font partie des meilleures solutions de point de vue du monde académique et industriel. Ils sont en abondance, de nature très variée, et présentent souvent des caractéristiques intéressantes.

Pour pouvoir remplacer à l'avenir une part non négligeable des polymères d'origine fossile par des bio-polymères, des nombreux défis sont à relever. Des très nombreuses études ont été conduites lors de la dernière décennie afin de développer des bio-polymères plus performants, mais il reste encore du chemin à parcourir afin qu'ils puissent trouver leur place sur le marché concurrentiel des polymères. [1]

L'utilisation des matières plastiques est très répandue, principalement dans le secteur de l'emballage. Ces matières étant utilisées sur une période de temps très limitée, il est donc nécessaire d'améliorer la biodégradabilité de ces polymères et d'anticiper le mieux possible leur fin de vie. Pour cela, on s'appuie sur le fait que certains matériaux ont la possibilité de subir une décomposition naturelle rapide en étant « consommés » par des bactéries, des champignons, des algues, des insectes, etc. [2]

Cette nouvelle catégorie de matériaux se distingue par des propriétés, telles qu'une rigidité élevée, un bas prix, une faible densité, un caractère écologique du fait qu'ils sont issus de ressources renouvelables et biodégradables. Par ailleurs, elle demande peu d'énergie pour être produite, et offrent une bonne isolation thermique et phonique. L'industrie des matériaux composites a bénéficié d'une croissance régulière, soutenue en particulier par la diversité de ces applications ciblées dans les transports automobiles, aériens, maritime et ferroviaire, le bâtiment, le matériel médical, la construction civile, l'aérospatial ainsi que dans le sport et loisirs [3,4].

Les fibres végétales semblent être un renfort idéal, à tel point qu'elles ont été introduites dans tous les types des polymères : thermodurcissables (les polyesters insaturés, les résines époxydes, et les résines phénoliques), ou thermoplastiques (PMMA, PS, PE, PP et le PVC) [5-6].

L'ALGERIE est l'un des pays plus riche en termes de matière végétale, de ce fait elle apporte une alternative forte intéressante aux problèmes environnementaux et à

L'épuisement probable, des ressources fossiles. Le grignon d'olive l'une de ces ressources naturelles, est un sous-produit des rejets des différentes huileries. Chaque année, des milliers de tonnes de ce produit sont incinérés ou carrément rejetés dans la nature en provoquant des désagréments majeurs pour l'environnement. C'est l'abondance de ce déchet qui a motivé le choix de la farine de grignon d'olive comme une charge dans la fabrication des matériaux composites à matrice polymère.

La gestion des déchets est l'optimisation de l'exploitation des richesses naturelles sont primordiales pour notre écosystème dans le cadre de production durable en tenant compte de préservation de la nature et d'avoir le choix de d'utiliser des richesses non polluantes et répond à la demande de marché en terme de qualité

Dans ce contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure et pour participer à résoudre les problèmes liés à la gestion de déchets plastiques,

Notre étude est Consacrée à l'élaboration d'un polymère à base de poly méthacrylate de méthyle comme une matrice renforcée par la fibre de grignons d'olives

Notre travail est constitué de quatre chapitres, Le premier chapitre nous avons parlé des généralités sur les polymères. Le deuxième chapitre est consacré sur les matériaux composites. Le troisième chapitre nous présenterons les matériaux utilisés et les protocoles expérimentaux d'élaboration. Le dernier chapitre qui est consacré à la présentation des résultats expérimentant, et une discussion sur les phénomènes observés.

Chapitre I

Généralités sur les polymères

Chapitre I : Généralités sur les polymères**I. Introduction**

Depuis longtemps, là où l'homme utilise les métaux, les polymères existent dans la nature. Presque tous les systèmes biologiques sont constitués de polymères qui assurent : les fonctions mécaniques, et la régulation des fonctions chimiques, dans les feuilles, les veines, l'ADN, les cellules vivantes ...etc. Le développement industriel des polymères appelés généralement matières plastiques, s'appuie à l'heure actuelle sur des bases de physique et de chimie formant la « science des polymères » [1].

Les polymères forment un groupe de matériaux, constitués de longues molécules appelées macromolécules dont les noms usuels sont les matières plastiques, les caoutchoucs... Le concept de macromolécule a été formulé au début du vingtième siècle par le chimiste pionnier allemand, Staudinger. Il étudia, dès 1920, la structure et les propriétés de ses molécules géantes et inhabituelles à cette époque. Ses travaux, constituant la base de la science des polymères. Cependant le concept de macromolécule fut vérifié par les études (cristallographie par rayon X). La synthèse totale de macromolécules par réaction chimique de polycondensation fut d'une fécondité importante, car elle a ouvert la voie à la synthèse d'autres types de macromolécules. Par la suite les principes fondamentaux sur les polymères furent énoncés un énorme travail a permis d'associer les connaissances expérimentales et théoriques de la science des polymères qui est arrivé à maturité, à cette époque Le quart de dernier siècle a été marqué par l'exploitation des connaissances de la science des polymères, grâce à l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs et des nouvelles méthodes de caractérisation (diffusion des neutrons et des rayons X, microscope électronique, spectroscopie, simulation et modélisation numérique...).

Actuellement l'industrie des polymères est bien développée, son essor a souffert pendant longtemps du manque de connaissance de leur structure. Elle a démarré au XIXe siècle : vers 1839, par la découverte de l'Américain Charles Goodyear et de l'Anglais Thomas Hancock, à propos du changement des propriétés élastiques du caoutchouc naturel, en le chauffant dans du soufre. Le procédé industriel de vulcanisation par le soufre était né. Ce traitement actuellement utilisé, permet de produire un caoutchouc dur et résistant. Vers 1850, par la production industrielle de caoutchouc naturel vulcanisé. Celle-ci bénéficia dès le début d'une croissance importante, pour atteindre une production notable de 10 000 tonnes par an, à la fin du XIXe siècle. Plusieurs autres étapes ont marqué la progression de cette industrie

dont le plein essor se situe au milieu du XIX^{ème} siècle : en 1870, la fabrication et la commercialisation de la matière plastique qui dura près de quarante ans. Ce produit fut un substitut de l'ivoire naturel (boule de billard), de la corne et de l'écaille. En 1892, débute la fabrication de fibres de viscosse pour le textile artificiel et la production de films de cellophane, à partir de la cellulose (polymère naturel). En 1910, la production de la bakélite devient possible. C'est le premier polymère Thermodurcissable complètement synthétique à être commercialiser. En effet avant cette date, les matières plastiques étaient obtenues à partir de polymères naturels. Ce nouveau Produit encouragea le développement d'autres résines synthétique.

Entre 1920 et 1940, alors que la science des polymères fait d'énormes progrès, les Matières thermoplastiques commencent à être produites en grande quantité. De plus pendant ces années, les résines thermodurcissables prennent un essor important, notamment dans le domaine des articles ménagers.

Actuellement, en volume physique, la production annuelle mondiale des polymères a dépassé celle des métaux. Elle était d'environ 130 millions de tonnes à la fin du XX^e siècle. Après une forte croissance ces 40 dernières années réparti sur les pays (Amérique du Nord, Europe, Asie), la production mondiale a tendance à se ralentir maintenant, tout en restant a un niveau élevé (figure 1.1). Cependant, de nouveaux développements sont attendus.

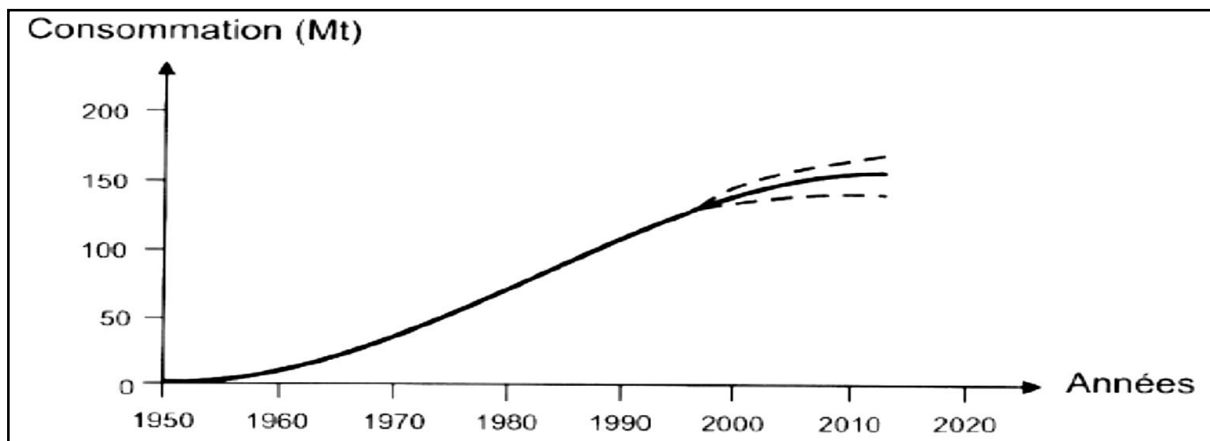


Figure I-1 : Evolution mondiale de la consommation des polymères [1].

I.1 Définition d'un polymère

Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs» et mēros qui signifie « unité, partie»); qui sont typiquement regroupe toute matériau formées par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées

monomères qui liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachent que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités. [2].

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants.

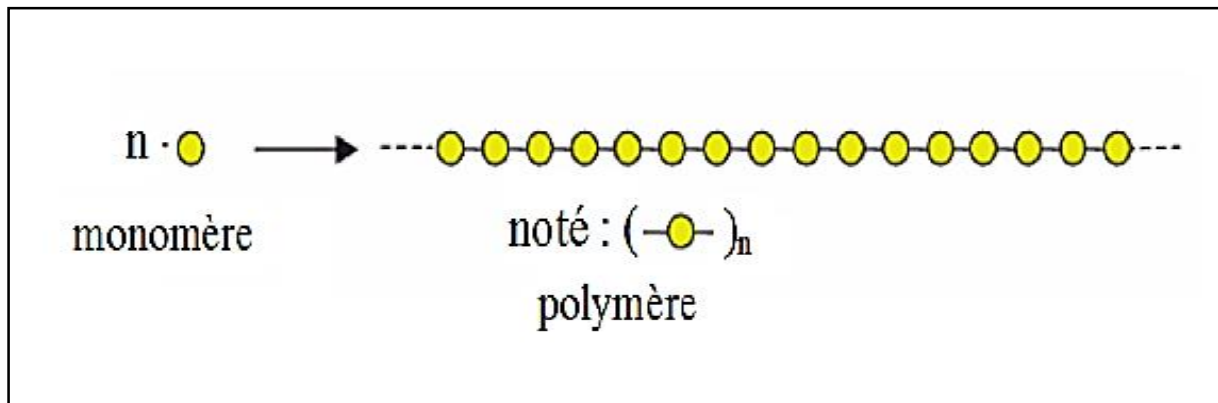


Figure.I.2 : modèle schématique de la synthèse d'un polymère. [02].

La lettre n est appelée « degré de polymérisation » ou « indice de polymérisation », pour des valeurs élevées de n ($n > 100$), on parle de macromolécules. La plupart des macromolécules synthétiques se présentent de façon semblable, sous forme de fils longs et souple [2, 3, 4].

I.2 classification d'un polymère

Il existe plusieurs façons de classer les polymères, soit :

I.2.1. Classification selon l'origine

On distingue les polymères naturels, les polymères Artificiels et les polymères

a) Les polymères naturels

Sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable mais ils ne seront que succinctement décrits dans la première partie de cet ouvrage [5].par exemple: cellulose, caoutchouc, protéine, laine [6].

Exemples :

- Les polysaccharides (cellulose, amidon...).
- Les protéines (la laine, la soie ...).
- Le caoutchouc naturel... [07, 08].

b) Les polymères synthétiques

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés dans la suite de cet ouvrage [7]. Comme : polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyéthylène téréphtalate (PET) [6].

c) Les polymères artificiels

Obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique [6].

Exemples :

- les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ...etc.).
- ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre). [06,08].
- Les polymères synthétiques :

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels. [9]

I.2.2. Classification selon leur nature chimique :

On distingue trois type de polymères actuellement ères :

a) Polymères minéraux

Ils sont constitués soit de chaines renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre...Ou de chaines renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides poly phosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile). [09].

b) Polymères organiques

C'est la classe la plus riche comme : les poly diènes, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques. [10].

c) Polymères mixtes

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C – 350°C) comme les silicones. [11].

I.2.3 Selon leur domaine d'application

On regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

a) Les polymères de grande diffusion

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable. [12].

b) Les polymères techniques

Ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses application : les polyamides, les polyacétales ...etc. Font partie de cette famille. [13].

Les polymères spéciaux : Ou polymères de fonction Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc. [06].

I.2.4 Selon leurs structures des chaînes (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

1. Celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure I.3) ; un ensemble de chaînes polymères est constitué d'entités de longueur propriété désignée par le terme de poly molécularité. [14]

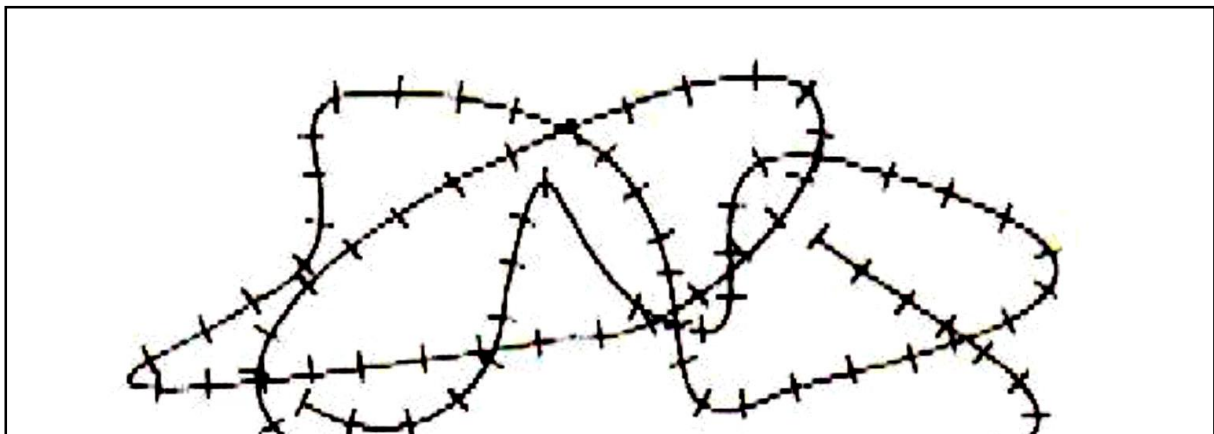


Figure I.3: Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [14].

2. Celle des polymères bidimensionnels

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I.4).[14]

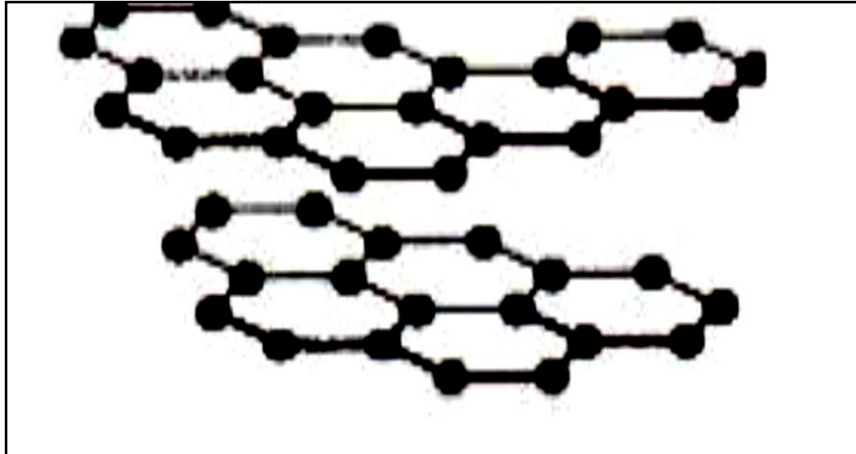


Figure I.4 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici le Carbone graphite [14].

3. Celle des polymères tridimensionnels

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires.

Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule Macromolécule. Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté comme sur la (figure I.5) [14].

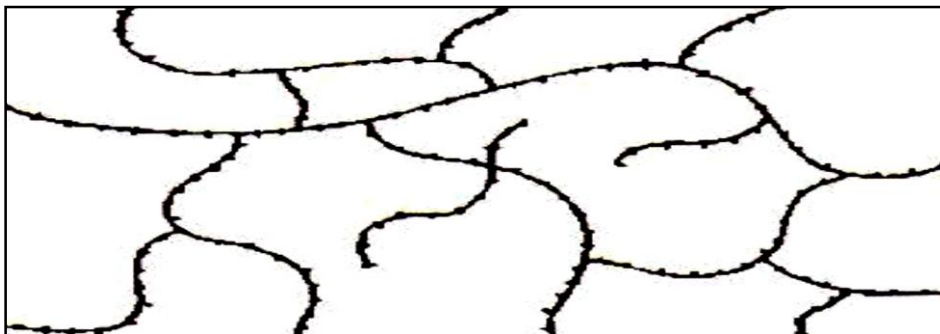


Figure I.5 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.

I.2.5. Selon comportement thermique

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques on distingue :

- Les polymères thermoplastiques.
- Les élastomères.
- Les élastomères thermoplastiques.
- Les polymères thermodurcissables.
- Les fibres.

a) Les polymères thermoplastiques

Ils forment le groupe le plus important parmi les polymères de synthèse. Ils constituent la plus grande proportion du tonnage annuel fabriqué par l'industrie. Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées. La cohésion entre les chaînes moléculaires est assurée par des liaisons covalentes. Ils sont sensiblement à effet de la température et des solvants.

Certains de ces polymères sont semi-cristallins ; ils contiennent alors des régions cristallines ordonnées et des zones amorphes, ils sont donc biphasés. D'autres sont complètement amorphes ; dans ce cas sont monophasés. Ils sont rigides à basse température et leur rigidité diminue par une élévation de la température. Ils acquièrent une grande plasticité à chaud et se ramollissent si la température est supérieure à la température de transition vitreuse T_g (-100 à 150°C environ) [15,17]. Ce processus est réversible et peut être répété plusieurs fois sans trop d'altération des propriétés du matériau. Ils sont ainsi faciles à mettre en forme par chauffage jusqu'à fusion si nécessaire, puis moulage par injection ou extrusion, suivi d'une solidification. Leur recyclage ne pose pas de problème compte tenu de la réversibilité de leur plasticité sous effet de la température. Il faut cependant remarquer que leur recyclage ne peut pas se faire de façon infinie car, lors des opérations de mise en œuvre (injection...), la chaleur dégrade plus en les chaînes. Donc les polymères se dégradent par élévation trop de la température. Il se produit une modification irréversible, avec une destruction des liaisons chimiques fortes du squelette moléculaire ou des chaînes latérales. [17]

Tableau I .1. Les polymères thermoplastiques.

Thermoplastique	Mère ou unité constitutive	Usage
Polyéthylène (PE)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$ Partialement cristallisé	Tubes, films minces, bouteilles, tasses, isolation électrique, emballage.
Polypropylène (PP)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ Partialement cristallisé	Même application que le PE, mais plus léger, plus rigide, plus résistant à la lumière
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	$\left(\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right)_n$ Partialement cristallisé	Téflon. Bon polymère pour la tenue à haute température, avec un coefficient de frottement et une adhésion très faible. Poêles qui n'attachent pas, paliers, joints.
Polystyrène (PS)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$ Amorphe	Objet moulés bon marché. Incorporation de butadiène pour faire du polystyrène choc. Expansé au CO ₂ pour fabriquer les emballages courants (mousses)
Polychlorure de vinyle (PVC)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$ Amorphe	Emploi dans le bâtiment (châssis de fenêtres...). Rendu souple pour La fabrication du simili cuirs, de tuyaux, de vêtement. Film minces.

Thermoplastique	Mère ou unité constitutive	Usage
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_n$ Amorphe	<ul style="list-style-type: none"> - Perspex, lucite, plexiglass, altoglass, - Feuilles transparentes, moulage. - hublots d'avion, pare-brise feuilletés.
Nylon (polyamide 6)	$(-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}-)$ Partiellement cristallisé à l'état étiré	Textiles, cordages, moulages.
Polycarbonate (PC)	$\left(\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_n$ Amorphe	<ul style="list-style-type: none"> - Stable en température et bonne rigidité. Isolant électrique. Transparent. - Electromécanique : prise, relais. - Optique : appareils photos, CD. - Matériel de protection : casque, pare-brise de motos. - Eclairage : feux automobiles, luminaires. - Médical : biberons, seringues. - Electroménager : vaisselle, sèche-cheveux, rasoirs, mixeurs...

b) Les élastomères

Ce sont des matériaux amorphes. Ils sont constitués de macromolécules linéaires avec quelques pontages entre des chaînes ; ces liaisons étant assurées par des atomes (S, C ou O) la réaction chimique conduisant à ces liaisons covalentes entre chaînes s'appelle la vulcanisation.

Ces polymères ont une structure tridimensionnelle très souple déformable, le nombre de pontage ou le taux de réticulation est faible. Dans l'automobile, les pneumatiques sont des élastomères, le nombre de pontage est d'environ cent « unités constitutives ».

Utilisés au-delà de leur température de transition vitreuse, les caoutchoucs ont une grande capacité de déformation réversible qui peut dépasser 1000 % (soit dix fois leur longueur), le solide peut ainsi retrouver sa forme initiale lorsque la contrainte est supprimée.

Lorsque l'on fait diminuer la température d'un élastomère, il quitte l'état caoutchouteux pour devenir vitreux, au passage de la température de transition vitreuse T_g . A l'état vitreux, il perd son aptitude aux grandes déformations ; il devient dur et cassable à très basse température. Soit par exemple les élastomères types caoutchoucs : le Polyisoprène (NR)

pour le caoutchouc naturel, le Polybutadiène (PBD) pour caoutchouc artificiel et pneumatique ainsi que le Polychloroprène (Néoprène. Caoutchouc résistant au pétrole) utilisé des joints d'étanchéités. [18]

c) Les élastomères thermoplastiques

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchouteuse d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique.

Les élastomères thermoplastiques sont le souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et /ou copolymère) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles : Une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre 90 °C et 40 °C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90 °C). C'est donc un matériau multi phase ou la phase rigide est dispersée dans la phase souple. [19].

d) Les polymères thermodurcissables

Constituée de chaînes linéaires réticulées entre elles. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent. Nous sommes donc en présence d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible [15]. Le taux de réticulation est de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères et ils sont rigides, compte tenu de leur taux de réticulation élevé. A chaude, ils se dégradent par rupture des chaînes moléculaires puisqu'ils ne sont pas susceptibles de fondre, ils sont difficilement recyclables [17]. Les thermodurcissables sont généralement amorphes, par exemple les résines poly époxydes (EP) et polyester(UP), phénol-formaldéhyde (phénoplaste). En effet, les réticulations et pontages ont lieu dans toutes les directions empêchant tout ordre d'orientation, provoquant l'isotropie du matériau. Cela ressemble à un enchevêtrement de lianes s'accrochant les unes aux autres par des tentacules en de multiples points [20], qui durcissent de façon irréversible, les plus souvent sous l'action de la chaleur en présence de réactifs [21]. Les polymères thermodurcissables se composent de monomères de base nettement plus complexes que ceux des thermoplastiques. Les polymères se classant dans cette catégorie sont moins abondants, malgré cela ils jouent un très grand rôle dans ce monde. En voici deux exemples : le caoutchouc et l'époxy [22]. Les polymères thermodurcissables sont réticulés : ils sont obtenus par réaction chimique: les réticulations sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues. (Voir la figure I.2.9) [6].

e) Les fibres

Les fibres naturelles sont connues et employées depuis longtemps en tant que fils textiles et cordages, par exemple le coton, le lin et le chanvre. Leur caractéristique est d'avoir une forme extrêmement allongée dans un sens, et une section toute petite. Elles sont exploitées pour leur teneur mécanique dans le sens de la longueur. Cette propriété provient d'un constituant, la cellulose, polymère naturel du glucose. La soie, la laine sont d'autres exemples de fibres naturelles [20].



Figure I.6: Dans une toile, les fils de coton entrecroisés sont faits de faisceaux de fibres [20].

Les structures des classes de polymère sont données dans la figure suivante : [23]

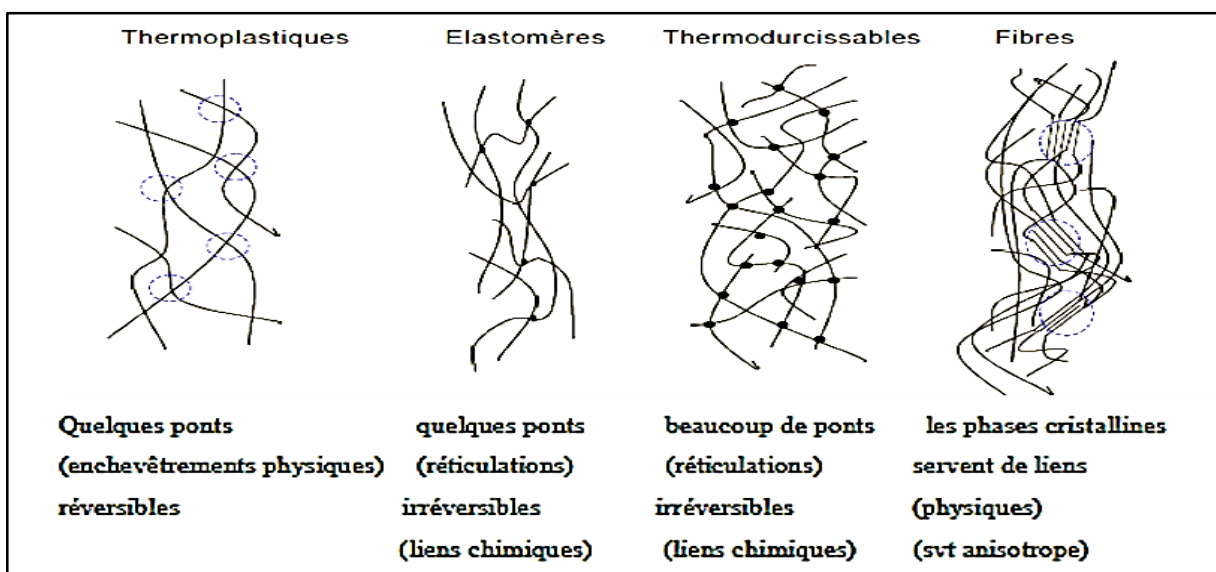


Figure I.7 : Les classes de polymère [23].

I.2.6. Selon l'architecture

I.2.6.1. Les structures des polymères

1) Les Polymères linéaires

Polymères linéaires (ou monodimensionnels) sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes, pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. De tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (Figure I.8) [5].

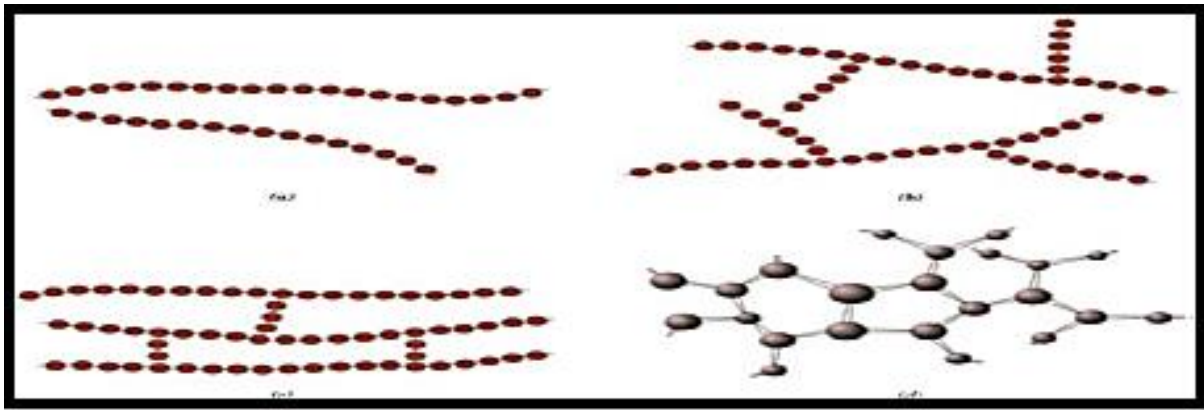


Figure I.8: (a)linéaire (b) ramifié (c)à liaisons transversales (d) réticulé 3D [24].

2) Polymère réticulée

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [15].

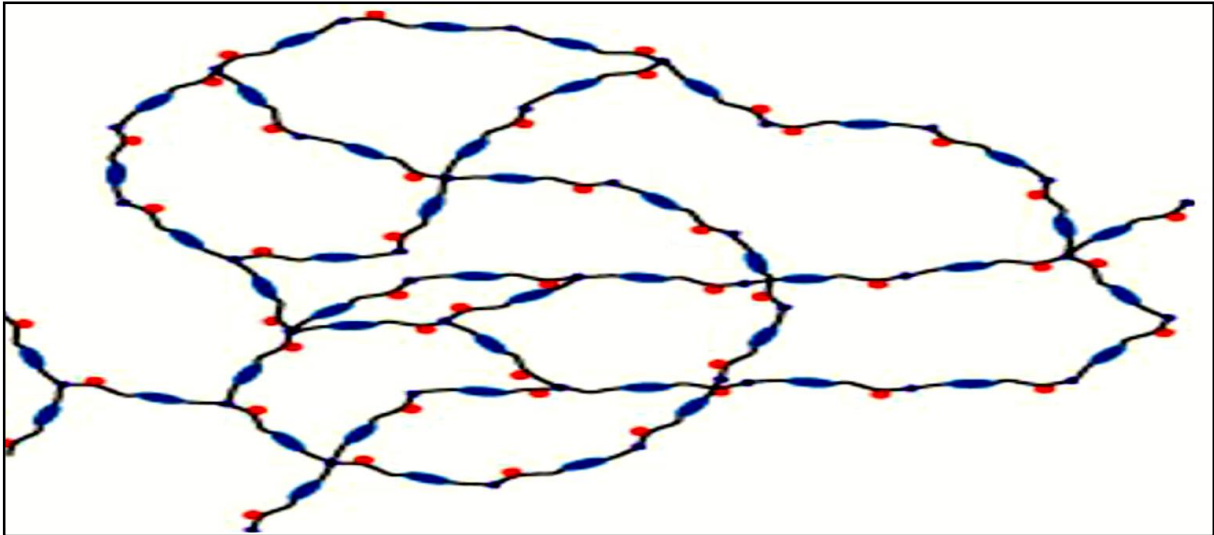


Figure I.9: Schéma d'une macromolécule (polymère) en réseau au réticulée [20].

3) Polymères ramifiées

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales, c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur squelette de la chaîne principal. Ce sont les ramifications. Celles-ci caractérisées par leur nombre et leur taille. Dans ce cas, la macromolécule ramifiée comporte plusieurs extrémités (>2) [17]. Des chaînes homos polymériques ou Co polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [15].

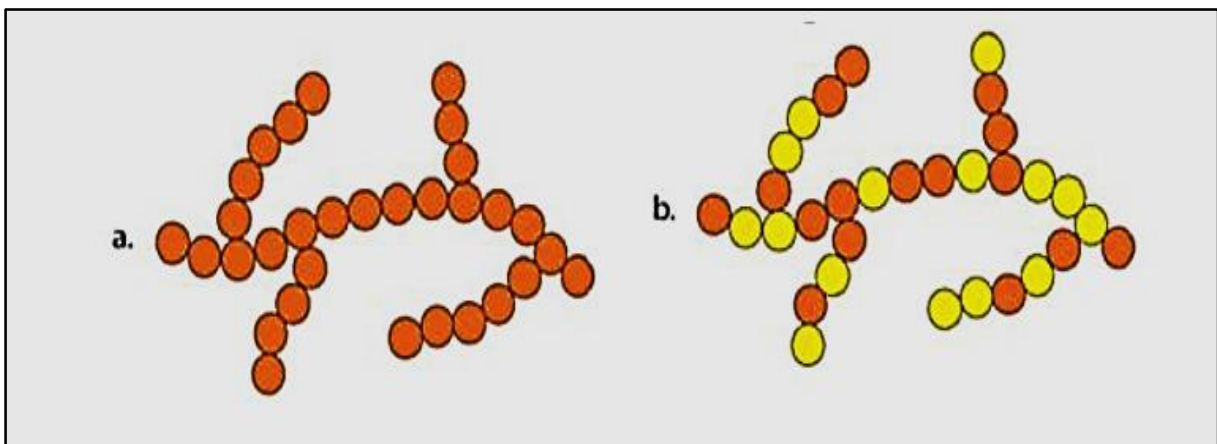


Figure I.10 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) [15].

Il y'a autre structures des polymères on voir dans la figure suivant :

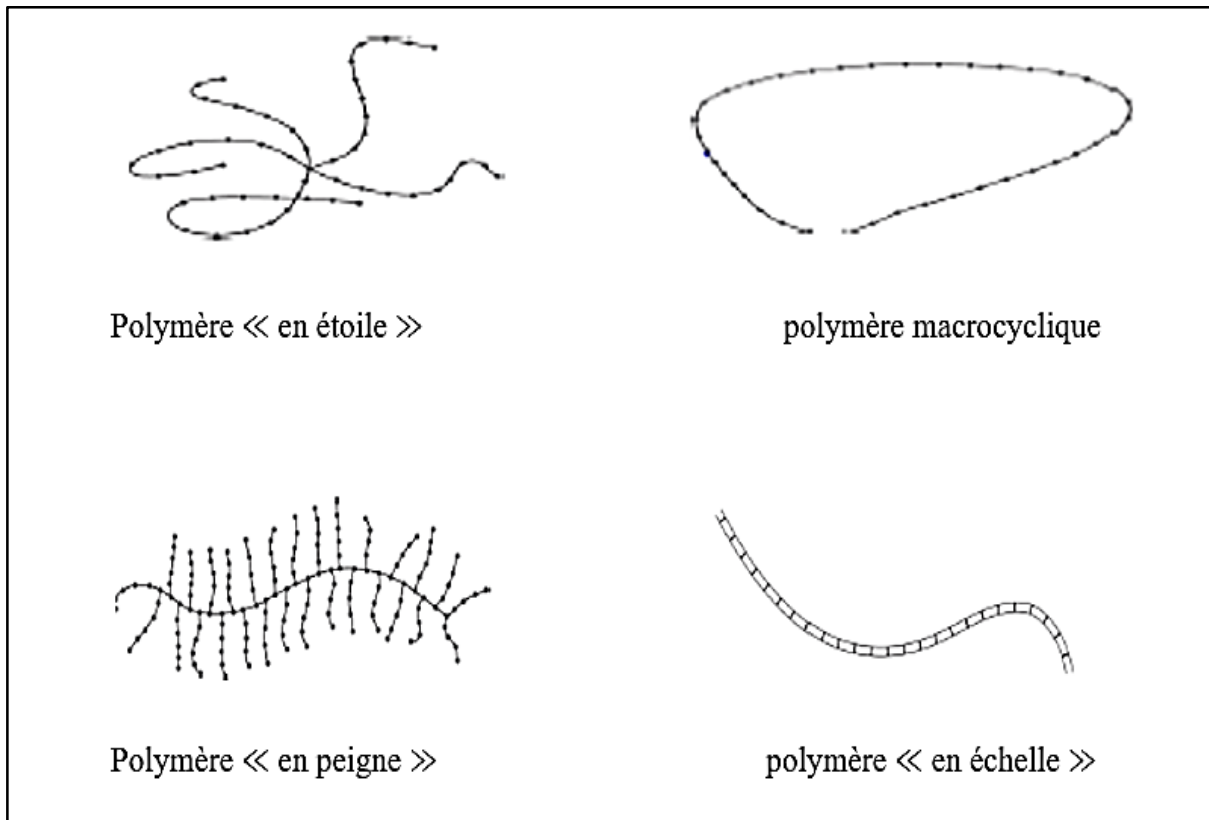


Figure I.11: Représentation schématique de différentes architectures macromoléculaires [5].

I.2.7 Selon les usages technologiques

On peut distinguer :

- Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).
- Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- Elastomères : Doués de propriétés élastiques et / ou caoutchoutiques.
- Caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.
- Caoutchoucs naturels. [19].

I.2.8 Selon l'importance économique

Pour les polymères, comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- Les polymères de grande diffusion : dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.
- Les polymères à hautes performances : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.

- Les polymères techniques : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, Polyéthylène. [08].

I.3. Les différents types d'état de polymères

En fonction de la structure physique des polymères, les états de polymères sont :

- a) L'état amorphe
- b) L'état cristallin
- c) L'état semi cristallin

I.3.1. L'état amorphe

L'état amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules sont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchouteux (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du polystyrène « cristal » ou du poly (chlorure de vinyle) « cristal » qui sont tous deux amorphes. L'état amorphe orienté, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction. Ils sont transparents. En dessous de leur température de transition vitreuse (ramollissement) et l'on parle de verres organiques. Ils sont généralement peu résistant à la rupture. L'adjonction de particules d'élastomère permet de les rendre plus ductiles. Les chaînes macromoléculaires peuvent être orientées au cours de la mise en œuvre, ce qui leur confère des propriétés anisotropes [25].

I.3.2. L'état cristallin

L'état cristallin, les polymères cristallins : ils sont formés uniquement de zones cristallines [4], et il est caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe [25].

I.3.3. L'état semi cristallin

L'état semi cristallin, les polymères semi-cristallins : ils sont constitués de phases cristallines donc organisées et de phases amorphes de désordre du même polymère. Leur microstructure est souvent complexe et, en conséquence, la description de leurs propriétés aussi. Leurs propriétés mécaniques sont généralement bonnes [25].

On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semi-cristallins, qui ne peuvent pas cristalliser à 100%. Une partie du polymère reste non cristallisée après le refroidissement, c'est la phase amorphe. Nous pouvons alors définir le taux de cristallinité qui représente le pourcentage de phase cristalline [26,27].

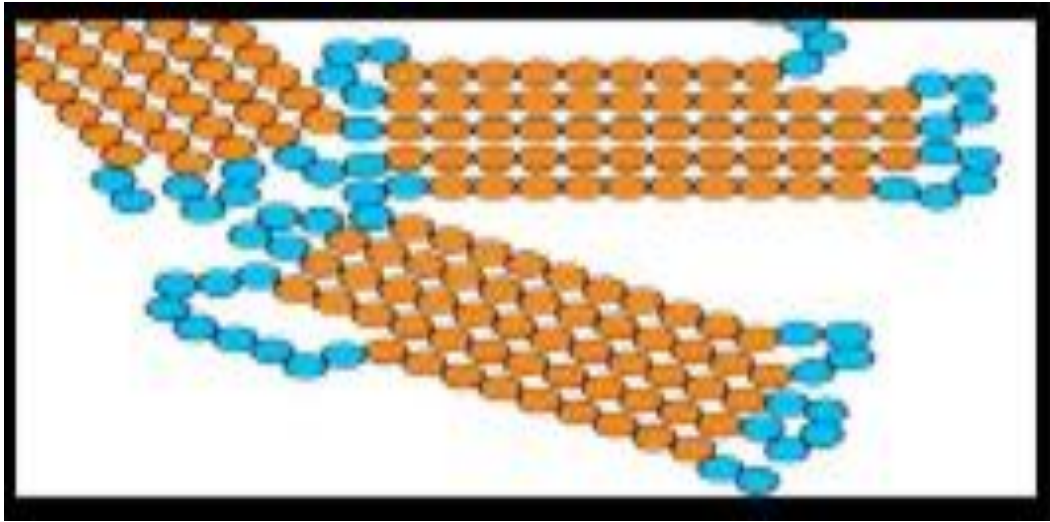


Figure I.12 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé [15].

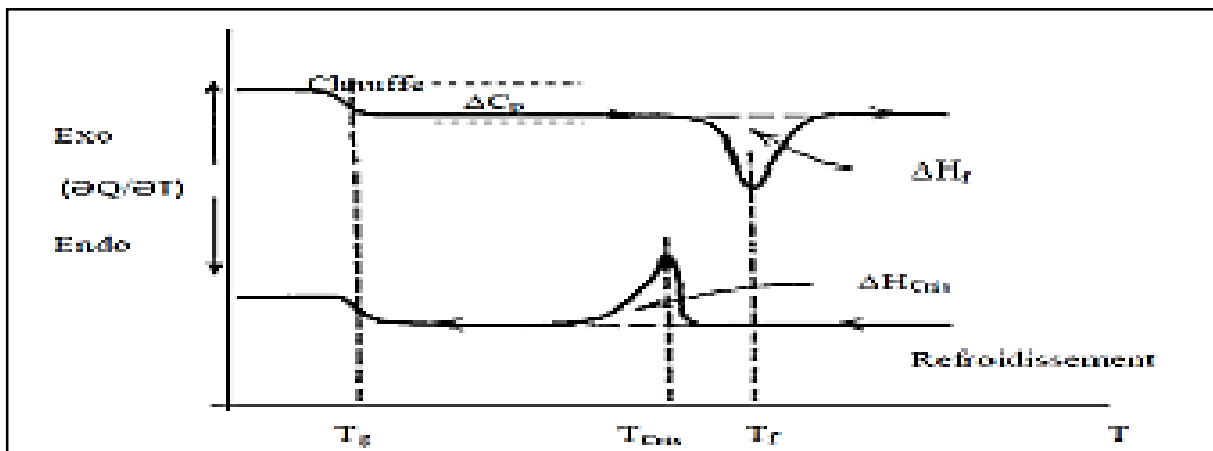


Figure I.13 : Thermo gramme d'un polymère semi-cristallin [28].

I.4. Les applications des polymères

Les polymères sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie [29].

-Les différents domaines d'applications sont la construction mécanique, la robotique, L'énergétique ou encore l'aéronautique [30]. Voir tableau suivant :

Tableau I.2 : Les domaines d'application des polymères [30,29].

Domaines	Exemples d'applications
Automobile	Mousse de pare choc, finition intérieure, sièges, cache du moteur, garde boue, pneu, poignée de porte, volant, cadrans, réservoir,...
Avion	Sièges, bacs de rangements, roue d'atterrissage, poignées, aménagement du sol, tuyaux de ventilation, gilet de sauvetage,...
Eolienne	Pâles en composite, isolants, gaine des câbles
Chaîne de montage	Tapis roulant, guides, tuyaux, pièces isolantes, écrans, manettes,
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie.
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communication	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie automobile	Système vitre claire, tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, façades, de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtements, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, ski, similicuir, non tissés.
Sport-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques

	de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, bites à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires,... utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.

I.5. Propriété générale des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques [29].

Les polymères sont des matériaux qui couvrent une large plage de propriétés (Mécaniques, physiques, chimiques et optiques) [30]. Un polymère peut se présenter sous forme liquide (plus ou moins visqueux) ou solide à température ambiante. A l'état solide, il peut être utilisé comme matériau moyennant des propriétés mécaniques suffisantes, un polymère liquide à température ambiante peut être transformé en matériau s'il est réticulable, les élastomères sont des matériaux par réticulation de polymères linéaires liquides à température ambiante.

Les polymères ont un comportement viscoélastique. En effet, ils démontrent simultanément des propriétés élastiques et un caractère visqueux [21].

Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. On pourrait aussi la nommer comme une sensibilité à cette stimulation, ou bien à l'inverse comme la stabilité et la résistance. Ainsi les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur [31].

I.5.1. Les propriétés thermiques

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur, les thermodurcissables et les thermoplastiques [31].

I.5.2. Propriétés chimiques des polymères

La teneur en eau affecte les propriétés mécaniques des polyamides. La présence d'eau peut favoriser l'hydrolyse des polyesters (ainsi que la rupture des fibres de verres qu'ils contiennent éventuellement). Mais généralement les polymères sont peu affectés par les

solutions salines, les acides faiblement dosés. En revanche ils sont pour la plupart sensibles aux solvants organiques (dérivés des pétroles...).

Compte-tenu de la diversité des polymères, il faut toujours spécifier au fabricant (via le fournisseur éventuellement) les conditions d'utilisation de son produit et l'associer au choix du meilleur produit ou compromis [25].

I.5.3. Propriétés physiques des polymères

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est la masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [29]. Si l'on considère l'usage des matériaux polymères, on distingue deux classes : les polymères techniques et les polymères à usage structural. Les polymères techniques sont généralement produits en petites quantités pour leur propriété optique, électronique, physico-chimique, pharmaceutique, etc. Les polymères à usage structural sont formulés pour adapter leurs propriétés mécaniques à un usage donné. C'est essentiellement la rigidité et l'amortissement qui sont concernés. Bien sûr plusieurs propriétés peuvent être concernées simultanément, par exemple dans le cas des polymères transparents où de bonnes propriétés optiques et une moindre fragilité sont exigées. Les polymères sont de bons, voire très bons, isolants électriques et des isolants thermiques de qualité moyenne tant qu'ils ne forment pas de mousse [25].

I.5.4. Les propriétés électriques et électro-optiques

Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices. Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ; cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide : lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse, lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière le matériau devient transparent[31].

I.5.5. Propriétés mécaniques des polymères

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues ; d'autant plus à l'état fondu ils sont très malléables (très plastiques, d'où leur nom). En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous (pâtes) ou élastiques (élastomères). Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis-à-vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et effets de la pesanteur [31]. Les polymères thermoplastiques, à température ambiante, sont proches de leur température de ramollissement (T_g , T_f) et leur comportement mécanique est sensiblement affecté par la vitesse de sollicitation et la température. Ceci est lié à la thermo-activation et à la coopérativité des mouvements moléculaires. Tous les polymères thermoplastiques se rigidifient à basses température et retrouvent un comportement fragile. Une relativement basse température correspond à une sollicitation rapide, une relativement haute température correspond à une vitesse de sollicitation lente. Il s'agit de l'équivalence temps-température [25].

I.6. Transformation des polymères

Le but de la transformation est, dans des conditions techniques, économiques et écologiques satisfaisantes, de :

-Donner la forme et l'aspect voulus au polymère pour obtenir la pièce ou le demi produit à fabriquer :

- Formes et aspects jusqu'à la mise en service (et après).
- Amener les propriétés physiques, mécaniques, sensorielles au stade voulu.

Les polymères de départ peuvent avoir :

- Des formes physiques très variées, depuis des liquides fluides jusqu'à des solides de grandes dimensions.
- Des états chimiques différents.

Monomères, oligomères, polymères thermoplastiques ou thermodurcissables. Dans ce dernier cas le durcissement ou la réticulation constitue une étape supplémentaire intervenant obligatoirement lorsque la mise en forme est effective. Certains polymères utilisés couramment à l'état thermoplastique peuvent être éventuellement réticulés, comme le polyéthylène, ce qui améliore ses propriétés mécaniques et chimiques.

D'autres familles de polymères telles que les polyuréthanes existent sous des formes thermodurcissables, la plus courante dans ce cas, et sous la forme thermoplastique, TPU. Les

procédés de transformation et les caractéristiques finales sont alors différents. La transformation peut également incorporer des matériaux étrangers :

- Autre matière plastique : co-moulage, surmoulage.
- Inserts, feuilles de contre collage.
- Renforts et mousses pour les composites.

Le procédé doit alors respecter des matériaux d'apport aussi divers que d'autres plastiques et élastomères.

-Des métaux.

-Des papiers et cartons.

-Des textiles.

-Du verre.

-Des matériaux naturels comme le bois ou le cuir...

Suivant les cas, on sera amené à choisir entre un certain nombre de procédés, toutes les méthodes ne pouvant pas s'appliquer à un cas déterminé. Les (figures I.14.a et I.14.b) présentent un certain nombre de solutions sans prétention d'exhaustivité.

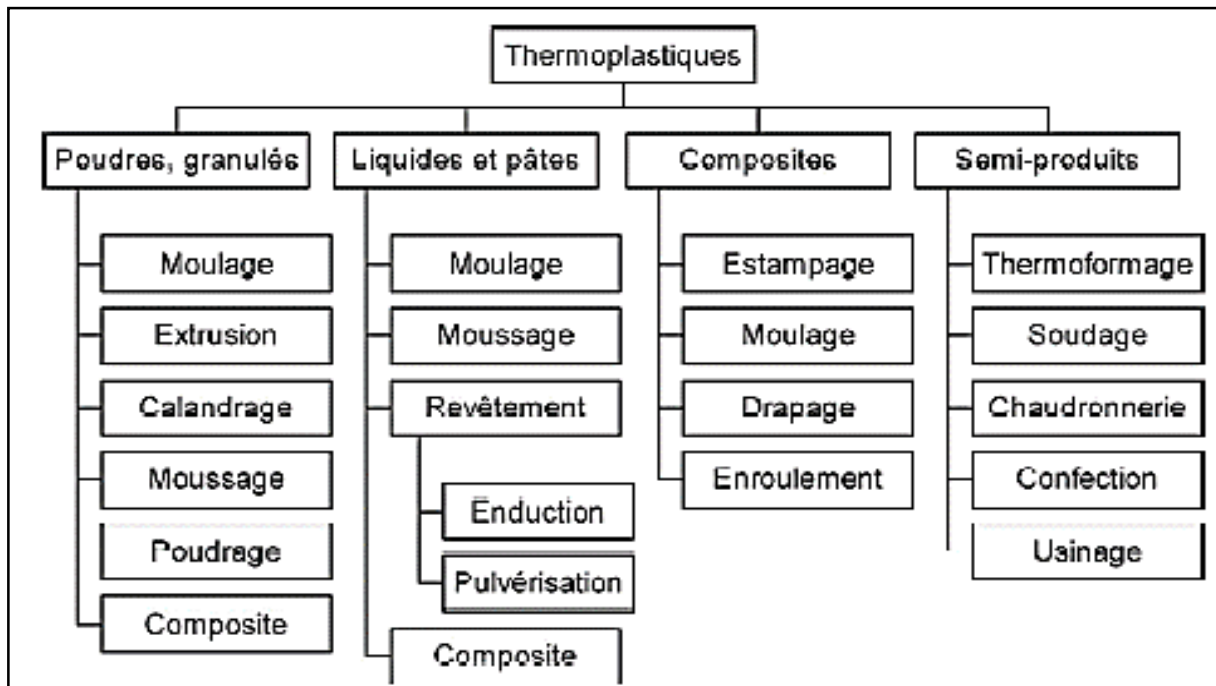


Figure I.14.a. Thermoplastiques : exemples de procédés [32]

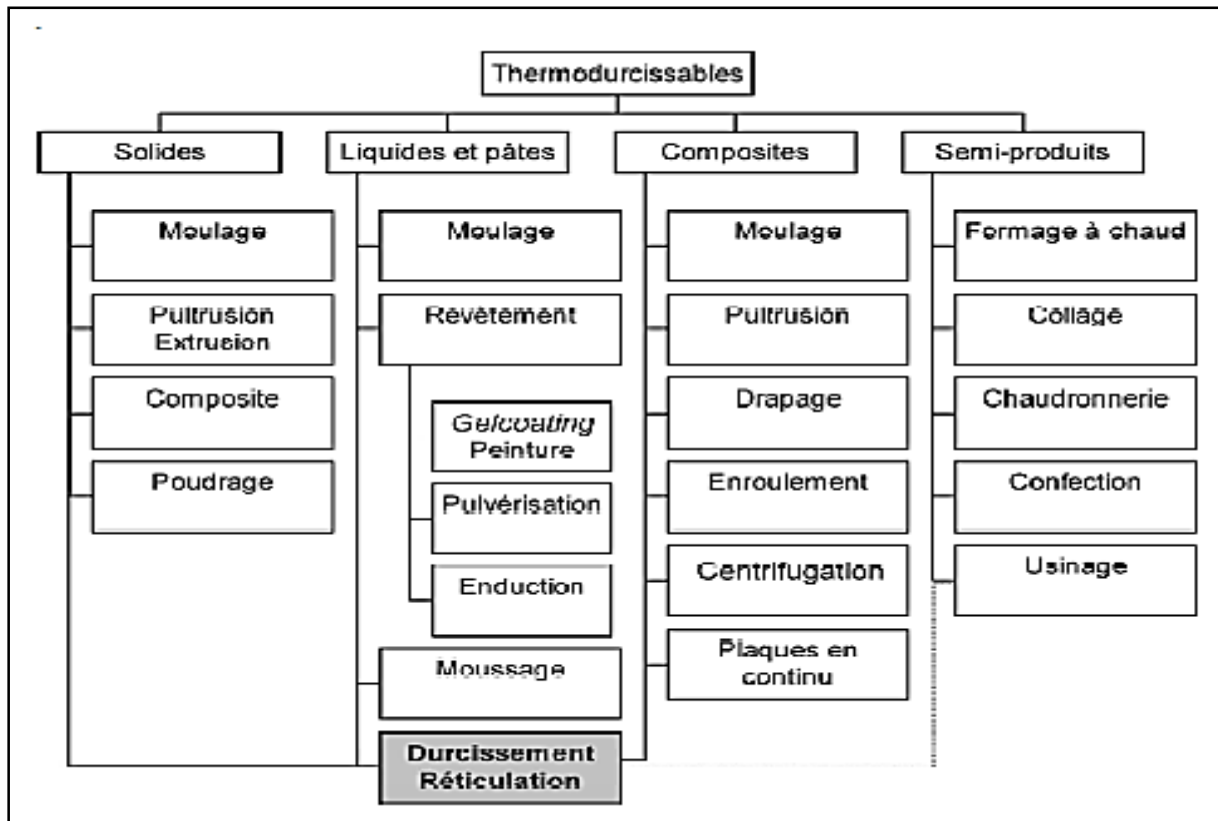


Figure I.14. b : Thermodurcissables : exemples de procédés [32].

1.7 La polymérisation

La polymérisation c'est une réaction entre les monomères pour former un produit final appelé polymère [33]. Cette polymérisation des monomères ne conduit pas forcément à un seul produit, grâce à la masse molaire d'un polymère et de la valeur de « n » qui n'est pas connue. [34]

Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et s'il est supérieur à 30, on parle d'un polymère. [35]

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation. Le premier type de réaction est appelé polymérisation par étape où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères.

Une **réaction de polycondensation** avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape. Le deuxième type de réaction est appelé **polymérisation en chaîne** et résulte de la formation d'un centre actif A^* qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère :



Le polymère obtenu présente un degré de polymérisation $n+1$.

Une **réaction de polyaddition** sans libération de sous-produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison (C=C, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle.

1.7.1 Degré de polymérisation

Les réactions de polymérisation conduisent à la formation de macromolécules caractérisées par leur masse moléculaire. Les macromolécules ainsi formées n'ont cependant pas toutes la même masse moléculaire ; il existe d'ailleurs une distribution des masses moléculaires, dont la figure 1.15 présente l'allure générale.

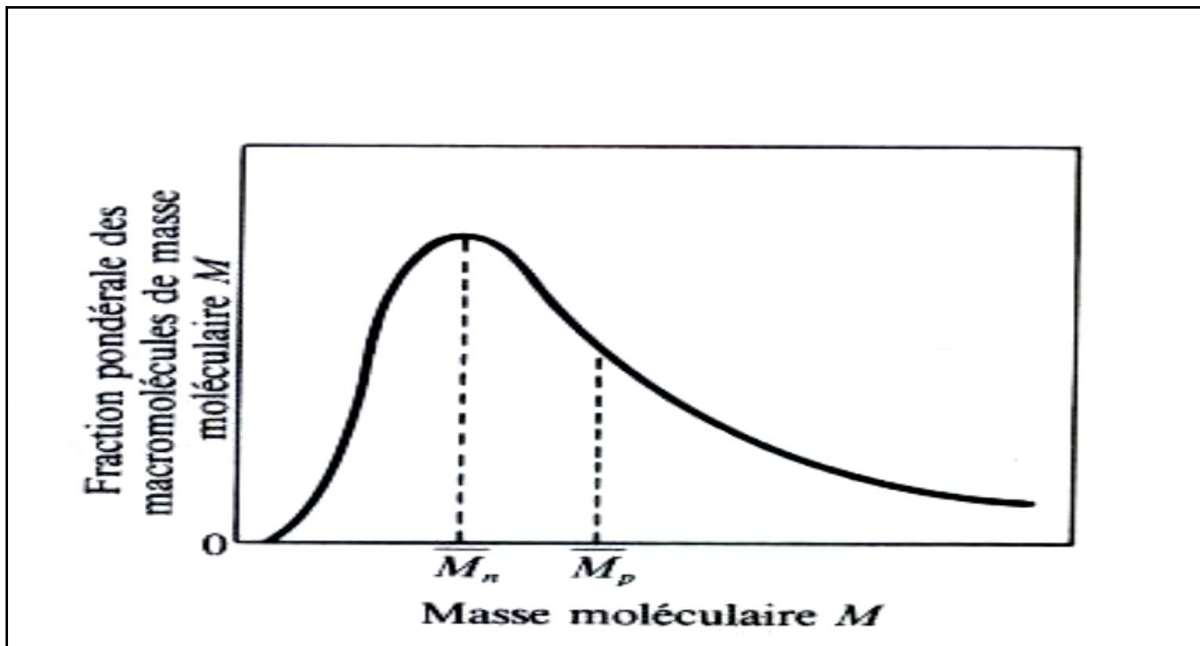


Figure 1.15: Distribution des masses moléculaires dans un polymère.

Les propriétés physiques et mécaniques d'un polymère dépendent à la fois de sa masse moléculaire et du degré moyen de polymérisation. Par définition, le degré moyen de polymérisation \overline{DP}_n est donné par le nombre moyen de monomères présents dans la macromolécule [34].

La masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n est déterminée par la relation suivante :

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masse totale des chaînes}}{\text{nombre total des chaînes}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Où N_i est la fraction molaire de macromolécules qui ont une masse moléculaire M_i . La masse moléculaire moyenne en poids \overline{M}_w est un autre paramètre. Si W_i est la fraction pondérale de macromolécules qui ont une masse moléculaire M_i est \overline{M}_w donné par

$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i$$

Où est la fraction massique et $W_i = \frac{C_i}{C}$; ainsi

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i}$$

1.7.2 Techniques de polymérisations

Les réactions de synthèses industrielles des polymères sont effectuées selon cinq techniques principales : polymérisation en masse, en solution, en suspension, en émulsion et enfin en phase gazeuse.

1.7.2.1 Polymérisation en masse

C'est le plus simple des cinq procédés car il utilise uniquement du monomère pur, sauf si l'addition d'un catalyseur s'avère nécessaire (l'amorceur choisi doit être soluble dans le monomère). La réaction peut être conduite avec ou sans agitation du milieu, en phase homogène ou hétérogène suivant la solubilité ou l'insolubilité du polymère dans son propre monomère. Pour les polymérisations en chaîne, la méthode permet d'obtenir les masses molaires élevées indispensables aux bonnes propriétés mécaniques, avec une pureté appropriée du produit final, mais cet avantage est quelque fois neutralisé par les difficultés de fabrication. Celles-ci sont dues au fait que les réactions de polymérisation d'addition sont normalement de nature exothermique et, avec de grandes quantités d'agents de réaction non dilués, il se pose ainsi un grave problème de dispersion de la chaleur. Pour la maîtrise du dégagement thermique et du degré de polymérisation, on effectue la réaction en deux étapes : Pré polymérisation jusqu'à 30 à 40 % de conversion, suivie d'une polymérisation finale du sirop dans un autre réacteur adapté au contrôle thermique de la réaction. A titre d'exemple, la méthode est employée pour la synthèse radicalaire du polystyrène (le milieu demeure homogène) [34] et, la polymérisation du chlorure de vinyle, par contre, en milieu hétérogène.

Le système pré polymérisé sous pression (température d'ébullition du monomère est égale à 14 °C à la pression atmosphérique) jusqu'à 10 à 12 % de conversion, est une suspension de polymère insoluble dans le monomère. Les particules ont une granulométrie déterminée par la vitesse d'agitation dans le prépolymériseur et servent de semences pour la deuxième étape de la polymérisation effectuée en autoclave, sous agitation lente, jusqu'à 75 % de conversion. Le PVC pulvérulent est ensuite séparé de son monomère par simple dégazage [35,36].

I.7.2.2 Polymérisation en solution

La polymérisation en solution est effectuée en présence d'un solvant du polymère, dont le rôle essentiel est de permettre un contrôle de dégagement thermique lors de la réaction. Plusieurs cas devront être distingués suivant que le polymère et l'amorceur sont, simultanément ou non, solubles ou insolubles dans le milieu réactionnel. Le polymère obtenu est moins pur que celui obtenu par polymérisation en masse, mais souvent on a recours au procédé en solution pour les applications dans lesquelles le polymère doit être obtenu sous forme de solution, car l'élimination des dernières traces de solvants est plutôt difficile et coûteuse.

I.7.2.3 Polymérisation en suspension

Dans ce type de polymérisation, le monomère est insoluble dans un milieu dispersant, l'eau en général. L'amorceur n'est soluble que dans le monomère et chaque gouttelette de la suspension peut être considérée comme un système isolé de polymérisation en masse. On évite la coalescence des gouttelettes (10-103 μm de diamètre) en cours de polymérisation en utilisant un agent de suspension, et en maintenant une agitation appropriée. Enfin de réaction, (à taux de conversion élevé) la suspension est levée et les particules de polymères (0,1 à 1 mm de diamètre) sont séparées et séchées à titre d'exemple, ce procédé est industriellement le plus répandu dans la polymérisation radicalaire du PVC.

I.7.2.4 Polymérisation en émulsion

Comme la polymérisation en suspension, elle se fait en milieu aqueux - mais selon un mécanisme différent – dans un réacteur vertical à forte agitation. Le catalyseur, soluble dans l'eau, se concentre dans les micelles d'un tensioactif. Le monomère est ajouté progressivement et forme des goulettes. Grâce à sa faible solubilité, ce monomère migre vers les « micelles » renfermant le catalyseur et y polymérise. On obtient ainsi une émulsion de particules extrêmement fines (de l'ordre du micromètre) qu'il est impossible de filtrer, cette émulsion est pulvérisée et séchée par un courant d'air chaud. Le polymère garde le tensioactif, qui sert ensuite de stabilisant au polymère. Ce procédé permet d'avoir une vitesse et un degré de polymérisation élevés, ce qui n'est pas possible avec les autres procédés. En fin de réaction, le polymère se présente sous forme d'une émulsion stable de fines particules qui peut être utilisée telle quelle [34,35].

I.7.2.5 Polymérisation en phase gazeuse

Ce type de réaction peut être rattaché au procédé de polymérisation en masse, en milieu hétérogène. Le monomère est introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide

finement divisé, suffisamment efficace et donc en concentration suffisamment faible pour qu'il ne soit pas nécessaire de l'extraire ultérieurement du polymère. La régulation de dégagement thermique dû à la polymérisation et le contact étroit entre le gaz et la particule solide de polymère en croissance. Le catalyseur solide est introduit en continu et le monomère résiduel est recyclé, tandis que le polymère soutiré sous forme de poudre, est utilisé directement, après dégazage. Ce type de polymérisation, mis en oeuvre pour les oléfines légères (éthylène, propylène) ne nécessite que des températures modérées (80 à 100 °C), de faible pression, et de faibles quantités de catalyseur. Pour le polypropylène, développé par BASF [35], et pour le polyéthylène haute densité, développé par Union Carbide [34].

1.7.3. Réaction de polymérisation

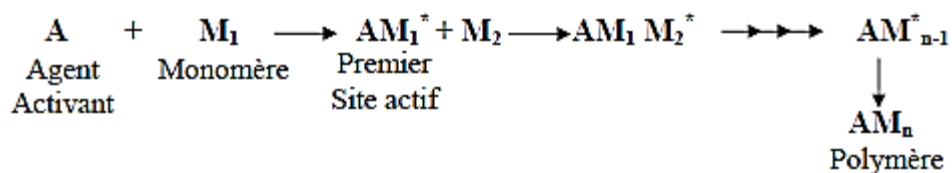
Les réactions de polymérisation se classent suivant les propriétés des polymères obtenus en matières thermoplastiques et en matières thermodurcissables. Cependant, il y a une classification supplémentaire d'après le type de réaction chimique qui se produit, à savoir l'addition ou la condensation [34].

I.7.3.1. Polymérisation de condensation

La polycondensation se produit par interaction d'un ou de plusieurs composés avec élimination d'un corps simple tel que l'eau, l'ammoniaque ... etc. Les exemples importants de ce type de polymérisation, comprennent les nylons (polyamides), polyesters ...

I.7.3.2. Polymérisation d'addition (en chaîne)

Dans la polymérisation par croissance en chaîne, le catalyseur qui amorce la réaction provoque la formation d'un site actif, sur lequel se fixe rapidement une molécule de monomère et ainsi de suite. Le monomère réagit rapidement, toujours par la même addition à la chaîne qui s'allonge. Le processus est interrompu par une réaction de terminaison [36,35].



Où M est la molécule de monomère, Mn est la molécule de polymère, n le nombre de motifs monomères de la macromolécule (le degré de polymérisation).

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition successive des motifs, on peut classer toute réaction de polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants :

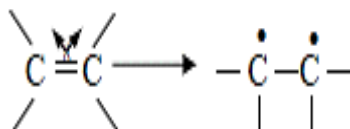
- Polymérisation radicalaire.
- Ionique (anionique, cationique).

- Polymérisation par des catalyseurs métalliques.

Les étapes de la polyaddition sont différentes d'un mécanisme à un autre.

I.7.3.3 Polymérisation radicalaire

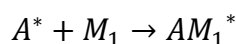
Le centre actif est une espèce de grande réactivité que l'on obtient généralement par rupture homolytique de la liaison π C – C d'un monomère vinylique (éthylénique).



L'ouverture de liaison doit être activée soit par un rayonnement UV, soit le plus souvent par action d'un agent activateur appelé initiateur de radicaux libres. Comme toute réaction en chaîne la polymérisation radicalaire se déroule en trois étapes distinctes :

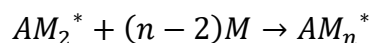
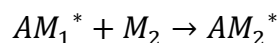
1.7.3.3.a L'initiation (l'amorçage)

La formation d'un radical libre primaire A^* nécessite un apport énergétique destiné à rompre une liaison covalente de l'amorceur. L'addition du radical libre sur le monomère donnant naissance au premier site actif (AM_1^*) qui correspond au point de départ du processus de polymérisation.



1.7.3.3.b La propagation

Le radical alkyle obtenu réagit avec une autre molécule de monomère donnant ainsi un nouveau radical alkyle. Il y a donc formation d'un nouveau site actif (AM_2^*), la propagation de la réaction conduit à un radical polymère (AM_n^*).



1.7.3.3.c La terminaison

La réaction de terminaison en polymérisation radicalaire est en générale bimoléculaire, il s'agit des cas où il y a disparition des radicaux libres par paires, avec formation de liaisons covalentes [34]. La combinaison de différents radicaux s'effectue soit par couplage, soit par dismutation. L'arrêt du processus de polymérisation peut être aussi provoqué par l'emploi d'agents inhibiteurs.

1.8 Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

Le poly (méthacrylate de méthyle) (souvent abrégé en PMMA, de l'anglais poly(méthyle méthacrylate)) est un polymère amorphe thermoplastique hautement transparent, obtenu par polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle. Sa transparence, son aspect visuel et sa résistance aux rayures font que le PMMA peut être considéré comme une alternative légère au verre. Il est parfois appelé verre acrylique.

Le PMMA peut remplacer le polycarbonate (PC) dans des applications qui nécessitent davantage de transparence, de résistance aux UV et ou de résistance aux rayures, et si les propriétés de haute résistance aux chocs ne sont pas indispensables pour l'application.

Le PMMA a été produit pour la première fois en 1933, par la société ROHM and HAAS. Les plus grandes marques de PMMA sont Altugras, Plexiglas et Diakon.

Formule chimique du PMMA, polyméthacrylat de méthyle Le PMMA se présente sous forme de pastilles thermoplastiques, destinées à l'injection, à l'extrusion et ou soufflage. [37]



Figure I .16 : Plaque de PMMA

1.8.1 Dégradation du PMMA

Le PMMA présente, par rapport aux isolants classiques, l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures et une mouillabilité plus faible [38]. Néanmoins, il présente l'inconvénient d'être plus vulnérable à l'action des décharges de surface qui provoquent sa dégradation [39].

Une décharge qui se produit à la surface du polymère constitue un facteur de vieillissement [6] dont les processus physico-chimiques ne sont pas encore bien connus [41,42]. Le PMMA est sujet à une dépolymérisation, produisant ainsi près de 100% du monomère MAM dans un intervalle de températures de 423 à 773K [43]. Il a été montré que des facteurs tels que la tacticité, les groupements de bout de chaîne, la concentration en co-monomères, le rapport du mélange, le poids moléculaire initial et la microstructure des chaînes, influencent la vitesse et le taux de dépolymérisation [44].

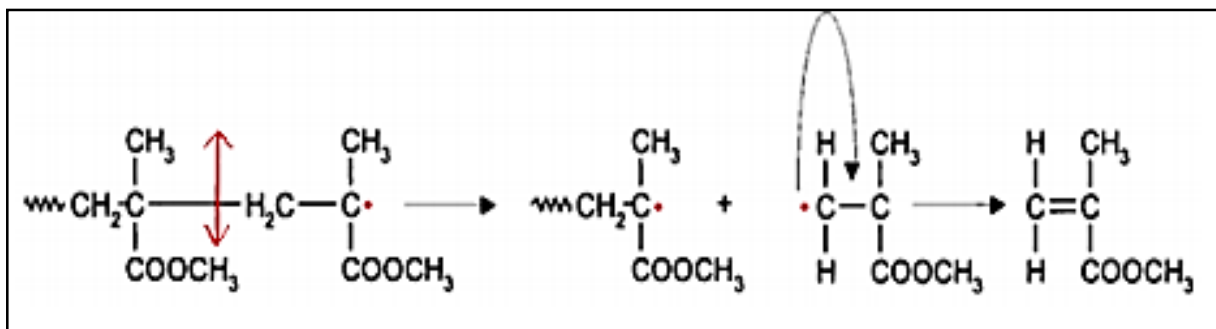


Figure1.17: Dépolymérisation du PMMA en monomères [43].

La rupture d'une liaison C-C est la première étape de la dépolymérisation, suivie par un réarrangement du monomère insaturé et de la nouvelle chaîne de faible masse moléculaire (Figure1.17) [45].

1.8.2 Mode d'obtention des poly méthacrylat de méthyle

Le PMMA est un thermoplastique amorphe, transparent et sans couleur qui est dur et rigide mais fragile et sensible à l'entaillage. Il a une bonne résistance à l'abrasion et aux U.V. et une excellente transparence optique mais une résistance médiocre à la basse température, à la fatigue et aux solvants bien que combustible, la quantité de fumée qu'il émet est faible.

Dans ses qualités courantes, le PMMA peut être fabriqué par extrusion ou par injection. On utilise également la coulée de monomères (pour une description) qui permet d'atteindre des masses moléculaires bien plus élevées (masses moléculaires qui ne peuvent être traitées par fusion du fait de leurs viscosités de fusion très élevée) avec des propriétés améliorées.

Les articles fabriqués par coulée de monomères se rencontrent le plus fréquemment sous forme de plaques des insectes ou des pièces de montre, par exemple, sont enchâssés.

1.8.3 Structure moléculaire

Le PMMA est un polymère vinylique, fabriqué par polymérisation radicalaire à partir du monomère méthacrylate de méthyle. [46]

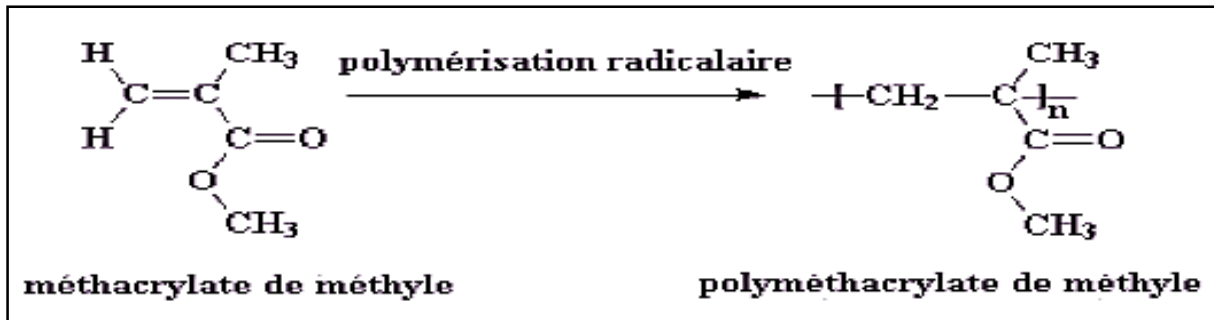


Figure I.18 : la structure de PMMA [46].

Comme vous pouvez le voir sur la figure, la structure du méthacrylate de méthyle ressemble à l'état du Massachusetts. Mais le Massachusetts ne polymérise pas parce qu'il est unique. Voici une meilleure image du monomère méthacrylate de méthyle, en 3-D.

1.8.4 Propriétés des PMMA

1.8.4.1. Les Propriétés physiques

Sa température de transition vitreuse (TV) est comprise entre 460c pour un PMMA isotactique (les groupes ester sont alignés du même côté de la chaîne) et 1590c pour un PMMA syndiotactique (les groupes ester sont alternés autour de la chaîne). La majorité des PMMA sur le marché actuellement est a tactique, avec une Tv comprise ente 900C et 1050C. la modification du groupe ester induit également un abaissement de TV (ex : éthyle : 650C, n-butyl : 200C). Le PMMA peut également être modifié par copolymérisation avec d'autres monomères tels que des acrylates, des acrylonitriles, des styrènes et butadiènes.

- Très grande transparence, très limpide avec un aspect grillant.
- Propriété optique exceptionnelle (transmission lumineuse supérieure à celle du verre jusque dans le proche UV, transparence, limpidité, brillance). Indice de réfraction de 1,49.
- Aspect de la surface très lisse et brillant.
- Excellente résistance aux agents atmosphérique.
- Excellente tenue aux rayons ultraviolets et à la corrosion.
- Légèreté : masse volumique de 1,19g.cm-3(beaucoup plus léger que le verre).
- Coefficient de dilatation thermique : 70-77.10-6K-1.

- Usage dentaire : sensible à long terme (plusieurs mois) à la présence de la salive (le matériau devient cassant), de Chlorhexidine (désinfectant buccal) ou de certains colorants alimentaires (colorations).
- Conductivité thermique à 230C :0,17-0,1w.m-1.K-1.
- Coefficient élevé de dissolution en solution aqueuse.

1.8.4.2 Les Propriétés thermique

Le PMMA est combustible et brule sans fumée excessive UL 94 HB. Son retrait au moulage est faible (0,4 a 0,7 %) comme pour les polymères amorphes. Son coefficient de dilatation linéaire étant très différent de celui des métaux et son élasticité faible, il sera déconseillé de prévoir des inserts métalliques dans une pièce en PMMA injecte. La température maximale d'utilisation est faible < 80° C. [47]

1.8.4.3 Les propriétés chimiques :

Propriétés chimiques : Le PMMA est insipide et sans odeur et peut, dans certains cas, être reconnu de qualité alimentaire. Jusqu'à 60°C, le PMMA résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées mais il est attaqué par les produits courants de la liste du tableau. Sa résistance au vieillissement lumière est très bonne.

-acétone	-chloroforme	-méthanol à 30%	-cyclohexane	-naphta
-alcool			-eau oxygénée	-nitrobenzène
-alcool éthylique			-essence de térébenthine	-pétrole
-ammoniaque (liquide)			-hydrocarbure	-phénol
-benzène			-tétrachlorure de carbone	
-carburant d'avion			-trichloréthylène	
-chlore liquide				

[47]

1.8.4.4. Les propriétés électriques

Les propriétés électriques peuvent être nettement affectées par la reprise d'humidité. Sa résistance à l'arc est excellente. Le PMMA est électrostatique, ce qui peut nuire à sa présentation (attraction de poussière) ; on peut pallier cet inconvénient en utilisant des produits antistatiques. [47]

1.8.5 Caractéristique des PMMA

1.8.5.1. Les caractéristiques mécaniques

Coefficient de poisson	0.35 -0.4
Dureté-Rockwell	M92-100
Élongation a la rupture	(%) 2.5-4
Module de tension	(Gpa) 2.4-3.3
Résistance à la traction	(Mpa) 80
Resistance aux chocs – IZOD(j m-1)	16-32

1.8.5.2. Caractéristique physique

Absorption d'eau-sur24heures (%)	0.2
Coefficient d'Abbe	57.2
Densité (g cm-3)	1.19
Indice de réfraction	1.49
Indice limite d'oxygène (%)	17-20
Inflammabilité	HB
Résistance à la radiation	Passable
Résistance aux ultra-violets	Bonne

1.8.5.3. Caractéristique thermiques

Chaleur spécifique (j k-1 kg-1)	
Coefficient d'expansion thermique (x 10-6 k-1)	70-77
Conductivité thermique à 23 c (Wm-1 k-1)	0.17-0.19
temp.de déflexion à la chaleur -0.45 MPa (c)	105
temp.de déflexion à la chaleur-1.8MPa (c)	95
Temp. Maximale d'exploitation (c)	50 à 90
Temp. Minimale d'exploitation (c)	-40

1.8.5.4 Caractéristique électrique

Constantes diélectriques a 1 MHz	2.6
Facteur de dissipation à 1 MHz	0.014
Résistance diélectrique (KV mm-1)	15
Résistivité de surface (ohm/carré)	10 ⁴
Résistivité volumique (ohmcm)	2.14*10 ¹⁵

1.8.5.5. Caractéristique chimique

Acides – concentrés	bonne-mauvaise
Acides-dilués	bonne-mauvaise
Alcalins	Bonne
Alcools	bonne-mauvaise
Cétones	Mauvaise
Graisses et huiles	Bonne
Halogènes	Mauvaise
Hydro-carbones halogènes	Mauvaise

1.8.6 Comportement mécanique de polyméthacrylat de méthyle

Le comportement mécanique du PMMA amorphe dépend fortement de la température et de la vitesse de déformation. En effet une augmentation de la température entraîne une diminution du module d'Young et la contrainte seuil d'écoulement alors que l'élévation de la vitesse de déformation augment ces deux quantités [49]

1.8.6.1. Effet de la vitesse de déformation

L'effet de la vitesse de déformation peut être déterminé par un ensemble d'essais Mécaniques à différentes vitesses de déformations. Les courbes contrainte-déformation de la figure I.19 sont obtenues en traction uni axiale effectuée pour une température constante $T = 25^\circ \text{C}$ et défèrent vitesses de déformation. On observe que la contrainte d'écoulement augment lorsque la vitesse de déformation augment et particulièrement pour les vitesses de déformation les plus élevées. [50]

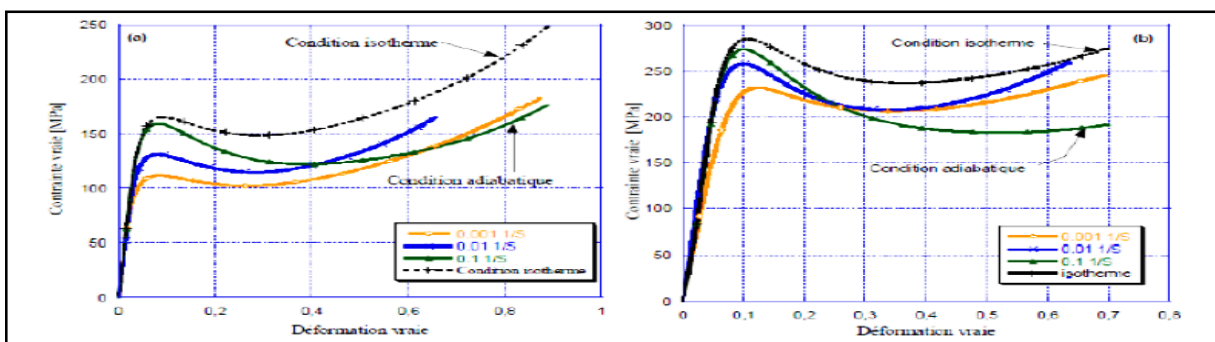


Figure 1.19 : Contrainte vraie-déformations vraie de PMMA pour trois vitesses de déformation a) $T=298 \text{ K}$, b) $T=233 \text{ K}$. La correction isotherme est appliquée à l'essai à 0.1 s^{-1} uniquement. [50].

1.8.6.2 Effet de la température

La plupart des polymères présentent de multiples propriétés mécaniques fragiles à la basse température, ils deviennent plastiques, plus viscoélastique, ou encore caoutchoutiques et enfin visqueux au fur et à mesure que la température imposée augmente. Il est bien connu que les relaxations caractéristiques d'un matériau traduisent l'activation de mécanisme moléculaire différent suivant la température.

Les courbes expérimentales contraintes-déformation de la figure I.20 [50], montrent l'influence de la température sur le comportement mécanique du PMMA. On y relève que la limite élastique, le module d'YOUNG et le durcissement diminuent lorsque la température augmente.

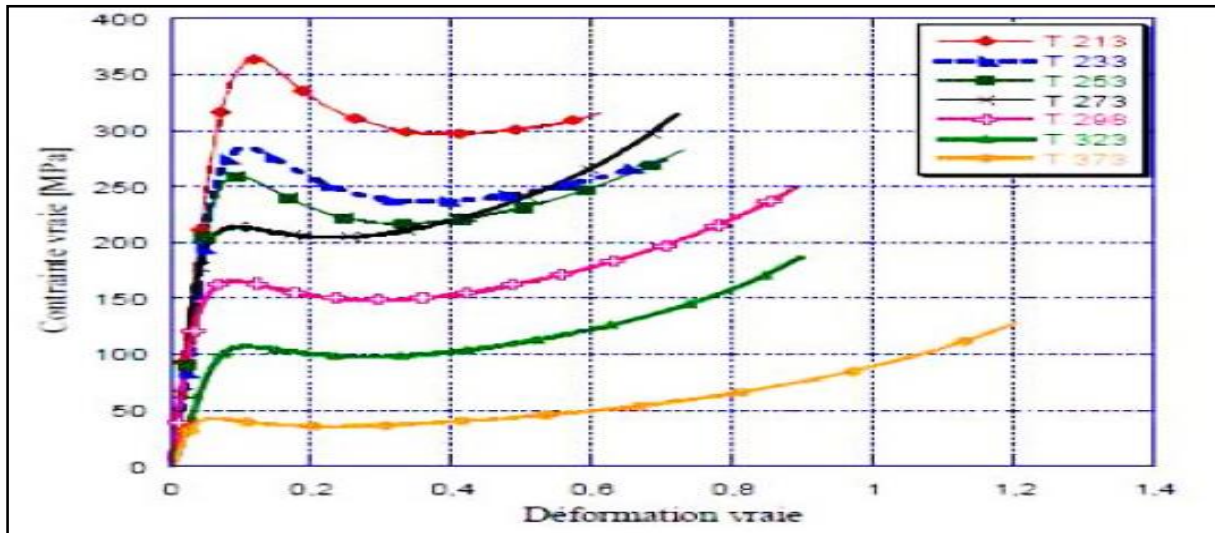


Figure 1.20 Contrainte vraie vraie-déformation vraie du PMMA a $\dot{\epsilon} = 0.1$ différentes températures. [51].

Le comportement mécanique du PMMA amorphe dépend fortement de la température et de la vitesse de déformation. En effet une augmentation de la température entraîne une diminution du module d'Young et la contrainte seuil d'écoulement alors que l'élévation de la vitesse de déformation augmente ces deux quantités. [48]

1.8.7 Mise en œuvre

Le PMMA est livré sous différentes formes : plaques coulées, joncs, disques, bâtons, poudres et granulés à mouler par injection et extrusion, poudres pour peintures et vernis, émulsions, sirops, demi-produits extrudés.

Pour catalyser les opérations de polymérisation, des peroxydes organiques peuvent être ajoutés en très petites quantités. [52]

a) Propriétés de mise en œuvre

Injection : L'importante viscosité à l'état fondu du PMMA impose des pressions d'injection élevées (jusqu'à 1 500 bars) Usinage : L'usinage du PMMA est facile à condition d'éviter les chocs et surchauffes. Collage : Les colles à solvants libérant les contraintes, il faudra faire subir un recuit aux pièces (2 à 3 h à 80° C).

Le PMMA se colle facilement soit avec des solvants purs (chloroforme) ou avec du PMMA dissous dans un solvant. Soudage : Le PMMA se soude bien mais l'aspect et la solidité sont moins bons que le collage. Le soudage se limite au soudage haut fréquence, gaz chaud et ultrasons. Le PVC présente une bonne stabilité dimensionnelle et un retrait limité dû à sa structure amorphe [47]

b) Utilisation

On distingue :

- Enseigne, bandeaux lumineux, panneaux signalétiques et publicitaires
- PLV, présentoir, gravure, ameublement, agencement de magasin, décoration
- Pièces industrielles
- Accessoires de sécurité
- Balle de contact
- Prothèse dentaire
- Implant en ophtalmologie
- Membranes pour hémodialyseurs
- Fibre optiques
- Art (objets de design, sculpture)
- Lentilles d'appareils photographiques économiques (jetables) –la polymérisation en masse permet l'obtention de pièces sans contraintes internes, possédant donc un indice de réfraction constant et isotrope
- Support d'impression directe avec encres UV pour les tableaux photographiques
- Instruments de musique : certains modèles de batteries (Ludwing et Tamburo, entre autres)
- Réservoir de cigarettes électroniques

c) Les avantages

Le PMMA possède de nombreux avantages dont deux principaux : il est transparent et résistant.

Il peut remplacer le verre dans la fabrication de vitres car il permet une excellente transmission de la lumière. Il transmet jusqu'à 92 pour cent de la lumière visible, soit plus que le verre. Pour sa résistance aux ultraviolets, il est utilisé pour les vitrages, les protections de tuiles ou certains éléments de voiture (feux arrière) .

C'est le seul polymère transparent aux ultraviolets. Contrairement au polycarbonate, polystyrène et autres polymère et autres polymères transparents, il n'offre pas de coloration jaunâtre qui impose l'addition d'azurants optique. On obtient alors un polymère d'une transparence exceptionnelle.

Les surfaces de PMMA montrent une grande rigidité, ainsi qu'une bonne résistance aux produits chimiques. C'est ainsi le matériau idéal pour les parois transparentes des grands aquariums

d) Les inconvénient

Le PMMA est assez fragile et brule facilement. Ce polymère exige également une trempe (recuison) pour relâcher les tensions internes du polymère. Il a une faible résistance aux solvants, particulièrement aux carburants. Le matériau semble bien résister à l'essence, au méthanal et à l'acide chlorhydrique mais ne résiste pas à l'acétone. il réagit très mal au contact de cyanoacrylate, qui fait blanchir le PMMA comme s'il avait été sablé.

Le PMMA a une assez faible résistance à l'abrasion. Si nécessaire, on lui préfère le copolymère styrène-acrylonitrile (feux arrière d'automobile) ou la transparence est moins importante.

Le PMMA ne peut pas être utilisé comme écran de protection de machines industrielles, il est nécessaire d'utiliser du polycarbonate qui ne présente de danger lorsqu'il se brise.

1.8.8 Les différentes procédures d'élaboration de PMMA**I.8.8.1 Injection**

C'est le procédé le plus employé, mais il demande quelques précautions particulières : une bonne régulation thermique des zones de chauffage, des précautions pour éviter les phénomènes d'électricité statique, une grande propreté des locaux et des équipements et une matière à mouler parfaitement sèche. Les pressions peuvent atteindre 1500 bars. Le risque de dégradation par dépolymérisation est grand avec départ du monomère allergène. On évitera

les surchauffes et les temps à hautes températures trop longs, on utilise 180°C pour les résines molles, et de 210 à 240°C pour les poudres et granulés.

I .8.8. 2 Extrusion

Extrusion des poudres se fait à températures entre 160 à 220°C. Le refroidissement de l'objet extrudé en PMMA est assuré par de l'air froid et non par de l'eau, pour éviter tout choc thermique à la matière.

I .8.8. 3 Thermoformage

Thermoformage des plaques coulées s'effectue dans des étuves à air chaud, à rayonnement infrarouge ou sous vide pour les plaques extrudées. Le thermoformage s'effectue à températures entre 130 à 160°C.

I.8.8. 4 Usinage

Ce procédé est particulièrement aisé, puisque les machines habituelles de mécanique et de travail du bois sont utilisables. Il convient d'éviter un échauffement de la matière en cours d'usinage par une lubrification et un refroidissement localisé à l'aide d'eau pure.

I .8.8. 5 Dissolution par voie de solvants organiques

Ce procédé consiste en la dissolution des granulés de PMMA dans un bain de solvant permettant l'obtention d'un solide cristallisé à la fin du processus d'évaporation du solvant.

Chapitre II

Les matériaux composites

Chapitre II : Les matériaux composites

II.1 Introduction

Les matériaux composites à matrice polymère thermoplastique de synthèse renforcée par des fibres de bois sont internationalement connus sous le sigle WPC de Wood Plastic Composites. Il faut noter que cette dénomination englobe de façon très générale les composites réalisés avec tous les types de polymères et tous les types de fibres végétales. Plusieurs fabricants de composites thermoplastiques/fibres de verre ou de carbone se sont tournés vers les fibres végétales pour plusieurs raisons : ces fibres permettent de réduire l'usure des machines de mise en forme et de diminuer le poids du composite tout en étant une ressource renouvelable, biodégradable et économique [53].

II.2 Définition d'un composite

Dans un sens très large, le mot « composite » signifie « constitué de deux ou plusieurs parties différentes ». Par ailleurs on définit un composite comme un matériau réunissant au moins deux composants qui ne sont pas miscibles mais présentent une forte capacité d'adhésion. L'association de ces éléments conduit à un matériau dont les propriétés sont supérieures aux propriétés des éléments pris séparément [54,55]. Les matériaux composites ne sont pas une nouveauté ; ils ont été utilisés dès l'antiquité par l'homme comme le bois et le torchis sont alors des matériaux de la vie quotidienne [56]. On distingue deux classes de matériaux composites :

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

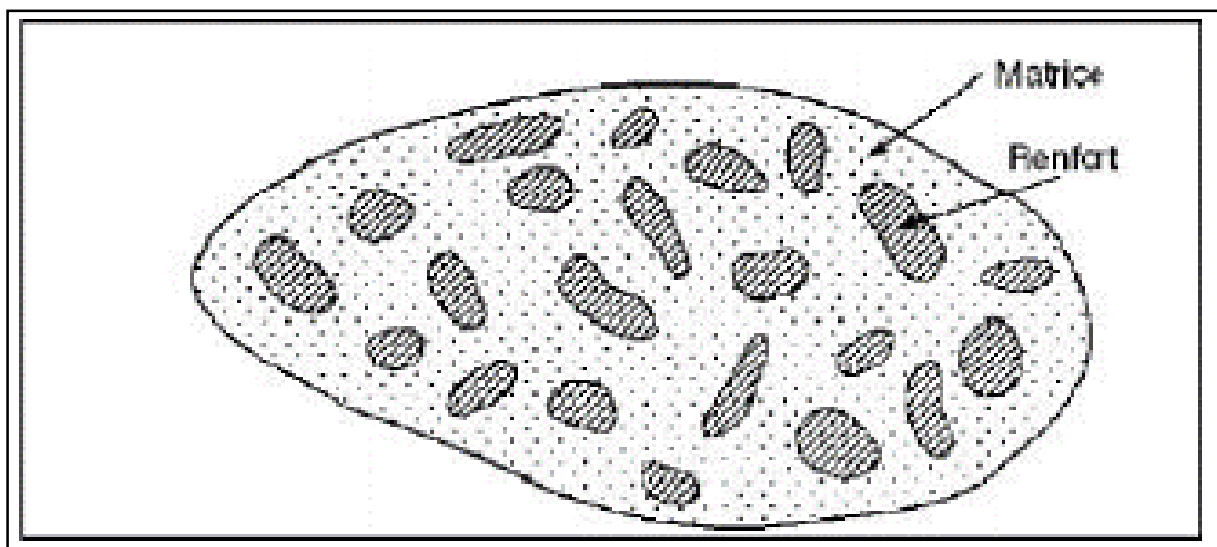


Figure II.1 : Schéma de matériau composite [57].

II.3 Classification des composites

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites qu'on peut classer soit selon la forme des composants ou suivant la nature des composants [58].

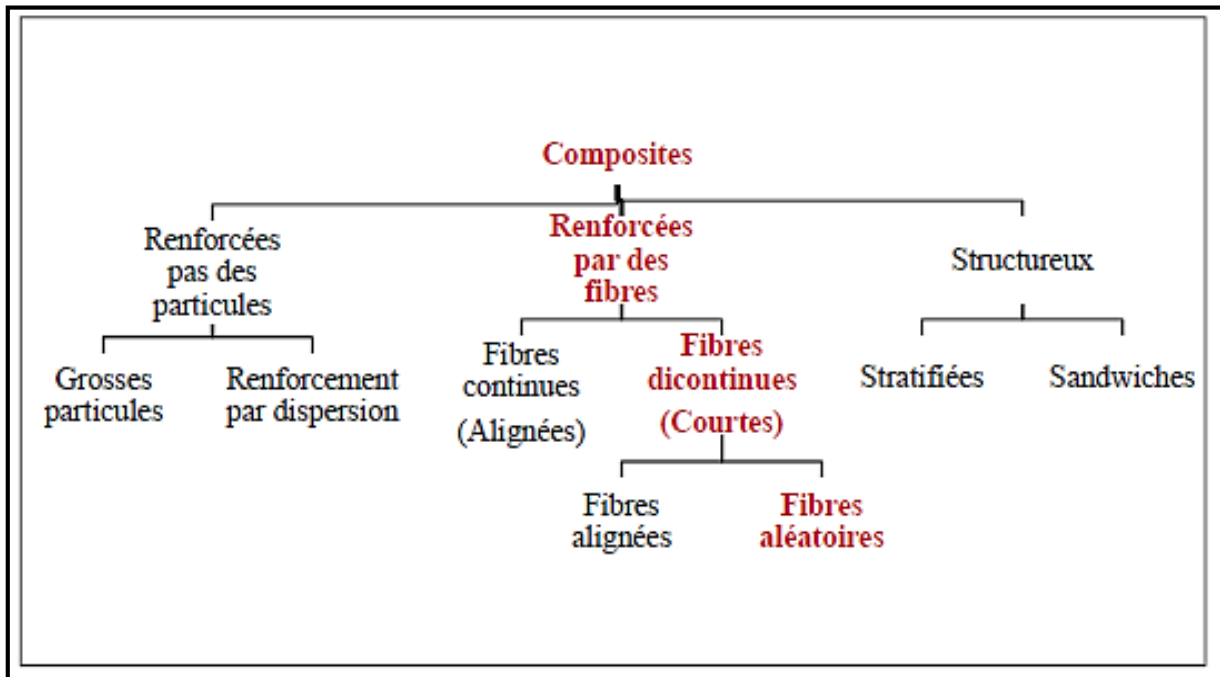


Figure II.2 : Classification schématique des différents types de composites.

II.3.1 Selon la géométrie

II.3.1.1 Composites à fibres

Un matériau composite est un composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues, soit sous forme de fibres discontinues : fibres coupées, fibres courtes. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites, pour obtenir des matériaux allant de matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotropes dans un plan.

II.3.1.2 Composites à particules

Un matériau composite est un composite à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait, etc. Dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau, sans en diminuer les caractéristiques.

II.3.1.3 Composites structuraux

La fabrication d'un renfort peut se faire avec des fibres dispersées au hasard ou orientées dans une ou plusieurs directions. Des axes de renforcement peuvent être définis par le croisement de fils (le tissage). Des structures 3D ont également été développées afin d'améliorer le renforcement du matériau et d'apporter une solution aux problèmes de délaminage.

a) Les stratifiés

Un stratifié est constitué d'un empilement de monocouches ayant chacun une orientation propre à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié.

En jouant sur l'ordre et l'orientation de ces couches, il est possible d'adapter finement les propriétés mécaniques du stratifié aux sollicitations extérieures, et donc d'atteindre un haut Niveau d'optimisation en mettant la matière là où elle est le plus utile.

b) Les Composites tissés

Dans ces structures, les fibres sont tressées ou alignées en "câbles" nommés torons ou simplement fils, comptant chacun quelques centaines ou milliers de fibres. Ces fils sont ensuite tissés selon des motifs plus ou moins sophistiqués, les motifs du tissu peuvent être extrêmement variés selon les caractéristiques voulues du matériau.

c) Les sandwichs

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

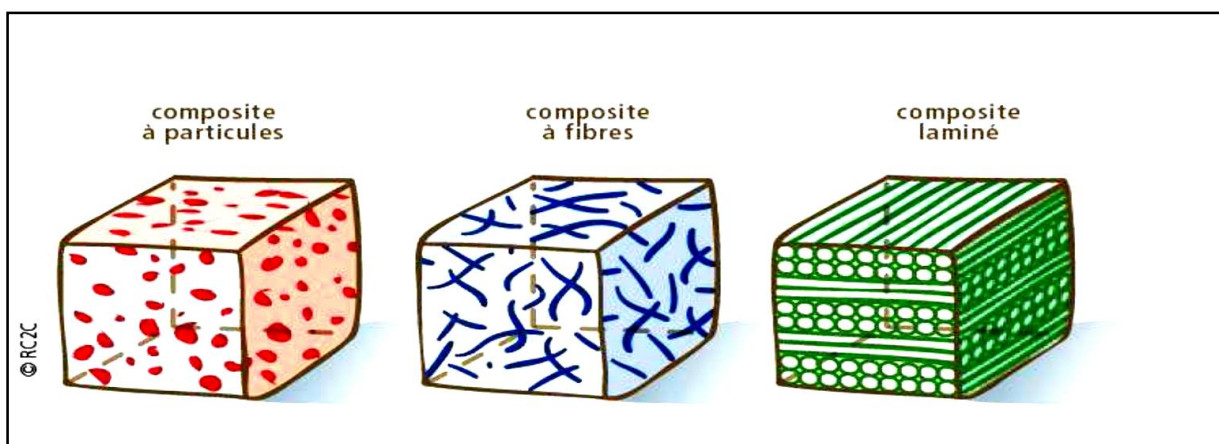


Figure II.3 : Schéma d'un matériau composite.

II.3.2 Selon la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés et divers renforts sont associés à ces matrices. Seules certaines associations entre matrices et fibres sont possibles et ont actuellement un usage industriel, d'autres faisant l'objet d'un développement dans les laboratoires de recherche.

II.3.2.1 Les composites à matrices organiques (CMO)

Qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle.

II.3.2.2 Les composites à matrices céramiques (CMC)

Sont réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire.

II.3.2.3 Les composites à matrices métalliques (CMM).

II.4 Les constituants d'un matériau composite

Un matériau composite est constitué de différentes phases nommées renforts et matrice. Lorsque le matériau composite est non endommagé, les renforts et la matrice sont parfaitement liés et il ne peut pas y avoir ni glissement ni séparation entre les différentes phases.

II.4.1 Les matrices

Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune à un domaine particulier d'utilisation [59]. Les matrices ont essentiellement pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau. Elles doivent être en outre assez déformables et présenter une certaine compatibilité avec le renfort pour pouvoir apporter aux matériaux composites des propriétés mécaniques assez élevées. La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la figure II.4.

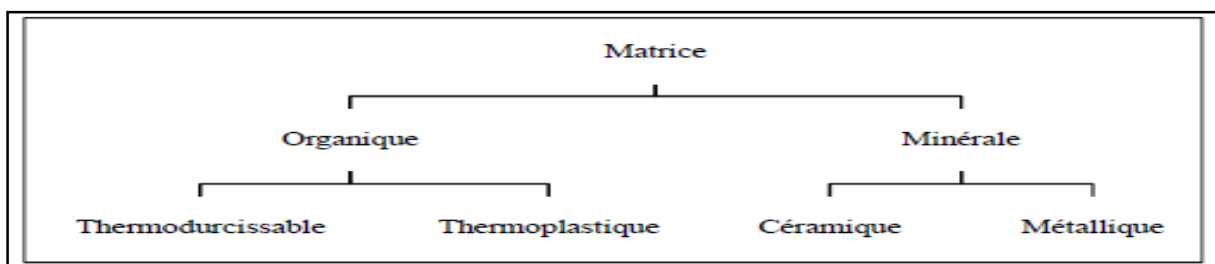


Figure II.4 Types de matrice [60].

II.4.1.1 Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des chaînes polymères reliées entre elles par de faibles liaisons, elles se présentent sous forme solide (granulés, plaques...) qu'on met en forme en les ramollissant par chauffage, puis en les solidifiant par refroidissement. Ils représentent 80% des matières plastiques consommées en Europe en 2000 ; les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle) qui est utilisé dans la fabrication des tuyauteries, le poly (acétate de vinyle) que l'on trouve dans les colles et adhésifs, le polyéthylène dont on se sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles ou les sacs de supermarchés, le polypropylène pour les boîtes alimentaires ou les revêtements de sols, le polystyrène qui intervient dans la composition des contenants alimentaires, etc. Leur recyclabilité et leur thermo-réversibilité constituent l'un des grands avantages qui prend de plus en plus d'importance de nos jours [61].

Tableau II.1. Caractéristiques de quelques thermoplastiques.

Polymère	$T_g (C^\circ)$	$T_f (C^\circ)$	Densité	$\sigma (MPa)$	E(GPa)
PP	5	165	0.92	30	1.2
PLA	50-60	150	-	40-60	3-4
PVC	75-105	160-220	1.39	58	2.9
PS	90-100	-	1.05	55	3.2

II.4.1.2 Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des polymères qui ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois mais possèdent des propriétés mécaniques et thermomécaniques élevées par rapport aux thermoplastiques [60]. Ils se présentent sous forme liquide visqueux et que l'on met en forme en déclenchant une réaction chimique de polymérisation par ajout d'un durcisseur, ce qui entraîne une solidification. Les thermodurcissables représentent 20 % des matières plastiques consommées en Europe en 2000. Les plus connus sont les polyesters insaturés (vinyle ester, les dérivés allyliques, les polyesters condensés, etc.), les résines époxydes, les résines de condensation (les phénoliques, les aminoplastes, etc.) [61].

Ils offrent beaucoup d'avantages fondamentaux importants par rapport aux thermoplastiques tels que la résistance à la fatigue et à l'impact, la longévité et la résistance à la corrosion.

Tableau II.2 Caractéristiques de quelques résines [61].

	$\rho(Kg/m^3)$	$E(GPa)$	$\sigma(MPa)$
Polypropylène	900	1,1 – 1,4	20-35
Polyamides	1140	1,2-2,5	60-85
Résines Polyesters	1200	2,8-3,5	50-80
Résines époxydes	1100-1500	3-5	60-80
Résines de condensation	1200	3	40

II.4.1.3 Les résines en céramique

Les matrices céramiques sont composées d'un ou plusieurs métaux combinés à un élément dont le plus courant est l'oxygène comme par exemple Al_2O_3 (Alumine), SiO_2 (Silice), MgO (Magnésie). Beaucoup moins répandus que leurs homologues à matrice organique en raison d'un coût élevé, les CMC s'adressent aux applications à très hautes températures. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie spatiale et l'aéronautique militaire, ainsi que pour la conception d'organes haut de gamme comme des disques ou plaquettes de freins [62]. Les céramiques possèdent de nombreux atouts pour de telles applications : elles peuvent résister à des températures très élevées, sont plus légères que de nombreux métaux, et présentent une bonne stabilité chimique. Malheureusement, leur grande fragilité limite fortement leur domaine d'utilisation.

II.4.1.4 Les résines métalliques

Composites à matrice en métal sont des matériaux qui combinent la dureté des métaux et la rigidité de la céramique. Ce type de résines est utilisé comme liant dans des applications nécessitant un matériau aux bonnes propriétés spécifiques et possédant une bonne tenue en température. A l'heure actuelle, ces applications restent peu nombreuses et sont limitées aux secteurs de pointe à cause du coût de mise en œuvre et de la complexité d'imprégnation. Les matrices les plus utilisées à ce jour sont les alliages d'aluminium. Les fibres utilisées sont le carbone et les fibres céramiques [63].

II.4.2 les renforts

Souvent sous forme de fibres, le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température ou les propriétés électriques. Les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre [41].

Les renforts constitués de fibres se présentent sous les formes suivantes : linéique (fils, mèches), tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel) [52]. La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la figure II.5.

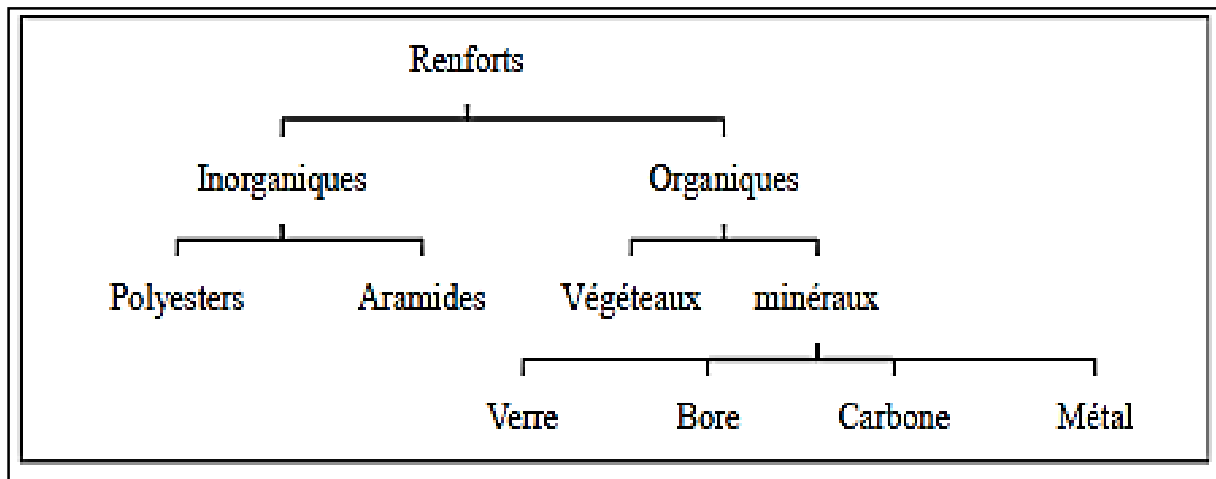


Figure II.5 : Types de renfort [52].

II.4.2.1 Les fibres de verre

Les fibres de verre ont un excellent rapport performance-prix qui les placent de loin au premier rang des renforts utilisés actuellement dans la construction de structures composites. Ces derniers présentent un module de traction faible, mais une résistance en traction intéressante [53]. Elles sont constituées de silicates et considérées comme des matériaux anisotropes.

II.4.2.2 Fibres de carbone

Les fibres de carbone sont des filaments minces faites de carbone élémentaire avec les structures qui changent de ceux du carbone amorphe à ceux du graphite cristallin.

Ces fibres sont élaborées à partir d'un polymère de base appelé précurseur, les propriétés chimiques et physiques des fibres de carbone finales dépendent fortement des qualités du précurseur [52].

Les fibres de carbone possèdent de très fortes propriétés mécaniques, leur résistance peut atteindre entre 200 et 300 GPa, elles sont souvent employées comme renfort dans les composites polymères rigides [57].

II.4.2.3 Fibres d'aramide

Les polyamides aromatiques qui contiennent les groupes aromatiques plus fortement que 85% s'appellent l'aramides, les fibres aramides connues sont le Kevlar. Elles ont des propriétés mécaniques élevées en traction comme les carbones mais leur résistance à la compression est faible. La faible tenue mécanique en compression est généralement attribuée à une mauvaise adhérence des fibres à la matrice dans le matériau composite. Pour y remédier, des enzymages des fibres peuvent être utilisés. L'utilisation de composites à fibres hybrides permet également de remédier aux faiblesses des composites à fibres aramides [53]. Des renforts hybrides de type verre – kevlar ou carbone – kevlar sont largement utilisés dans le domaine des loisirs (ski, raquette de tennis, etc.).

II.4.2.4 Fibres céramiques

Les matériaux composites de type céramiques sont souvent constitués de renforts et de matrice en céramique. Les fibres sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil support.

Ces fibres ont des applications où la température est très élevée entre 500°C et 2000°C. Ces matériaux sont utilisés notamment dans les parties chaudes des moteurs d'avions. Les fibres céramiques les plus utilisées sont :

- Fibres de Carbure de Silicium.
- Fibres de Bore.
- Fibres de Bore carbure de silicium [53].

II.4.2.5 Autres types de fibres

Cette partie rassemble toutes les fibres qui restent, généralement ces fibres sont utilisées pour des applications spécifiques (papiers spéciaux, pour une bonne conductivité électrique). Elles possèdent des modules d'élasticités relativement faibles par rapport aux autres fibres déjà citées. Les fibres concernées sont :

- **Les fibres d'origine végétale** (cellulose, lin, chanvre, etc.) ;
- **Les fibres d'origine minérale** (amiante, silice) ;
- **Les fibres synthétiques** (tergal, nylon, etc.) issus des polyesters, de polypropylène ou de polyéthylène .

- **Les fibres métalliques** (acier, cuivre, aluminium) qui sont utilisées souvent avec des matrices métalliques.

Ces fibres sont appréciées pour diverses raisons par exemple [41] :

- leur prix de revient assez bas.
- leur haute capacité d'isolation thermique.
- leur bonne conductivité thermique et électrique.
- leur propriété d'isolation acoustique.

II.4.2.6 Charges et additifs

Les charges, généralement sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquides, sont incorporées à la résine pour renforcer les propriétés mécaniques. Elles peuvent être minérales, organiques (végétales ou synthétiques) ou métalliques, et s'utilisent en générale de la même façon que dans les plastiques "traditionnels". Des charges non renforçant es peuvent êtres également utilisées pour diminuer le coût des matrices. Des additifs, de type colorant ou agent de démoulage sont largement utilisés lors de la conception des structures constituées de matériaux composites [52].

II.5 Cohésion des composites et adhésion interfaciale

La combinaison entre deux matériaux différents (matrice et renfort) donne naissance à une interface, qui est une zone essentiellement à deux dimensions. Au niveau de cette zone les paramètres importants tels que la structure cristalline, le module d'élasticité, la densité, le coefficient de dilatation thermique différent d'une face à l'autre [45]. L'interface joue un rôle essentiel dans la détermination des propriétés mécaniques des composites vu que le transfert de contrainte se produit à l'interface matrice-fibre. De ce fait, de nombreuses recherches ont été menées afin de comprendre la liaison interfaciale et d'évaluer son effet sur le comportement mécanique des composites. A cet égard, différentes méthodes sont utilisées pour évaluer l'interface dans le but d'obtenir une bonne adhésion fibre-matrice.

D'une manière générale, la liaison entre un polymère et une surface solide (fibre) peut être assurée par trois types de liaisons interfaciales: mécanique, physique et chimique. Ces interactions peuvent être évaluées par des techniques d'analyse telles que la nano-indentation, les tests nano-rayures et la microscopie à force atomique [59, 60].

➤ **Liaison mécanique**

La liaison mécanique est assurée par un accrochage du polymère au niveau des pores et des irrégularités de la surface des fibres après durcissement du polymère.

L'accrochage mécanique est ainsi amélioré en augmentant la porosité et/ou la rugosité de la surface. Il est à noter que la rugosité n'est un facteur positif que si la fibre est parfaitement mouillée par le polymère liquide. En effet, si le liquide ne peut pas pénétrer dans les aspérités de la fibre, le durcissement de la résine sera accompagné par la formation de cavités interfaciales qui sont susceptibles d'initier la défaillance de la liaison interfaciale [60, 61].

➤ **Liaison physique (attraction électronique)**

La cohésion entre deux matériaux est assurée par des forces de liaison qui sont divisées en deux grandes catégories : liaison chimique (force à courte portée) et liaison physique ou intermoléculaire (force à longue portée). L'énergie de ces liaisons est en grande partie fonction de la distance séparant les deux matériaux [62, 63]. Il existe plusieurs interactions intermoléculaires, appelées communément forces de Van der Waals et liaisons hydrogènes [64].

➤ **Liaison chimique**

La fibre et la matrice peuvent être liées également par des liaisons covalentes hautement énergétiques. Les groupements chimiques qui donnent lieu à de telles liaisons sont rarement présents à la surface du matériau à l'état natif, mais ils doivent être créés par un traitement chimique [61].

II.4 Influence de la morphologie des fibres

La morphologie des fibres inclut aussi d'autres paramètres que la longueur des fibres, comme leur diamètre, l'épaisseur des cellules et le diamètre des lumens. Ces paramètres varient tous à divers niveaux, en fonction de la nature des fibres. Les fibres de bois sont caractérisées par un rapport L/D élevé, mais sont souvent réduites en farine pour en faire des composites bois/polymère. La réduction de la taille des fibres en farine favorise l'écoulement du mélange bois/polymère et augmente du même coup le retrait au moulage. Les traitements de surface des fibres réduisent considérablement le rapport (L/D), mais augmentent considérablement l'adhésion et les propriétés mécaniques [65].

II.7 Les renforts fibreux biodégradable

Les fibres naturelles, sont principalement constituées de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de pectine. Les proportions de chaque constituant dépendent de la nature de la plante source ainsi que des méthodes utilisées pour son extraction [66] La majeure partie des fibres est constituée de cellulose. Les fibres naturelles sont généralement hydrophiles. Les proportions d'humidité sont non négligeables et peuvent être parfois très élevées suivant la

provenance de la fibre. Le Tableau II.3 résume les compositions chimiques des fibres naturelles les plus utilisées.

Tableau : II.3. Composition chimique de quelques fibres naturelles

Fibres naturelles	% Cellulose	% Hémicellulose	% Lignine	% Pectine	% Graisses	% Eau	Angle de microfibrille (°)
Chanvre	70 - 74	17,9-22,4	3,7-5,7	0,9	0,8	6,2-12	2-6,2
Lin	71	18,6-20,6	2,2	2,3	1,7	8-12	5-10
jute	61-71,5	13,6-20,4	12-13	0,2	0,5	12,5-13,7	8
Coton	85-90	5,7	-	0-1	0,6	7,85-8,5	-
Sisal	66-78	10-14	10-14	10	2	10-22	10-22
Ramie	68,6-76,2	13,1-16,7	0,6-0,7	1,9	7,5-17	0,3	7,5
Kénafe	45-57	21,5	8-13	3-5	-	-	-

II.7.a La cellulose

La cellulose constitue le matériau le plus abondant sur notre planète. Il s'agit d'un polysaccharide homopolymère linéaire $(C_6H_{10}O_5)_n$ constitué de successions d'unités D-anhydroglucose reliées entre elles par des liaisons β -1,4-glycosidiques [67]. L'unité structurale de la cellulose est appelée cellobiose (Figure II.6).

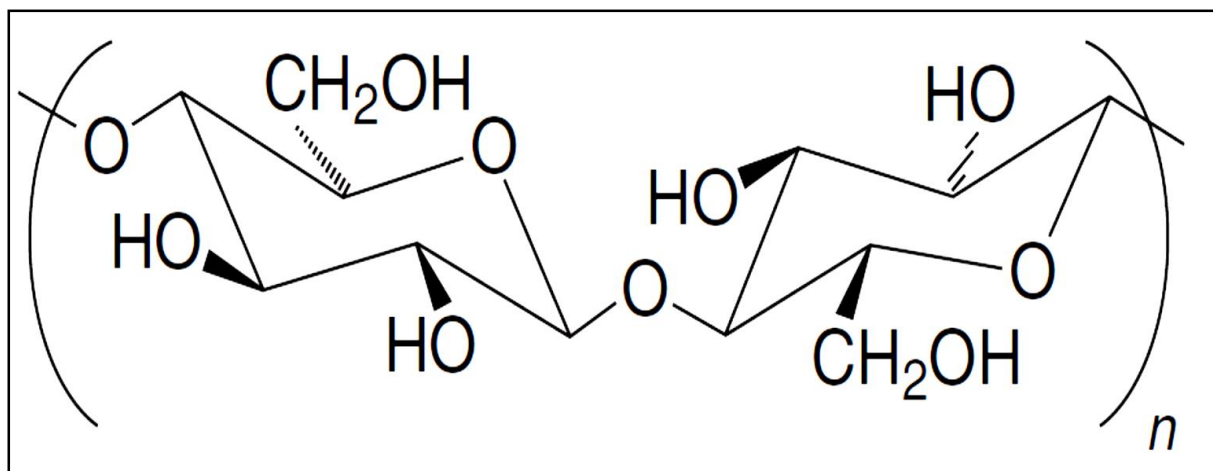


Figure II.6 : Structure chimique de la cellulose.

La cellulose obtenue directement à partir des plantes est dite cellulose naturelle et une fois dissoute dans différents solvants, elle est dite régénérée. La structure cristalline de la cellulose naturelle est de la forme cellulose I et celle régénérée, de la forme cellulose II. Les analyses cristallographiques de la cellulose I ont montré la présence de deux types de

structures cristallines I α et I β [68]. La cellulose peut contenir des successions de zones cristallines et des zones amorphes. Le taux de cristallinité généralement constaté dans la cellulose est de l'ordre de 80%. Cette valeur n'est pas fixe et dépend de la zone de récolte, de la méthode d'extraction des fibres de la plante et des traitements thermiques et chimiques appliqués [69].

Les groupes hydroxyles (OH) sont susceptibles d'être impliqués dans la formation de liaisons intra et inter chaînes de cellulose et confèrent à celle-ci ses propriétés mécaniques (rigidité et résistance). La forte densité de liaisons hydrogènes entre les chaînes permet une orientation des zones cristallines et empêche la pénétration de solvants. Cependant, les zones amorphes possèdent moins de liaisons hydroxyles inter-chaînes et peuvent réagir avec les molécules de l'eau. Les zones cristallines possèdent des densités plus élevées que celles amorphes et sont plus résistantes l'eau [70]. La cellulose est résistante aux fortes solutions basiques (17,5% en masse), mais elle est facilement hydrolysée par les solutions acides en sucres solubles dans l'eau. La cellulose est aussi relativement résistante aux agents oxydants [71].

II.7.b L'hémicellulose

L'hémicellulose est constituée d'une sélection de polysaccharides (D-xylopyranose, D-glocopyranose, D-galactopyranose..., etc.) qui se présentent en chaînes courtes et hautement ramifiées. Le degré de polymérisation dans ce polymère est de 20 à 300 fois plus faible que dans la cellulose [72]. Les hémicelluloses sont différentes des celluloses par leurs multiples variétés de saccharides constituant le polymère qui sont différents d'une plante à une autre. Ils présentent un degré considérable de ramification de chaînes, tandis que la cellulose est un polymère linéaire. Aussi, l'hémicellulose est rarement cristalline et est responsable de la sensibilité des fibres l'eau à travers l'interface (groupes hydroxyles). Ceci augmente le risque de la dégradation sous l'effet des agents extérieurs (bactéries, acides..., etc.). Une des classes d'hémicelluloses les plus étudiées correspond aux xyloglucanes (Figure II.7).

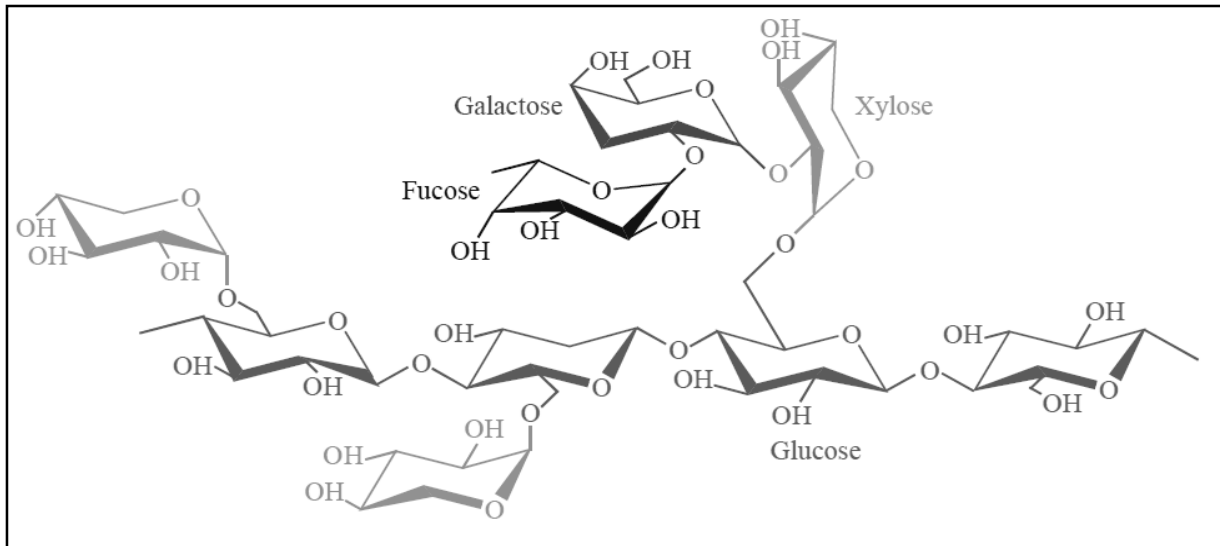


Figure II.7 : Exemple de structure chimique d'hémicelluloses (xyloglucanes).

II.7.c La lignine

La lignine est un polymère hydrocarboné de structure très complexe en trois dimensions constitué d'éléments aliphatiques et aromatiques (Figure II.8). La lignine joue le rôle de gaine entourant les microfibrilles et les fibres et améliore ainsi leur résistance à la compression [73]. Par analogie avec les matériaux composites, cette 'colle' joue le rôle de matrice. Elle permet aux plantes de former une structure rigide et aux arbres de grande hauteur de rester debout. La lignine est répartie à travers les parois cellulaires primaires et secondaires, avec la plus forte concentration se trouvant au niveau de la lamelle mitoyenne. La lignine agit également comme une barrière pour l'eau, limitant sa pénétration à travers la paroi cellulaire. Elle possède des propriétés mécaniques largement inférieures à celle de la cellulose, environ 4GPa en module élastique alors que pour la cellulose cette valeur peut aller jusqu'à 135 GPa [74]. L'élimination de la lignine devient donc souhaitable pour de meilleures propriétés mécaniques des fibres unitaires. La lignine est considérée comme un polymère thermoplastique, présentant une température de transition vitreuse de l'ordre de 90°C et une température de fusion d'environ 170°C [71]. Pendant les traitements d'élimination de l'eau des parois cellulaires des fibres, tel que le séchage, la lignine peut être éliminée [75]. La lignine est aussi sensible aux UV ainsi qu'aux agents chimiques.

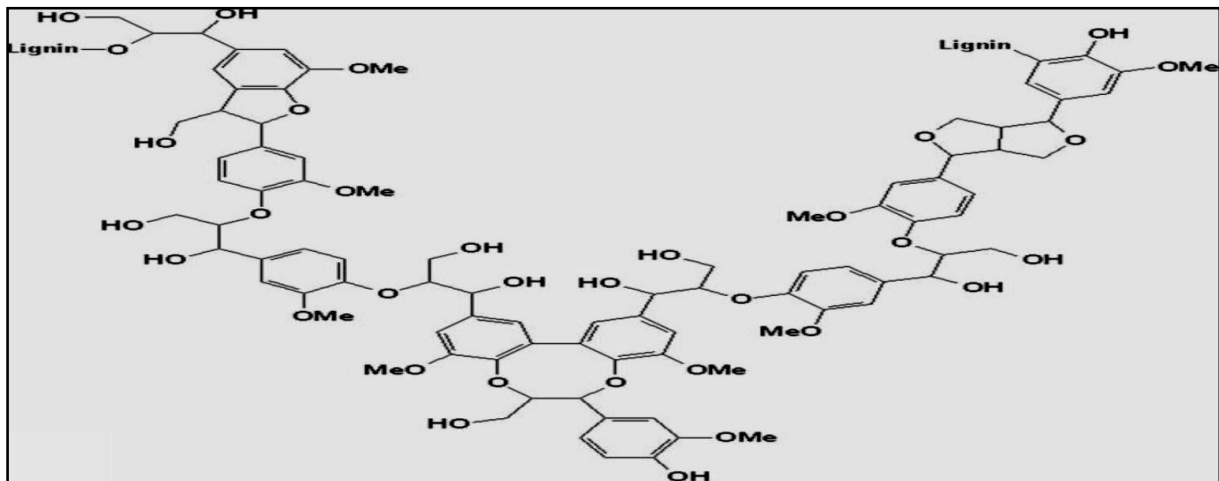


Figure II.8 : Exemple de structure chimique de lignine.

II.8 PROPRIETES USUELLES

A l'échelle microscopique, l'architecture des fibres est complexe. Selon Sedan, elles sont constituées par des fibrilles, elles-mêmes formées par des chaînes de cellulose (figure II.9) [76]. Les chaînes de cellulose s'associent entre elles de façon parallèle par des liaisons hydrogène pour former des micro-fibrilles dont la section (de l'ordre de quelques nm) est variable selon les espèces végétales [77]. L'enchaînement des unités constitutives de la cellulose induit une rigidité des chaînes qui, allée à la grande régularité des enchaînements et au développement des liaisons hydrogènes inter et intra moléculaires, est particulièrement favorable à une cristallinité élevée. La formation de zones cristallines très cohésives est responsable de l'essentiel des propriétés physiques et chimiques de ce matériau.

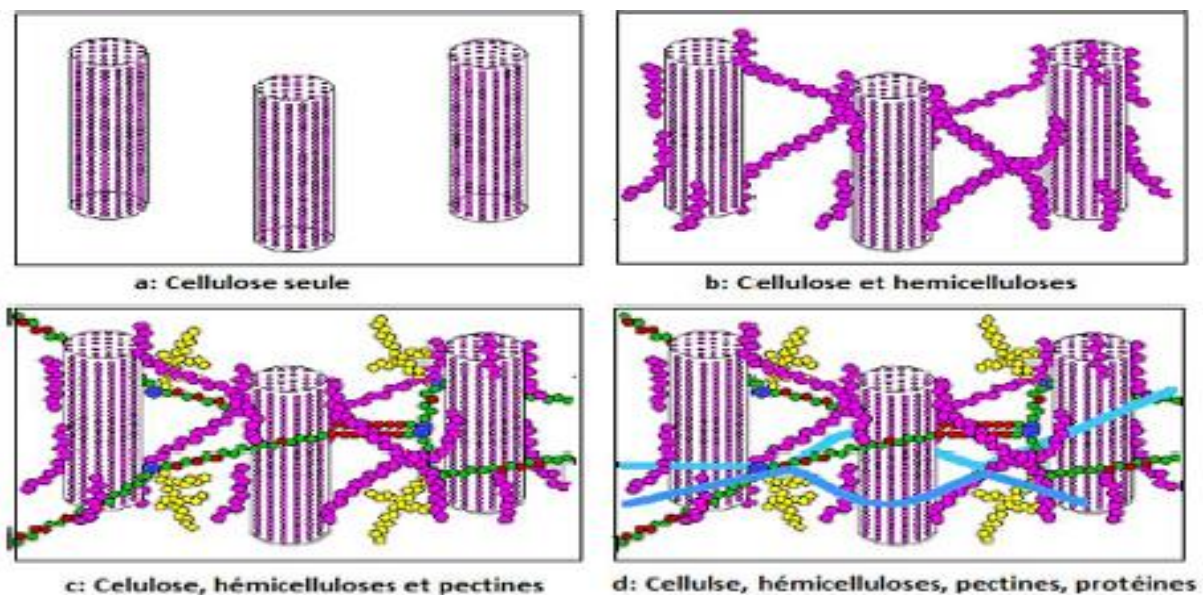


Figure II.9 : Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres de chanvre à l'échelle micrométrique [77].

II.9 Grignon D'olive

II.9.1 Définition

Le grignon d'olive est le résidu solide de l'extraction de l'huile d'olive, il représente environ 25% des olives traitées, et il est composé de la coque du noyau réduit en morceaux, de la peau et de la pulpe broyée de l'olive [78]. Il contient encore une certaine quantité de matières grasses (3 à 7%) et une importante quantité d'eau (la margine), variable selon la variété des olives et surtout du procédé d'extraction [79].

Selon le traitement technologique utilisé, on distingue trois types de grignons d'olive [79]:

- Le grignon brut ;
- Le grignon épuisé ;
- Le grignon partiellement dénoyauté.

II.9.2 Différents types de grignons d'olive

a) Le grignon brut

C'est le résidu de la première extraction de l'huile d'olive entière [79].

b) Le grignon épuisé

C'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant, généralement de l'hexane [79].

c) Le grignon partiellement dénoyauté

Il résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation. Il est dit gras si son huile n'est pas extraite par solvant, et dit dégraissé ou épuisé si son huile est extraite par solvant [79].

II.10 Caractéristiques physico-chimiques du grignon d'olive

Les procédés technologiques modifient les proportions relatives des différents composés du grignon d'olive (épicarpe, mésocarpe, amandon) qui ont des compositions physico chimiques différentes [80].

II.10.1 Caractéristiques physiques

La composition des grignons dépend du système employé lors de l'élaboration de l'huile d'olives.

Le tableau II.4 montre une analyse physico chimique des grignons obtenus lors de l'élaboration de l'huile d'olives selon les trois systèmes d'extraction d'huile.

Tableau II.4 : Caractéristique physico chimique des grignons obtenus par les différents systèmes d'extraction d'huile [80].

Déterminations	Décanteur à deux phases	Décanteur à trois phases	Système super presse
Quantité (Kg /100Kg d'olive)	75.5	57.5	45.5
Humidité (%)	57.3	55.4	35.5
Huile (%)	3.5	3.6	6.8

II.10.2 Caractéristiques chimiques des grignons

La composition chimique des grignons d'olives varie dans très larges limites selon le stade de maturité, le procédé de l'extraction de l'huile, et l'épuisement par les solvants. Les teneurs en matière grasse et en cellulose brute présentent les variations les plus importantes (tableau II.5) [80].

Tableau II.5: La composition chimique des différents types de grignon [80].

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

II.10.2.1 La teneur en cendres

La teneur en cendres est normalement faible (3 à 5%). Les teneurs élevées qu'on rencontre sont dues à l'absence de lavage et à la présence des olives ramassées à même le sol.

Les composants minéraux ainsi que leurs teneurs respectives en % des cendres totales selon la littérature sont indiqués dans le tableau II.6 [81].

Tableau II.6 : Teneurs des composants minéraux en % des cendres totales [81].

K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe	P ₂ O ₅	SO ₄	Cu	Zn	Mn
12.4	0.40	1.20	8.50	1.90	2.70	1.30	0.44	0.33	1.08

II.10.2.2 Les teneurs en matière azotée

Elles varient peu fortement, elles sont en moyenne de l'ordre de 10% mais la plus grande partie se trouve liée à la fraction pariétale et dès lors peu disponible pour la consommation animale [82].

Le tableau II.7 montre la composition moyenne en matières azotées totales des grignons d'olives bruts et épuisés selon la littérature [81].

Tableau II.7 : Composition moyenne en matières azotées totales des grignons d'olives bruts et épuisés [81].

Type de grignon	Teneur en M.A.T / matière sèche	Auteurs
Grignon brut Grignon épuisés	4,42 - 9,10% 10,38%	Brousse et Loussert, 1984
Grignon brut Grignon épuisés	5,0 - 10,3% 12,4 - 16,2%	Nefzaoui, 1984
Grignon brut Grignon épuisés	5,0 - 10,3% 8 - 10%	F.A.O, 1984
Grignon brut	0,96%	Donosa Arce, 1993
Olive entière	0,24%	Cheftel, 1977

III.10.2.3 La teneur en matière grasse

Elle est relativement élevée et varie principalement selon le procédé technologique employé. L'épuisement, opération économiquement indispensable permet d'avoir un produit dont la teneur en matière grasse oscille entre 3 et 4% de la matière sèche. Ces matières grasses

sont composées principalement d'acides oléique (84%), stéarique, palmitique, myristique et linoléique [83].

II.10.2.4 Les teneurs en cellulose brute

Elles sont élevées (32 à 47 %) et le tamisage les réduit à des valeurs de 14 à 26%. Une analyse plus poussée de la fraction fibreuse permet de constater que les grignons ont des teneurs élevées en constituants pariétaux et surtout en lignine (fraction indigestible) [84]. Le tamisage réduit la teneur de toutes les fractions fibreuses et en particulier la lignine et la cellulose. La fraction pariétale des grignons est caractérisée par une forte teneur en lignine (acide détergent lignine) qui monte jusqu'à 30% du totale des fibres [83].

II.10.2.5 Teneur en composés phénoliques

La teneur en composés phénoliques du grignon ne dépasse pas le 1% de la matière sèche. Cela est dû au fait que les poly phénols de l'olive sont éliminés dans l'huile et les margines durant la trituration [82].

II.11 Valorisation du grignon d'olive

Le grignon d'olive est une ressource renouvelable, qui peut occasionner de la pollution à cause de sa teneur en matière organique, si elle n'est pas valorisée. Pour ce faire différentes voies de valorisation existent.

II.12 Utilisation du grignon comme combustible

C'est l'application la plus courante dans la majorité des pays producteurs de l'huile d'olive. Traditionnellement, le grignon est utilisé à l'échelle domestique ou dans les huileries pour la production de chaleur lors du processus d'extraction. De nos jours, il se trouve des applications comme combustible dans les chaudières centrales et à lit fluidisé pour générer de l'énergie électrique [84].

Le grignon d'olive est un combustible de valeur calorifique moyenne de 2950 Kcal / Kg, apporté principalement par la coque qui représente 60% du total du grignon brut avec un pouvoir calorifique relativement élevé (4000 Kcal / Kg). La pulpe n'apporte que peu de calories (1400 Kcal / Kg) [82].

II.13 Utilisation du grignon d'olives en alimentation animale

D'après la littérature, il a montré que la consommation des grignons (brut) d'olives peut occasionner chez l'animal un ralentissement de la croissance, conséquence d'une mauvaise utilisation digestive et métabolique.

Chapitre III

Techniques et procédures

expérimentales

Chapitre III : Techniques et procédures expérimentales

III.1 Introduction

Chaque matériau est défini par ces caractérisations, qui sont définies elles même par le bilan de leurs propriétés mécaniques, thermiques optiques et leurs domaines d'utilisation.

L'utilisation des pièces ou des structures polymères et composites est désormais assez fréquente et répondue dans de nombreuses applications industrielles tel que l'aéronautique, l'automobile, l'électroménager, flaconnage...etc. [85].

Afin d'affecter et de destiner ces dernières à une application donnée ou à un milieu d'utilisation il est primordial d'apprendre et de connaître leurs propriétés et caractéristiques mécaniques, thermiques, optiques, pour pouvoir assurer la tenue que leur utilisation impose.

Les démarches de nos travaux consistent d'une part à élaborer un composite partiellement biodégradable constitué d'une matrice thermoplastique qui est le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) et d'une charge végétale qui est la farine de grignons d'olives.

D'autre part nous avons la caractérisation mécanique traduite par des essais de traction .

Le présent chapitre illustre les différentes étapes et manipulations entreprises au cours de la réalisation de notre travail.

III.2 Les matériaux utilisés

Afin d'entamer nos travaux, des matériaux utilisés sont :

- **Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)**

C'est un polymère thermoplastique généralement transparent, utilisé pour la première fois en 1933 par la société Röhm and Haas, très léger avec une masse volumique de 1.19g.cm^{-3} .

Le PMMA il est également résistant aux rayons UV et à la corrosion, il est disponible sur le marché en plusieurs formes, dans notre cas nous avons opté pour son utilisation sous forme de granulé.



Figure III.1 : PMMA sous forme de granulés.

- **La farine du grignon d'olive**

Le grignon d'olive est le sous-produit résultant de l'extraction de l'huile d'olives. Une culture très répandue dans notre région de Kabylie. Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la farine de grignon obtenue par prétraitement de ces résidus bruts.



Figure III.2 : grignons d'olive à l'état brut



Figure III. 3 : Le grignon d'olive obtenue après prétraitement

- **Chloroforme ($CHCl_3$)**

Après plusieurs expériences et on se référant à la littérature, concernant un solvant adéquat pour le PMMA, notre choix s'est porté sur le Chloroforme qui se présente sous la forme d'un liquide incolore, fortement volatil, il est moins toxique que les autres méthanes chlorés, sa formule chimique $CHCl_3$, et sa densité est $d= 1,4916^{18/4}$ et une masse molaire $M=119.38g/mol$ [85].

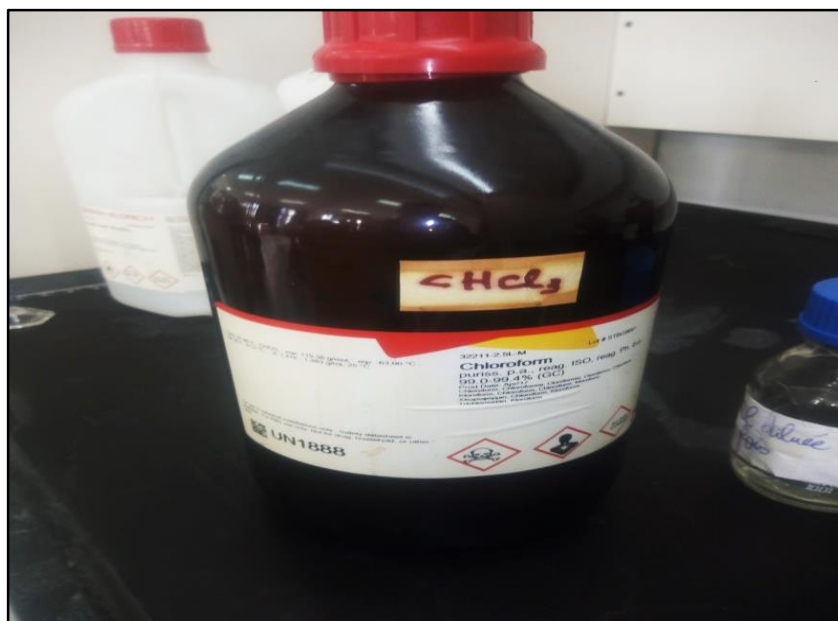


Figure III.4 : le chloroforme

III.3 déroulement de travail

Afin de réaliser notre travail nous avons suivi les étapes suivantes :

III.4 approvisionnement en matières premières et équipements nécessaires

Afin D'entamer nos travaux nous avons eu besoin des matières suivantes :

- **Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA)**
Sous forme de granulés utiliser dans notre composite comme étant une matrice.
- **Le Chloroforme($CHCl_3$)**
Ayant le rôle du solvant des granulés de PMMA.
- **Les grignons d'olives**
Dans notre travail le grignon d'olive représente la charge végétale additionnée a la matrice du composite(PMMA).
- **Récipients pour la préparation des échantillons**
Pour atteindre notre premier objectif qui consistait en l'élaboration de différents échantillons (PMMA/grignon) nous avons eu besoin de récipients en verre, d'une part pour le bain de dissolution de la matrice (PMMA) et d'une autre part pour le moulage des composite.

III.5 élaboration des échantillons

L'objectif principale de notre travail est de réaliser un composite à matrice de PMMA renforcé par des charges de farine de grignons d'olives à différents pourcentages en masse. En premier lieu nous avons réalisé une plaque de PMMA vierge qui avait pour rôle être une référence. En second lieu nous avons mis en forme différents échantillons contenant la même matrice qui est le PMMA à différents pourcentages en masse de farine de grignons d'olive.

III.5.1 élaboration de plaque de PMMA vierge

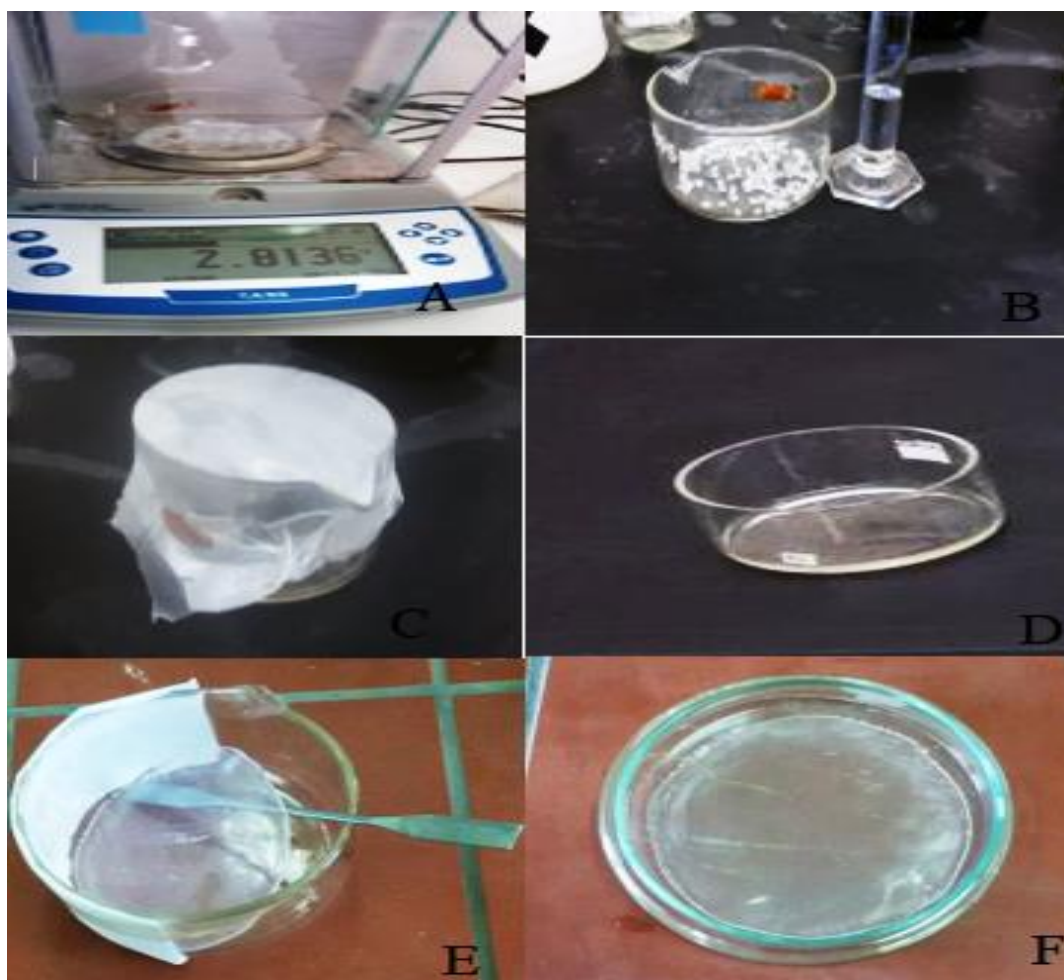
Le procédé que nous avons suivi pour réaliser ces plaques de PMMA est la dissolution par voie de solvant organique qui est décrit comme suit :

Comme première étape nous avons préparé un récipient en verre dans lequel le

PMMA sous forme de granulé était versé à une quantité de 2.8 gramme suivis de 10 ml de solvant (Chloroforme), le récipient bien fermé et le contenu dépourvue de tout contact avec l'air afin d'empêcher l'évaporation du solvant qui est extrêmement volatil.

Après une heure (1h), les granulés de PMMA se sont dissout et ont pris la forme d'un liquide visqueux (état de fusion), après la dissolution du PMMA nous avons procédé a un moulage dans un récipient en verre de forme cylindrique, ce qui décrit la seconde étape.

La dernière étape d'élaboration de plaque de PMMA vierge par voie de dissolution consistait à démouler la plaque après avoir laissé suffisamment de temps(24h) pour l'évaporation du solvant et la cristallisation de la matière en passant de l'état liquide visqueux à l'état solide dense.



A : La pesie de PMMA ; B : préparation de la solution ; C : Le récipient bien fermé ;
D : La plaque de PMMA après 1h ; E : Démoulage de la plaque de PMMA ;

F : La plaque de PMMA vierge.

Figure III.5 : élaboration de plaque de PMMA vierge.

III.5.2 Elaboration des composites à matrice PMMA renforcés par déférents pourcentage en farine de grignons d'olive

Comme renfort à notre matrice notre choix s'est porté sur la farine de grignon d'olive pour des raisons économiques, écologiques et technique.

III.5.3 Préparation et obtention de la farine de grignon d'olive

Dans notre travail nous ne nous somme pas intéressés au grignon brut mais plutôt à la farine du grignon d'olive, pour ce faire nous avons suivi les étapes suivantes pour son obtention :

- **Lavage**

Afin d'évacuer les huiles contenue dans le grignon d'olive, nous avons procédé à un lavage avec de l'eau chaude.



Figure III.6 : Après lavage.

- **Séchage**

De l'opération de lavage nous somme passer à l'étape de séchage qui consistait à étaler le grignon d'olive, en un premier temps, sur une surface propre et l'exposer au rayon de soleil puis transporter et laisser sécher dans une enceinte d'étuvage pendant 24h sous une température de 105 C°.



Figure III.7 : Le grignon d'olive après l'exposition au rayon de soleil.



Figure III.8 : Le grignon d'olive sécher dans une enceinte d'étuvage pendant 24h.

- **Broyage**

Afin d'obtenir une farine contenant plus au moins une des particules fines, le grignons est transporté de l'enceinte d'étuvage et versé dans un broyeur.



Figure III.9 : Le Broyeur.

- **Tamisage**

Cette opération a pour but filtré les particules composant la farine de grignon d'olive et connaitre sa granulométrie (tailles des grains et quantités).



Figure III.10 : Tamisage.

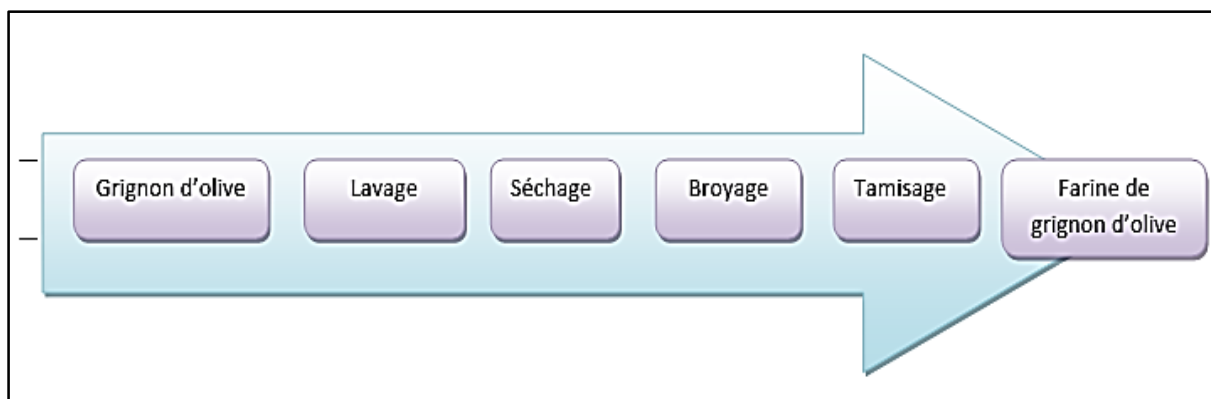
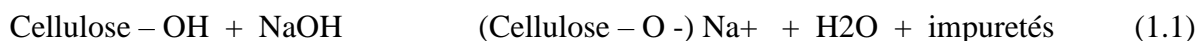


Figure III.11 : étapes d'obtention de farine de grignon d'olive.

III.5.3.1 Modification chimique de la farine de grignon d'olive par la mercerisation (NaOH)

a) Traitement alcalin à la soude

Le traitement des fibres le plus couramment employé est le traitement alcalin appelé aussi la mercerisation. Il s'agit d'une méthode ancienne largement utilisée dans le domaine du textile. Il est aussi considérablement utilisé avec les fibres végétales lorsqu'elles sont destinées au renforcement des thermodurcissables et des thermoplastiques (Ray et al., 2001 ; Mwaikambo et Ansell, 1999 ; Sreekala et al., 1997). Le schéma de la réaction de l'hydroxyde de sodium avec la cellulose est le suivant:



Ce traitement permet d'éliminer les composants indésirables de la fibre, telles que l'hémicellulose, la lignine, la pectine et les huiles (Le Troedec et al., 2008 ; Zafeiropoulos et al., 2001) ; ce qui entraîne des modifications dimensionnelles, morphologiques et mécaniques des fibres (Alvarez et Vazquez, 2006 ; Arrakhiz et al., 2012 ; Qin et al., 2008). La texturation de surface par apparition des microfibrilles provoque une rugosité. Ceci peut faciliter l'accrochage physique et générer une meilleure imprégnation de la matrice. Après traitement alcalin, le taux de cristallinité de la fibre augmente à cause de l'élimination des parties amorphes (Le Troedec et al., 2008 ; Jayaramudu et al., 2011). Néanmoins, la soude à certaines concentrations a tendance à diminuer la cristallinité des fibres. Or, l'amélioration des propriétés mécaniques de ces dernières après traitement alcalin dépend étroitement de la conservation de leur cristallinité (Mwaikambo et al., 2000). En effet, si le traitement est réalisé à haute concentration de soude ou pendant un temps long, il peut y avoir une extraction

excessive de l'hémicellulose et de la lignine. Ceci, peut provoquer l'endommagement et la dégradation des parois des cellules et par conséquent un abaissement des propriétés mécaniques de la fibre (Rodriguez et al., 2007). Le traitement d'alcalinisation influence aussi les propriétés thermiques des fibres naturelles (Narendar et Dasan, 2014 ; Sreekala et al., 1997 ; Ray et al., 2001 ; Loan, 2006). Narendar et Dasan (2014) ont étudié la modification chimique des fibres de noix de coco ; ils ont montré que le traitement à la soude à une concentration de 5% pendant 4 heures améliore la stabilité thermique de la fibre.

b) Posologie et étapes de traitement à la soude

La farine de grignon d'olive est immergée dans une solution de la soude avec une concentration de 4% pendant une durée d'une heure à température ambiante. La farine est ensuite rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée contenant 10^{-2} mol/l d'acide acétique afin de neutraliser l'excès de la soude. Elle est enfin lavée avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre. La farine est ensuite placée dans une étuve à 80 °C pendant 24h.



A : poudre de grignon Avant traitement ; B : NaoH ; C : debut de traitement ; D : acide acétique ; E : traitement avec l'eau Distillé. F : le PH après traitement et rinçage ; G : le grignon à l'étuve.

Figure III.12 : Posologie et étapes de traitement à la soude.

III.5.3.2 Réalisation des composites PMMA/ différents pourcentage en farine de grignon d'olive

Après avoir obtenue la farine de grignon, les éléments constituant notre composite était tous réunis. Afin de mettre en forme les composites contenant les différentes quantités de farine nous avons passé par les étapes suivantes :

A) Posologie et préparation des constituants (matrice/charger) :

A l'aide d'une balance électronique, nous avons préparé différentes quantités de PMMA et de farine de grignon selon la composition des différents composites à réaliser suivant le tableau suivant :

Tableau III.1 : Composition et posologies des différents composites réalisés.

Compositions Composites	PMMA	Farine de grignon d'olive
Composite (A)	2.8 g	1%
Composite (E)	2.8 g	2%
Composite (H)	2.8 g	3%
Composite (K)	2.8 g	4%
Composite (L)	2.8 g	5%
Composite (F)	2.8 g	10%
Composite (M)	2.8 g	15%
Composite (T)	2.8 g	20%
Composite (V)	2.8g	0%



Figure III.13 : balance électronique.

B) Dissolution de la matrice PMMA et moulage des composites :

Afin de réaliser nos mélanges PMMA/farine de grignon d'olive, le premier pas entrepris était la dissolution de la matrice en suivant le même mode opératoire précédemment décrit.

Pour cette étape nous avons préparé un récipient pour chaque matrice de chaque composite ainsi dire 8 récipients en verre dans lesquels on a versé 2.8 g de granulés de PMMA, suivie du solvant utilisé (Chloroforme) à 10 ml. Les récipients fermés afin d'empêcher l'évaporation du solvant pendant 24h.

Une fois la matrice dissoute (état de fusion) nous avons procédé à la deuxième étape qui consistait à mouler les composites, dans cette étape nous avons versé le PMMA à l'état liquide dans des récipients de forme cylindrique suivis des proportions de charge de farine de grignon d'olive respectivement 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, 15% et 20% (distribution aléatoire) et laissé sécher à l'ambiante.

C) Récupération des plaques des différents composites

À la fin du processus d'évaporation du solvant, nos mélanges se sont cristallisés et changés de forme, d'un état liquide visqueux à un état solide dense.

A partir de là, nous avons procédé à un démoulage qui consistait à extraire les plaques solides de leurs récipients, de ce fait nous avons obtenu 8 composites (A), (B),

(C) ,(D),(E),(F),(G)et(H)à matrice de PMMA contenant1%,2%,3%, 4%,5%,10%,15% et 20% en farine de grignon d'olive.



Figure III.14 : l'élaboration des matrices a différents pourcentages de grignon

III.6 Caractérisation mécanique

➤ Essai de traction

- **Définition :**

C'est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé, qui consiste à soumettre une éprouvette en forme d'altère de type « H2 », dans les mâchoires d'un dynamomètre. La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des plaques est effectuée au niveau de laboratoire de « UNICAB » à Biskra à l'aide d'une machine de traction de type Zwick /Roell (Figure IV.6), selon la norme ISO 527. La vitesse de déformation est maintenue constante à 250mm/min.

La machine est reliée à un micro-ordinateur qui effectue tous les calculs nécessaires et trace les courbes contrainte/déformation. La figure IV.7 représente la courbe théorique contrainte /déformation des matériaux polymères en général [2].

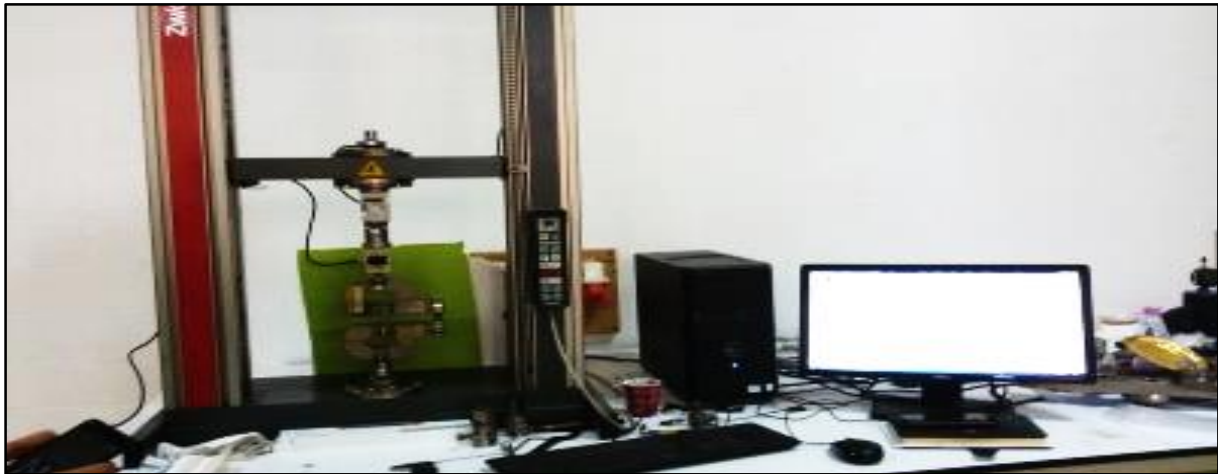


Figure III.15 : La machine de traction utilisée.

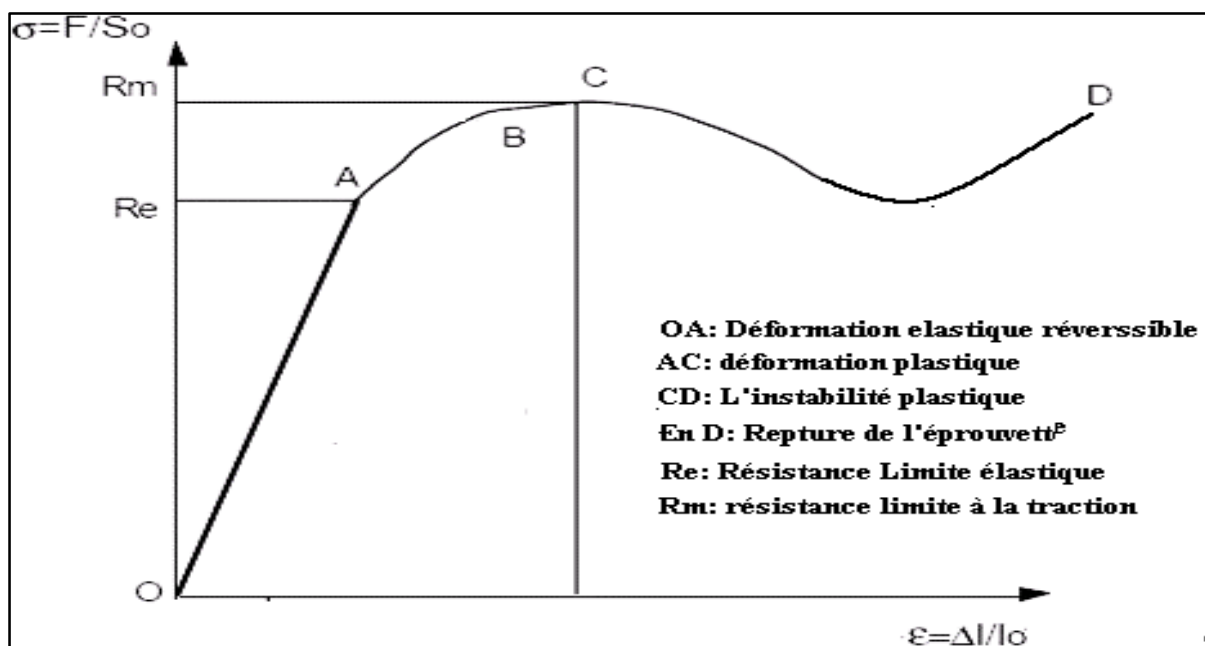


Figure III.16: Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères [2]

La pente de la partie linéaire OA(FigureIV.7) représente le module d'Young (E) exprimé en MPA ou en GPA, appelé aussi ou module d'élasticité. On appelle loi de Hooke la relation :

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

La contrainte à laquelle la rupture a eu lieu, exprimé en Pascal est donnée par la formule suivante :

$$\sigma = F/S$$

- ✓ σ : Contrainte à la rupture.
- ✓ S : Section de l'éprouvette.

- ✓ F : La force d'étirement.

L'allongement à la rupture correspondante exprimée en%, selon la formule suivante :

$$\varepsilon\% = \frac{L - L_0}{L_0} * 100$$

- ✓ ε : Allongement à la rupture.
- ✓ L : Longueur finale de l'éprouvette.
- ✓ L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette.

➤ Dimensions des éprouvettes pour essais de traction

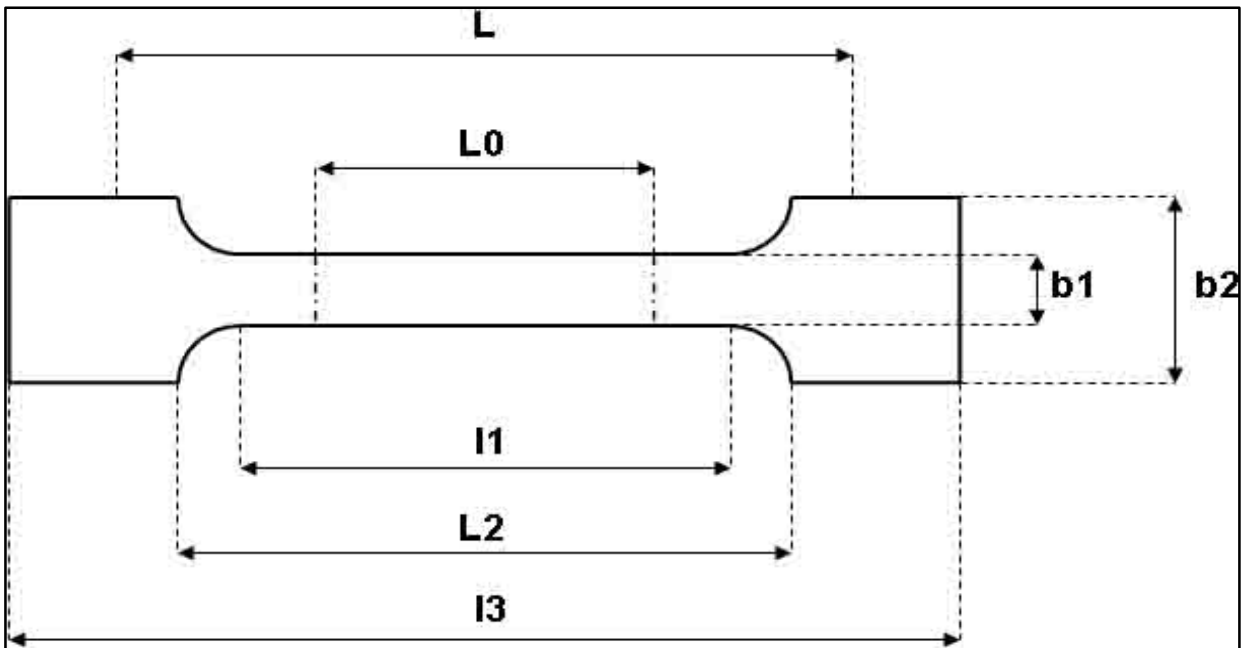


Figure III.17 : géométrie de l'éprouvette

L_0 =Longueur de référence.

L =Ecartement entre outillages.

l_1 =Longueur de la partie calibrée étroite.

L_2 =Ecartement entre les parties parallèles large

l_3 =Longueur totale

b_2 =Largeur dans la zone d'épaulement

b_1 =Largeur dans la zone de la longueur de référence

h =épaisseur de l'éprouvette.

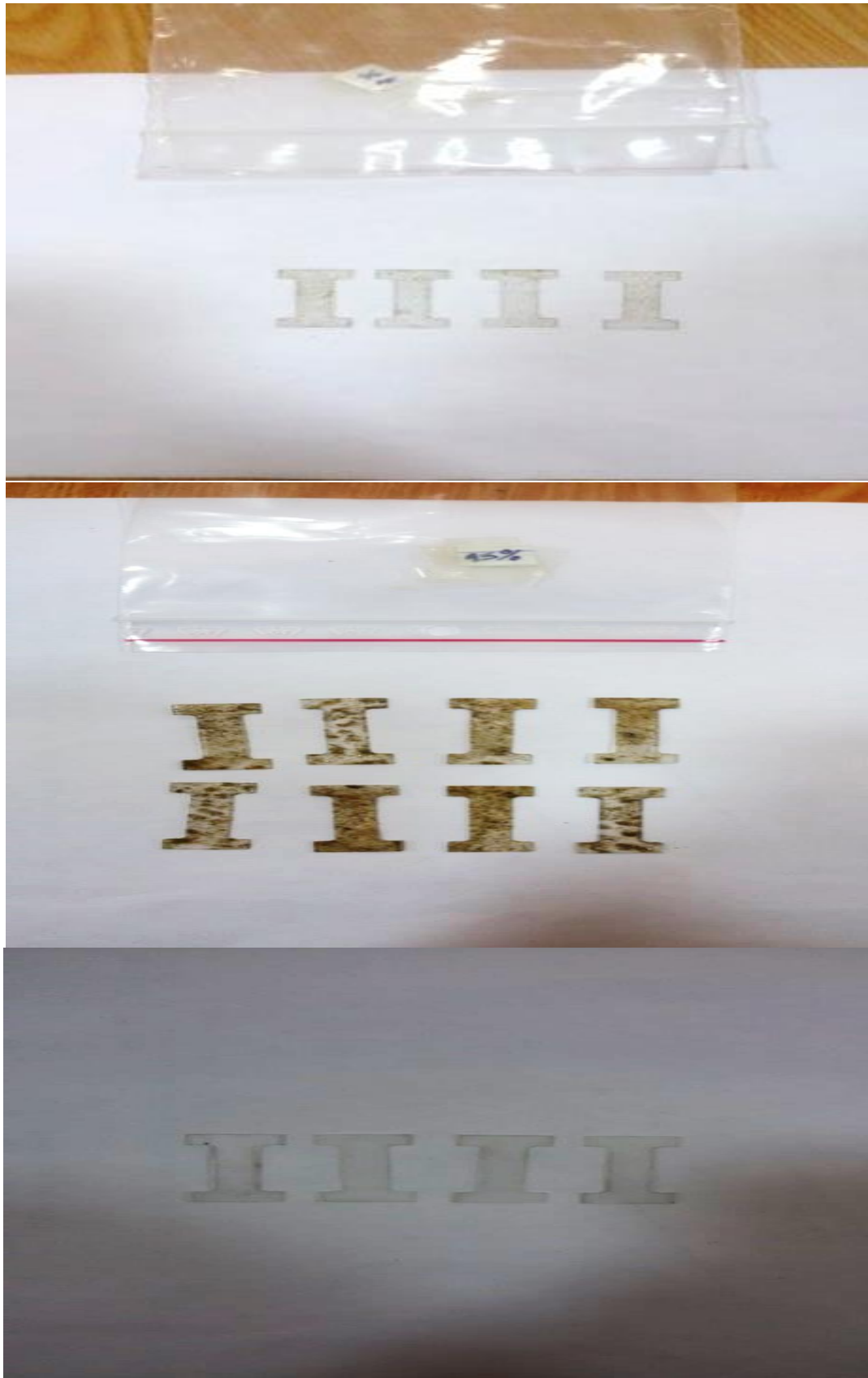


Figure III.18 : les éprouvettes après le découpage selon le pourcentage de renfort (grignon d'olive).

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Chapitre VI : Résultats et Discussion

IV. Comportement mécanique des mélanges

Dans ce présent chapitre, nous avons abordé et discuté les résultats qui ont été obtenus à partir de la large gamme d'essais effectués sur les différentes éprouvettes des différents composites élaborés respectivement composite (V), (A), (E), (H).

IV.1 Essais de traction :

Les essais de traction à température ambiante sur les éprouvettes de nos différents composites nous ont permis d'obtenir les courbes contrainte-déformation ci-dessous, La discussion et l'analyse de ses courbes s'est faite en nous focalisant sur :

- Module d'élasticité
- La limite élastique
- La déformation élastique

IV.1.1 Essais de traction PMMA vierge (V)

La figure VI.1. Représente la courbe contrainte-déformation obtenue par essai de traction sur les éprouvettes de PMMA vierge (2).

A partir de la courbe, on observe un comportement de notre matériau est élasto-plastique qui se termine par rupture quasi-fragile. Le palier élastique ce termine à une limite d'élasticité d'une valeur de 2.46N/mm^2 et d'une déformation élastique voisinant $\varepsilon = 2.11\%$

IV.1.2 Essais de traction pour composite (A)

Concernant la **Figure IV.2.** Illustre les résultats de l'essai de traction exercé sur les éprouvettes du composite (A) contenant 1% de farine de grignon d'olive.

La première observation se porte sur les deux domaines bien distincts, un domaine élastique, un domaine plastique.

Le domaine élastique représenté dans cette courbe est limité par une valeur de 7.1 MPA indiquant ainsi la limite élastique, relativement importante comparant à la valeur de la limite élastique correspondant au PMMA vierge.

Concernant la déformation élastique ε_e la courbe nous apprend que sa valeur est au voisinage de 1.5% ainsi un module de Young $E=4.73\text{MPa}$.

IV.1.3 Essais de traction composite (E)

La lecture de la courbe représentée dans la **Figure IV.3.** Concernant l'essai de traction

effectué sur les éprouvettes du composite (E), comportant 5% en masse de farine de grignon d'olive nous ont permis d'obtenir les valeurs suivantes :

Une limite élastique $\sigma_e = 7.7 \text{MPa}$. Déformation élastique $\varepsilon = 2.08\%$.
 Module de Young $E = 3.7 \text{MPa}$.

À partir de ses lectures et ces valeurs prélevées de la courbe on constate une amélioration des propriétés mécaniques du composite (E) comparant à (A) et à (V).

IV.1.4 Essais de traction composite (H)

La **Figure IV.4**. Traduit les résultats de l'essai de traction effectué sur les éprouvettes du composite (H), contenant 3% de farine de grignon d'olive en masse.

À première vue le composite (H) adopte un comportement assez fragile relativement aux composites (E), (A) et (V) et les valeurs de la limite élastique, de la déformation élastique et du module de Young en témoignent. Une limite élastique $\sigma_e = 7.05 \text{MPa}$, déformation élastique $\varepsilon_e = 2.05\%$ et un module de Young $E = 3.43 \text{MPa}$.

IV.1.5 ESSAIS de traction pour composite (k)

Il est remarquable la chute et la diminution importante des propriétés du composite (K) en augmentant le taux de charge de la farine à 4% ; qui provoque une saturation du composite influant négativement sur ses propriétés et ses qualités (**Figure IV.5**).

IV.1.6 ESSAIS de traction pour composite (M)

Le composite (M) a un comportement fragile et défavorable ; les propriétés mécaniques de ce dernier sont quasiment diminuées : une contrainte $\sigma = 4.63$ et une déformation élastique au voisinage de 1.46. (**Figure IV.6**).

IV.1.7 Superposition des courbes contrainte-déformation des différents composites et de (V)

Afin de mettre en évidence la différence entre les résultats obtenus à partir des essais de traction effectués sur les différents composites et sur (V), nous avons superposé les courbes contrainte-déformation représentées dans la (**Figure IV.7**).

Figure IV.1 : courbe de traction de PMMA vierge.

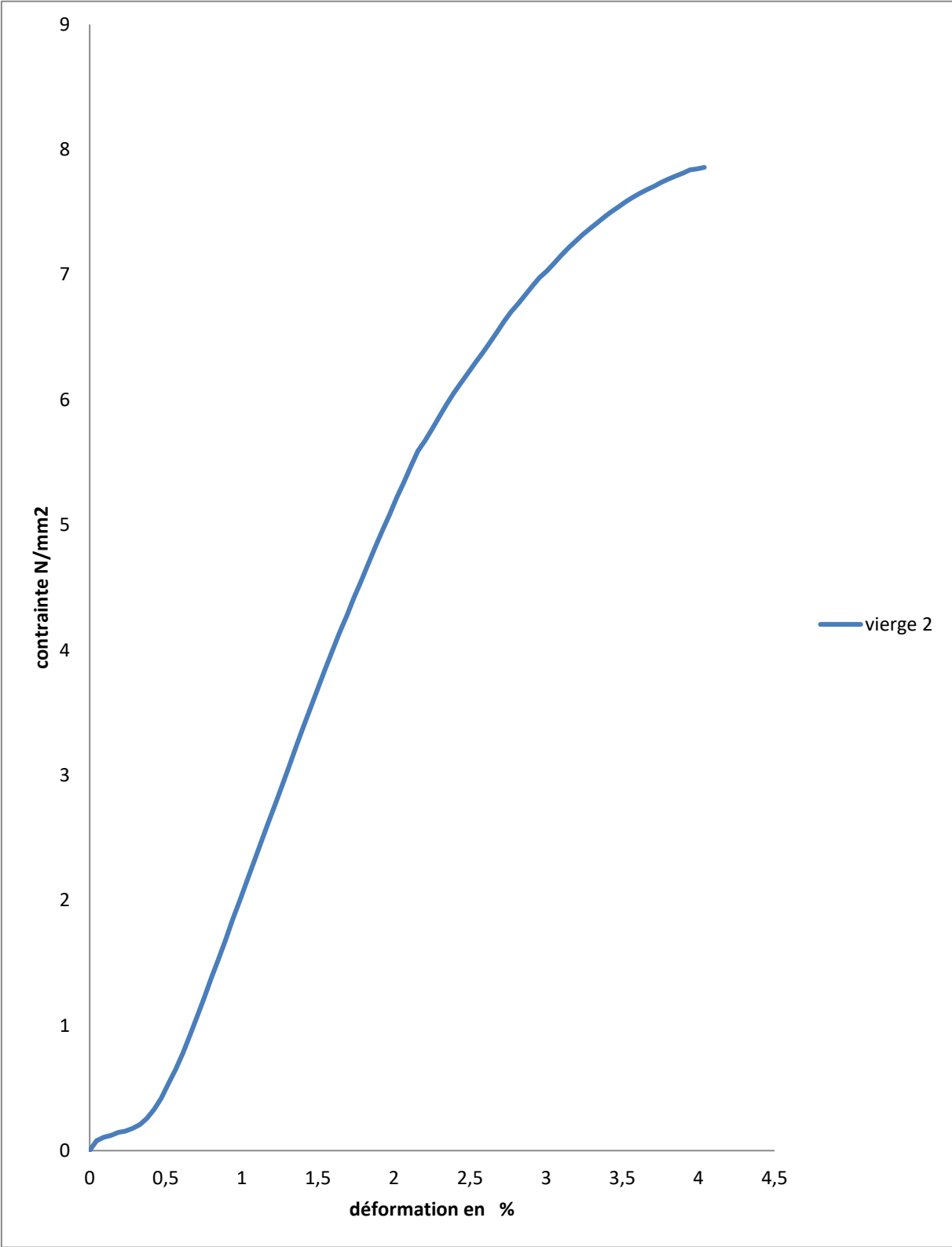


Figure IV.2 : courbe de traction pour composite (A).

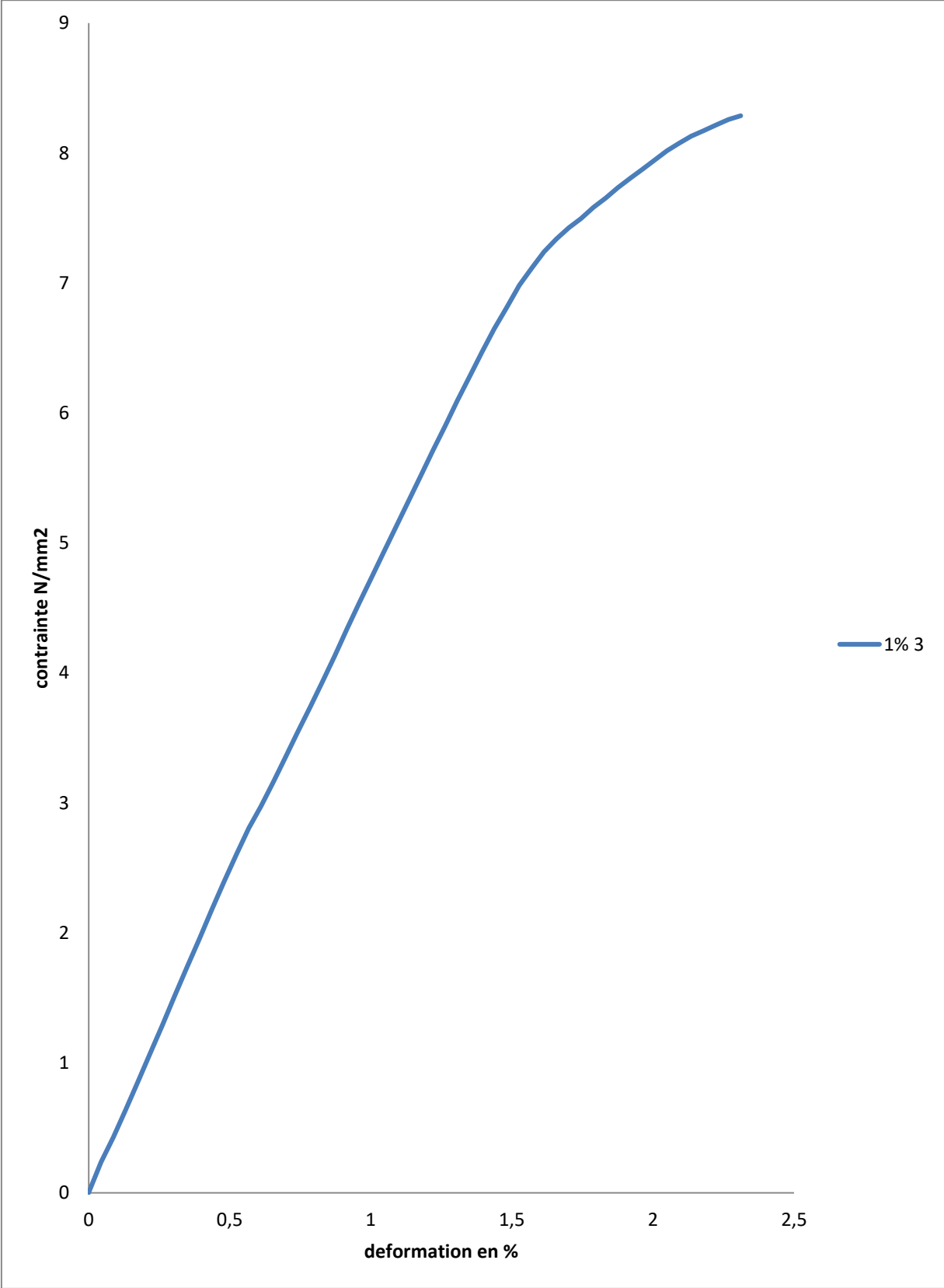


Figure IV.3 : courbe de traction pour composite (E).

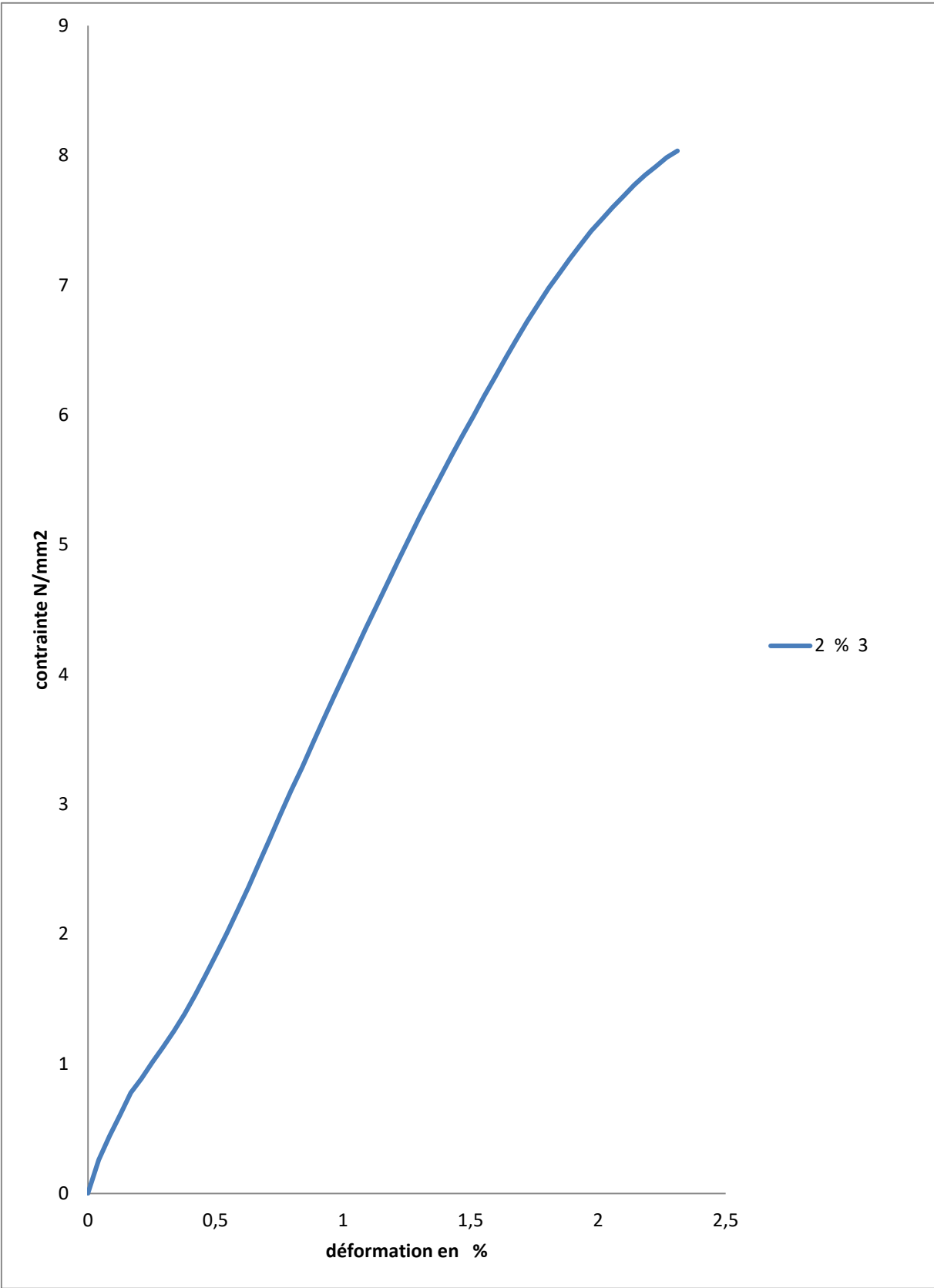


Figure IV.4 : courbe de traction pour composite (H).

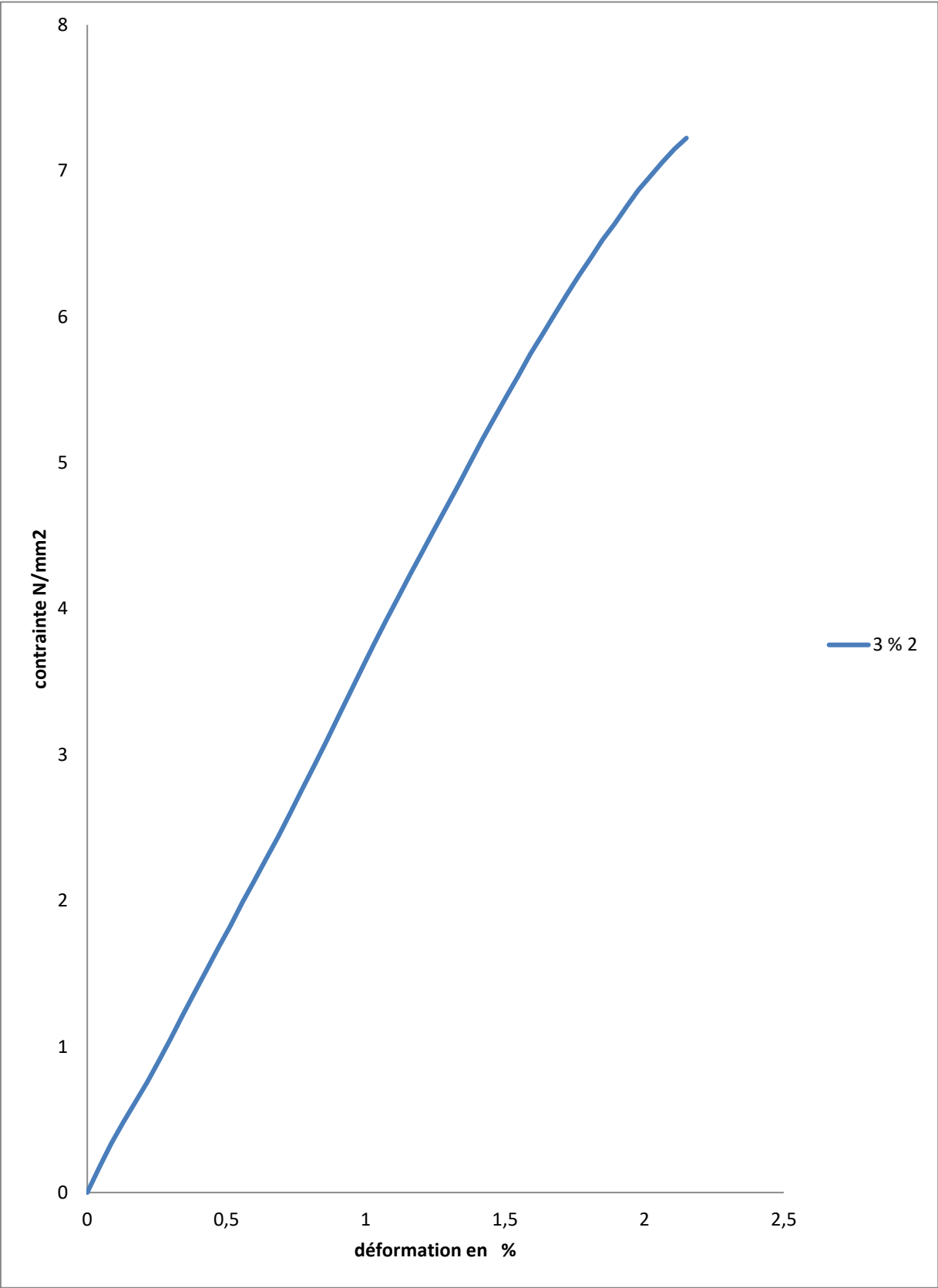
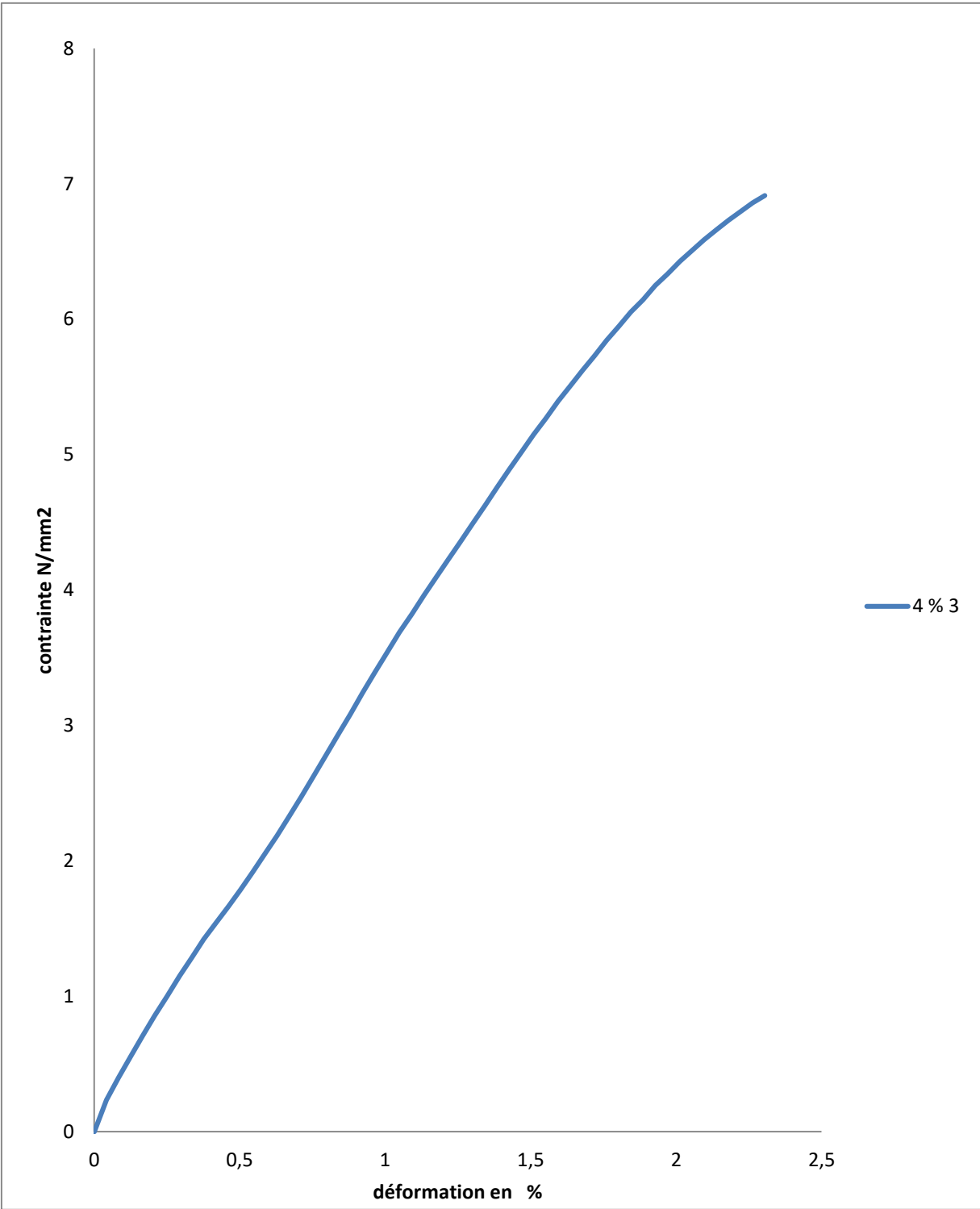


FIGURE IV.5 : courbe de traction composite (k).



FigureIV.6 : courbe de traction composite(M).

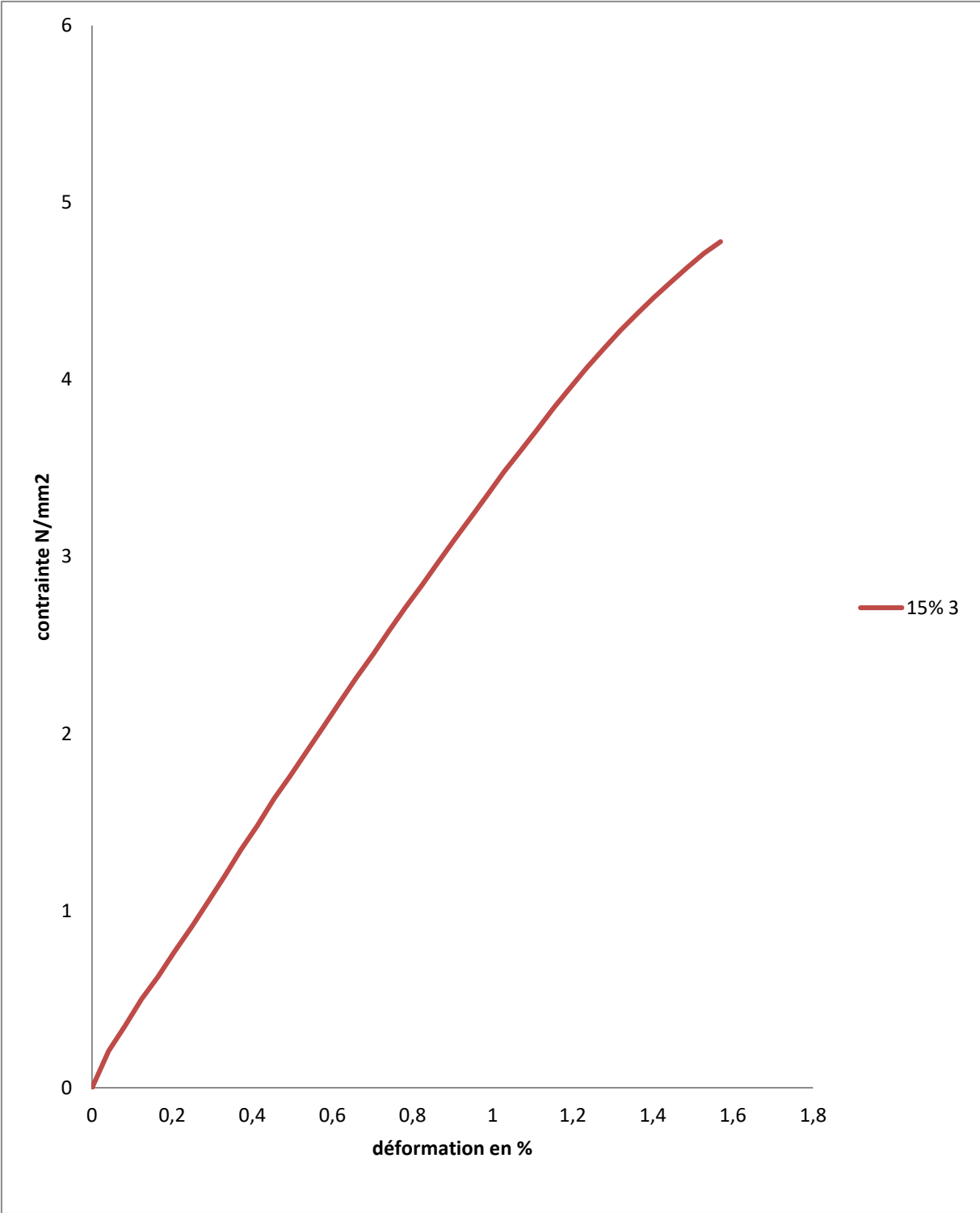
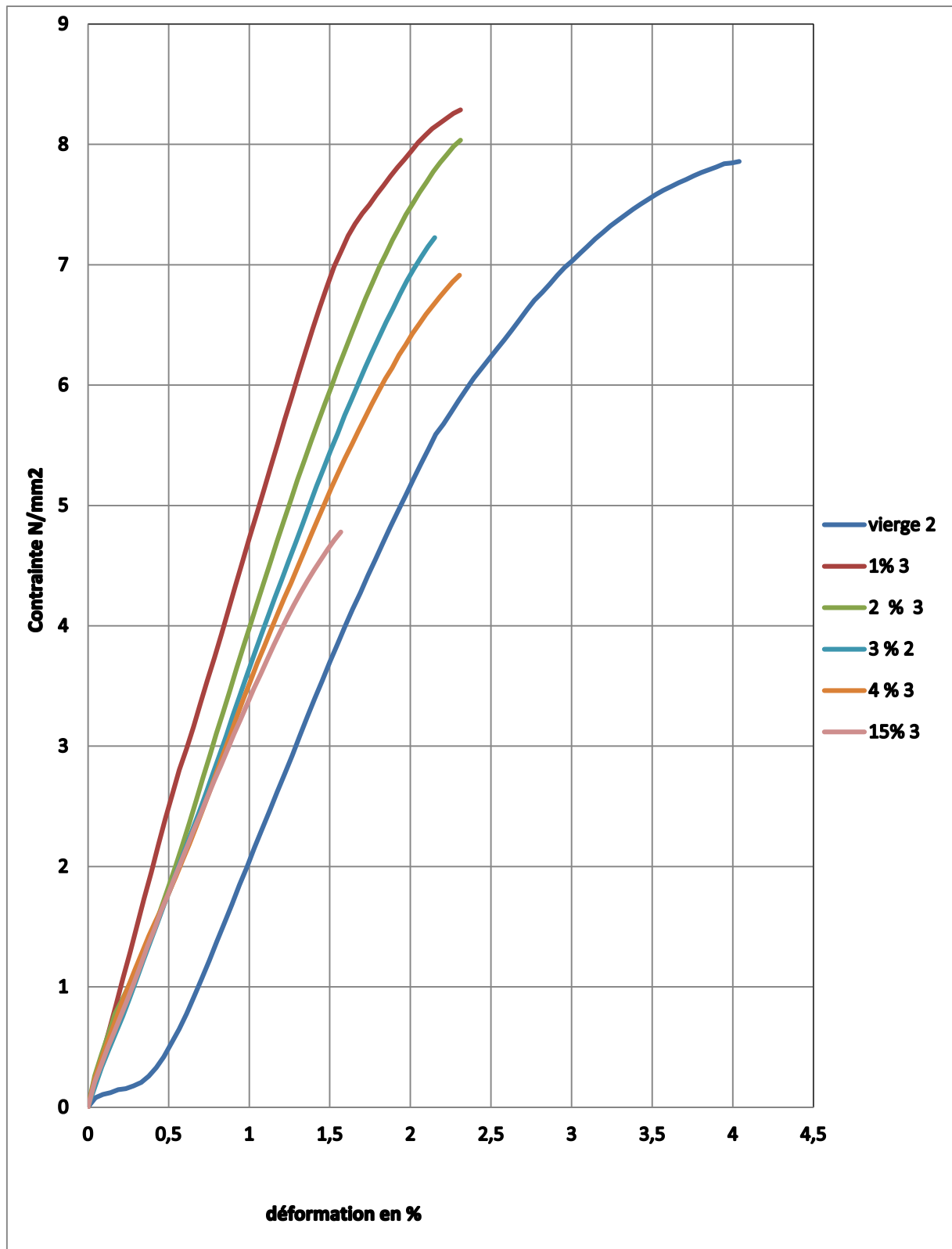


Figure IV.7 : les courbes contrainte-déformation pour les composites (A), (B), (C) et (V).



Il est plus qu'évident que la figure IV.7 témoigne sur une amélioration de propriétés mécaniques des composites relativement au PMMA vierge (V).

A partir de la superposition des courbes, nous observons que l'amélioration et la teneur des propriétés mécaniques (limite d'élasticité, déformation élastique et module de Young) est en fonction du pourcentage de la farine de grignon d'olive présent au sein des matrices de PMMA dans le composite (A), (E), contrairement au comportement de composite (H) où se produit une chute et diminution de ses propriétés du à la saturation de ce dernier. On constate que plus le taux de farine de grignon d'olive augmente, plus les propriétés mécaniques et élastiques des composites s'améliorent. On peut dire que la farine de grignon d'olive favorise la structure du composite jusqu'à la saturation de ce dernier (composite H, K, L, M).

Les figures ci-dessous les figures qui démontrent ce rôle important de grignon d'olive dans l'amélioration des propriétés et comportements mécaniques de composites :

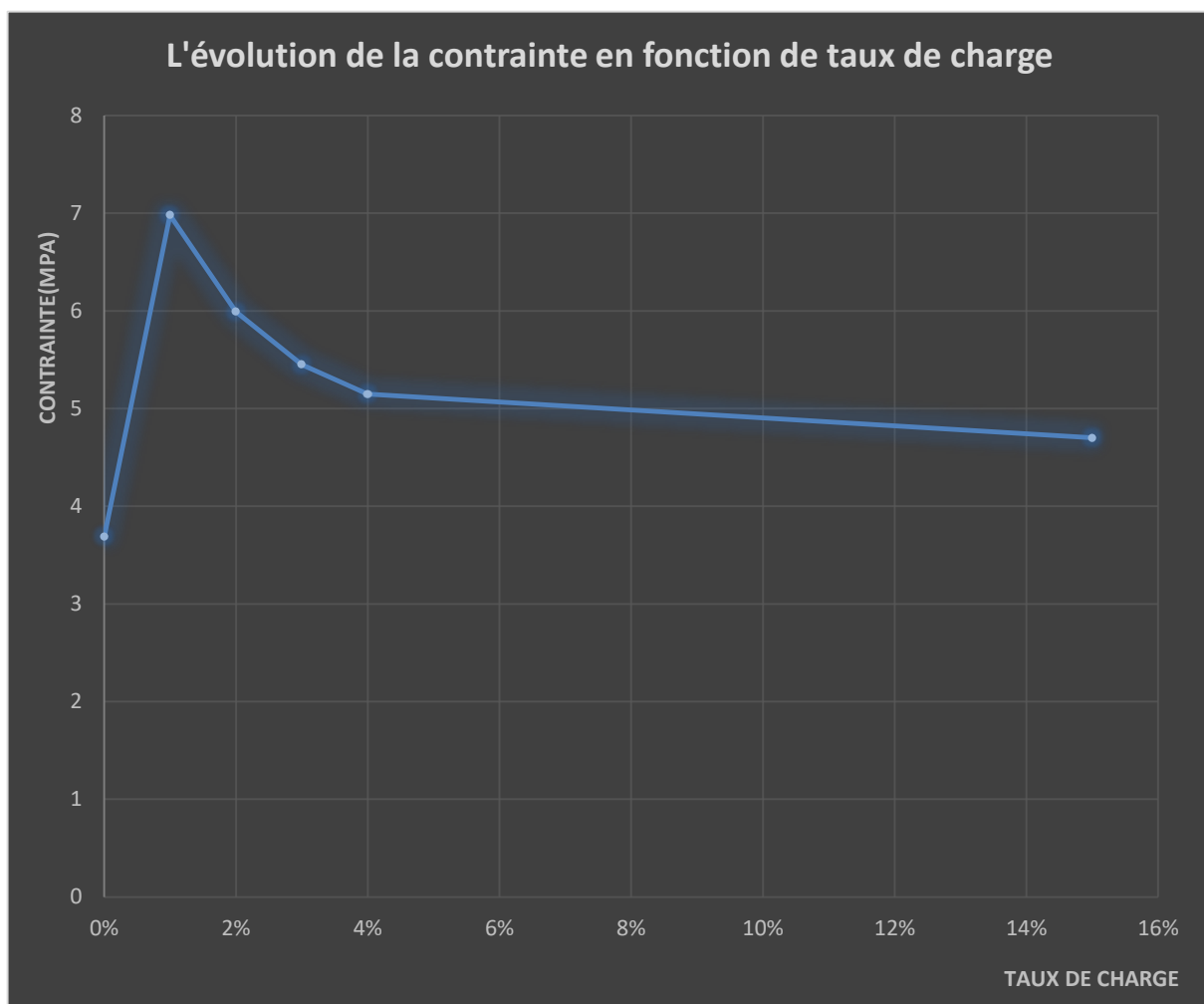
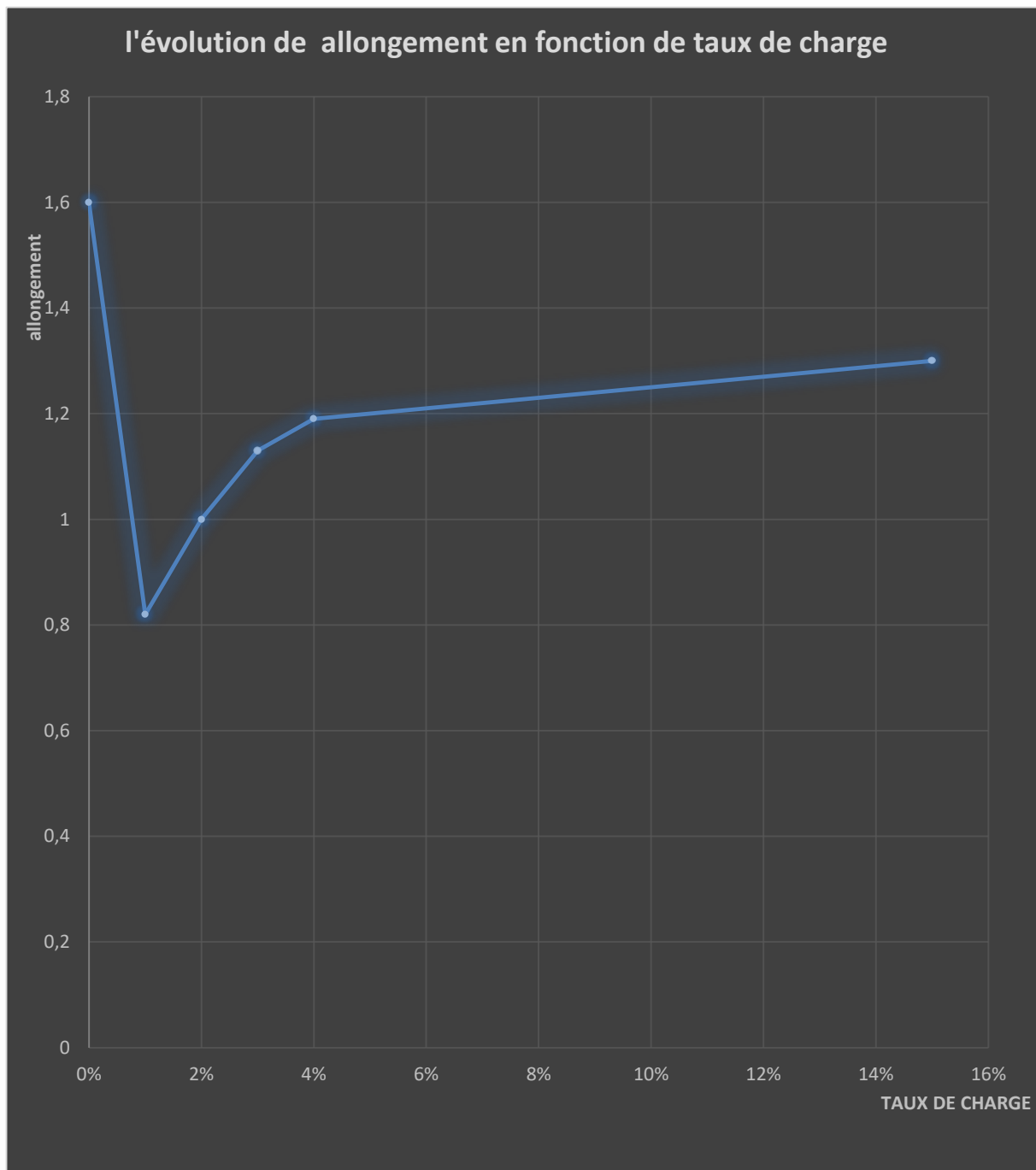
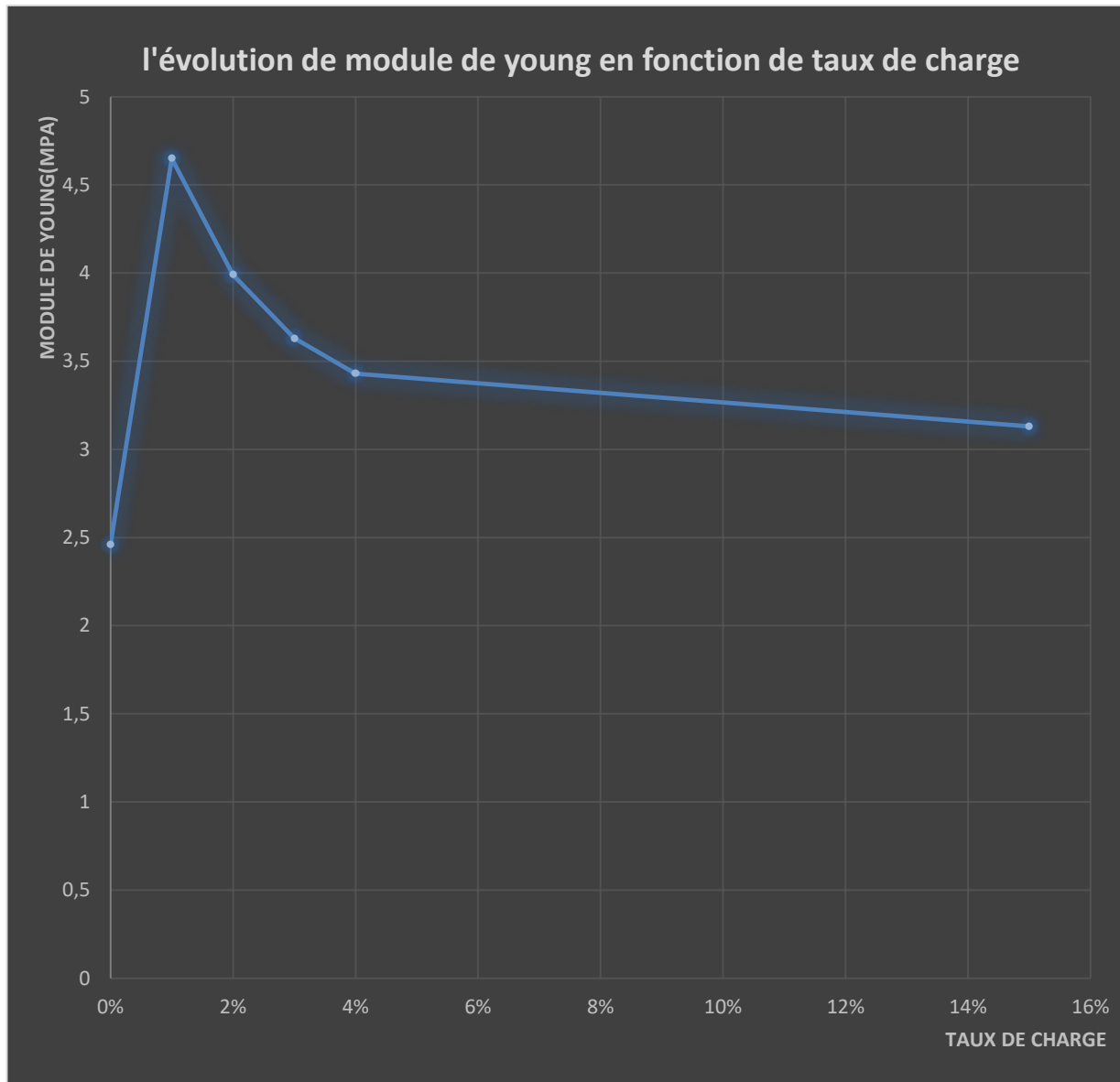


Figure IV.8 : l'évolution de la contrainte en fonction de taux de charge.



FigureIV.9 : l'évolution de l'allongement fonction de taux de charge.



FigureIV.10 : l'évolution de module de YOUNG en fonction de taux de charge.

Les trois figures témoignent ces résultats, en observant l'augmentation de contraintes et ainsi une évolution objective pour le module de Young en fonction de taux de charge jusqu'à 4% grignon d'olive ; et une dégradation à partir de 15% de ces propriétés qui dut à la saturation de ces matrices en charge (15%) qui influe subjectivement sur l'adhésion et la résistance de ces dernières, et évidemment la diminution de l'allongement respective jusqu'à atteindre 1% et commence à s'augmente contrairement au contraintes et module de Young ; On constate que plus que le taux de charge augmente ; plus les propriétés s mécaniques augmentent.

On conclure que la farine de grignon d'olive améliore les caractéristiques mécaniques de composite et influe objectivement sur sa structure avec un pourcentage de renfort qui ne dépasse pas 0.99%

Conclusion

Au cours de ce Projet de Fin d'Etudes, une étude expérimentale ; en un premier temps d'élaborer un composite partiellement biodégradable c.-à-d. une matrice thermoplastique qui est le poly méthacrylate de méthyle PMMA et une charge végétale farine de grignon d'olive progressivement comme renfort, et le soumettre à un test de traction afin de suivre son comportement et l'influence de ce dernier sur la structure et les propriétés mécanique (élasticité déplacement, contrainte...).

Le travail mené sur ce composite nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- *Le traitement à la soude (NAOH) nous a permis de rendre la farine hydrophobe et améliore les liaisons intermoléculaires, cette homogénéité entraîne une bonne adhésion matrice-renfort qui se traduit par une rigidité de la structure du composite conduisant à une amélioration des propriétés*
- *Nous avons pu constater après caractérisation mécaniques par essais de traction uni axial une amélioration de propriétés élastiques des composites en fonction du taux de farine de grignon d'olive ajouté.*
- *Au de la de 5% de renfort (farine de grignon) aucune amélioration des propriétés mécaniques de notre échantillon contraire nous avons remarqué la chute et diminution de ces dernières du à la saturation.*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **Miquel, G. (1998)** ; Recyclage et valorisation des déchets ménagers - Rapport 415 (98- 99)du Sénat - Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques; <http://www.senat.fr/rap/o98-415/o98-415.html>.

[2] **Internet, (1998)**. La ministre de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement présente en Conseil des ministres les nouvelles orientations de la politique déchets favorisant la réduction à la source et la valorisation; [http://www.environnement.gouv.fr/actua/cominfos/dosdir/DIRPPR/dechet\(campagne\)/sommaire.htm](http://www.environnement.gouv.fr/actua/cominfos/dosdir/DIRPPR/dechet(campagne)/sommaire.htm).

[3] **Ichida JM, Krizova L, Le Fevre CA, Keener HM, Elwell DL, Burttt EH Jr (2001)**. Bacterial inoculums enhances keratin degradation and biofilm formation in poultry compost. *J. Microbio Methodes* 47: 199-208.

[4] **Narendra Reddy, Yiqi Yang, (2007)**. Structure and Properties of Chicken Feather Barbasas Naturel Protein Fibers. *J Polym Environ* 15: 81-87.

[5] **Rene Moletta (2006)**. Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires. 2eme édition Lavoisier. 38-39, 476-478, 502p.

[6] **ERNOULT, HERMANN**, éditeurs des Sciences et des Arts, PARIS France (2005).

[7] **Jean-Marie Doriot, Jean-Paul Bailon, and J. Masounave, Des Matériaux**. 2 ed, ed. É.P.d. montréal. 1986. 467.

[8] **J.-M. Berthelot, Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures**. MASSON ed. Vol. 2 2eme édition. 1996. 620.

[9] **Jarrousse, G., Adhésion des polymères semi-cristallins entre leur température de transition vitreuse et leur température de fusion, en Chimie Physique et Chimie Analytique**. 2004, Paris VI: Paris.

[10] **Fontanille M.-Gnanou Y.**, Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, Paris, 2013.

[11] **Vêtement et revêtement, les polymères, Physique-chimie STIDD-STL**, <http://www.cndp.fr/portails-disciplinaires/fileadmin/user-upload/physiquechimie/Ressources-RNSTL/polymeres.pdf>.

[12] **M.Avrani, Kinetics of phase change. i**. *Journal of Chemical Physics*, 1939.

[13] **I.H.Hall**, structure of crystalline polymer ,Elsevier Applied Science ed.

[14] **MobiScience.Briand** ; (Familles de plastiques et leurs usages).

[15]. **Elmajdoubi, M. and T. Vu-Khanh**, *Effect of cooling rate on fracture behavior of polypropylene*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2003.

[16]. **Msuya, W.F. and C.Y. Yue**, *Correlation between the lamellar thickness and the degree of crystallinity in semicrystalline polymers*. Journal of Materials Science Letters, 1989.

[17]. **Adrien BOUTEILLE** GSM06 MPI Mini---mémoire DD01_Janvier 2015

[18] **Gbeuli Guero** (étude du vieillissement physique et chimique du polypropylène).

[19] Documentation d'université de Biskra.

[20] Weiss P., La chimie des polymères, Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009-2010.

[21] **J. Verdu** 1984

[22] **Combette P. et Ernoult I.**, physique de polymère, Ed. Hermann, Tom.I ,2005.

[23] :**MICHEL FONTANILLE, YVES GNANOU**, Chimie et Physico-chimie Des Polymères (cours), 2e et 3e cycles. Dunod, Paris, 4-8, **2005. Références bibliographiques.**

[24] **Zebarjad S.M., Tahani M. and Sajjadi S.A.** Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene. Journal of Materials Processing Technology, 2004, vol 155.

[25] **Boudet A.**, Les polymères, leurs structures et leurs propriétés, 2005. Et voyage au coeur de la matière plastique, CNRS éditions, 2003. (<http://www.spirit-science.fr>- France).

[26] **Agassant J.F., Haudin J.M.**, Mise en forme des polymères thermoplastiques, in M.Carrega et Coll., Matériaux industriels. Matériaux polymères, Dunod, Paris (2000).

[27] **COWIE J. M. G.**, Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials, Intertext Books,1973.

[28] **Reniers F.-Lickes J.P.- Geerts Y.**, Cours de chimie des polymères, 2002-2003.

[29] **Hervé A. Dou et Kouwelton P. kone**, Caractéristiques physicochimiques des polymères et leurs températures de mise en forme, l'influence sur la température de fusion, mémoire ; université de cote d'ivoire, 2009.

[30] **Fond C.**, Les polymères. <http://espace2christophe.chez.com/polymères.pdf>.

[31] **Seyni A.**, propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits parco-broyage, doctorat, Université de Toulouse, 2008.

[32] **Humbert S.**, Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les

propriétés mécaniques des polyéthylènes, doctorat, INSA de Lyon, 2009.

[33] **Zoulikha S.**, Effet de l'ajout d'un copolymère à base d'éthylène /acétate de vinyle sur les propriétés du mélange de polymères PEBD/PVC, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.

[34] **Fairouz M.**, Etude des polymères et de leurs mélanges (état fondu) additionnés de composés d'origine minérale, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, 2014.

[35] **Lecomte J.-Beckers**, Physiques des matériaux, polymères, université de Liège, 2009.

[36] **Hamri S.**, Etude thermophysique de la diffusion de polymères acrylique, doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2013.

[37].(Adamson 1980; Morgan, O'Neal et al. 1980; Ennis, Pearce et al. 1989).

[38] : Les matériaux composites dans l'industrie des sports et loisirs/ Congrès RFIS, juin 2005

[39] : **physique-chimie**. STIDD-STL. Matériaux polymère

[40] : **polyméthacrylate de méthyle(PMMA)**- Aspects économiques/Auteur(s) : française PARDOS/ 10janv.2013

[41] **Mlle BOUZIDI Lydia et Mlle CHANOUNE Saadia**, Université A. MIRA _BEJAIA, (généralité sur le polymère) ,2015.

[42] : **WWW.Resenex.fr**

[43] **R. Hackam**, Outdoor HV Composite Polymer Insulators, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 6, N°5, 557-585, (1999).

[44] **R. Bartnikas**, Corona Measurement and Interpretation, Engineering Dielectrics ASTM Press, Philadelphia, 1979.

[45] **A.J. Philips, D.J. Childs , H.M. Schneider**, Water drop corona effects on full-scale 50kV non-ceramic insulators, IEEE Transactions on Power Delivery, 14, 258-265, (1999).

[46] **G. Zhang, W. Zhao, Y. Sun and Z. Yan**, Surface discharge phenomena of silicon in atmospheric air, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2003.

[47] **M.A. Handala and O. Lamrous**, Surface degradation of styrene acrylonitrile exposed to corona discharge, European Transactions on Electrical Power, 494-505, (2008).

[48] **S.L.Madorsky**, Thermal Degradation of Organic Polymers, John Wiley, Interscience, New York, (1964)

[49] **N. Grassie**, Chemistry of High Polymer Degradation Processes, Butterworth, 15, 355, (1956).

[50] **N. Grassie, I.C.Mcneill and N.R. Samson**, **Polym. Deg. Stab.**, 1, 17-35, (1979).

[51] **Masse molaire calculé d'après** « Atonnie Weights of the elements 2007 »

[52] **synthèse fait par Gagio Sas**. Informations issues du précis de « Matière plastiques Nathan-septembre 2007

[53] "Différents types de vieillissement chimique des plastiques." techniques de l'ingénieur (AM3152).

[54]"Vieillissement chimique des plastiques " techniques de l'ingénieur (A3151).

[55] **J. Richeton**. Modeling and validation of the finite strain response of amorphous polymers for a wide range of temperature and strain rate. Ph. D dissertation, Université Louis Pasteur Strasbourg I. (2005)

[56] **O.W. Webster, D.Y. Sogah**, *Comprehensive polymer science*, (1989).

[57] [http://www ; inrs. Fr/publication/bdd/fichetox/fiche htm/ ?reflNRS=fichetox62](http://www.inrs.fr/publication/bdd/fichetox/fiche.htm/?reflNRS=fichetox62).

[58] **Laurent Augier**, Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC / bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité, Institut national polytechnique de Toulouse, p10-160, 2007.

[59] **Jean-Marie Berthelot**, Matériaux composites comportement mécanique et analyse des structures, 4eme édition ,p1-63, Lavoisier, 2005.

[60] **Serge Étienne, David Laurent, Émilie Gaudry, Philippe Lagrange, Julian Ledieu, Jean Steinmetz**, Les matériaux de A à Z, p54-63, DUNOD, 2008.

[61] : **Daniel Gay**, Matériaux composites, 5eme édition, p19-260, Lavoisier, 2005.

[62] **Berthelot JM. Matériaux composites** / comportement mécanique et analyse des structures. 4ème édition. Paris : Lavoisier ; 2005.

[63] **Gay D**. Matériaux composites. 3ème édition. Paris : Hermès ; 1991.

[64] **M. nardin** « innterfaces fibre-matrice dans les matériaux composites », revue de composites et des matériaux avancés, lavoisier, vol.16,2006, pp.49-62.

[64] **Thakur, V.K. (2014).** Green Composites from Natural Resources, (p. 207-241). CRC Press. United States of America.

[65] **Lee, S.M. (1993).** Handbook of Composite Reinforcements, (p. 90). Wiley-VCH. United States of America.

[66] **Ehrburgeret, P., Donnet, J.B. (1980).** Interface in composite materials. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 294(1411), 495-505.

[67] **Park, S.J., Seo, M.-K. (2011).** Interface Science and Composites, (p. 2-9). Elsevier.

[68] **Hsu., J .-P. (1999).** **Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications**, (p. 387). Marcel Dekker Inc. Netherlands.

[69] **Desiraju, G.R., Steiner, T. (2001).** The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology, (p. 1). Oxford university press. United Kingdom.

[70] **:J. Soucy**, « Potentiel d'utilisation des fibres de papier dans la conception de composites bois polymères par une technologie d'extrusion ». Thèse de Maîtrise en Ingénierie, Université du Québec, Canada, 2007, 149 p. [En ligne], disponible sur <http://depositum.uqat.ca/125/1/joelsoucy.pdf>

[71] **Bismarck A., Mishra S., Lampke T., (2005)**, Plant Fibres as Reinforcement for Green Composites, Natural fibres, Biopolymers and Biocomposites, CRC Press, Boca Raton (FL).

[72] **Baillie C., (2004)**, Green composites, Polymer composites and the environment, Woodhead Publishing Ltd & CRC Press LLC

[73] **Perez S., Stinga N.C. Samain D., (2010)**, Structure et Ingénierie du Matériau Cellulose, in "Génie des procédés durables. Du concept à la concrétisation industrielle ", Poux, M., Gourdon, C., & Cognet, P., Eds., Dunod, France, pp. 413-442.

[74] **Rowell R.M., Han J.S., Rowell J.S., (2000)**, Characterization and factors effecting fibre properties, in Natural Polymers and Agrofibres Composites, E.L.A.L.a.M. Frolline, L.H.C., Editor. Embrapa Instrumentacao Agropecuaria: Sao Carlos, Brazil. p. 115-134.

[75] **Walker J.C.F., (1993)**, Wood chemistry and cell wall ultrastructure, in Primary Wood Processing, Chapman and Hall: London.

[76] **Thomas S., Paul S.A., Pothan L.A., Deepa B., (2011)**, Natural Fibres: Structure, Properties and Applications , Springer, Verlag Berlin Heidelberg.

[77] **Thygesen A., (2006)**, Properties of hemp fibre polymer composites, An optimization of fibre properties using novel defibration methods and fibre characterization, PhD thesis, The Royal Agricultural and Veterinary University of Denmark.

[78] **Eichhorn S.J., Baillie C.A., Zafeiropoulos N., Mwaikambo L.Y., Ansell M.P., Dufresne A., Entwistle K.M., Herrera-Franco P.J., Escamilla G.C., Groom L., Highes M., Hill C., Rials, T.G., Wild P.M., (2001),** Current international research into cellulosic fibres and composites, *Journal of Materials Science*, Vol.36(9), pp. 2107-2131.

[79] **Bledzki A.K., Gassan J., (1999),** Composites reinforced with cellulose based fibres, Review, *Progress in Polymer Science*, Vol. 24, Issue 2, pp. 221-274.

[80] **Kacik F., Kacikova D., Bubenikova T., (2006),** Spruce wood lignin alterations after infrared heating at different wood moistures, *Cellulose chemistry and technology*, Vol. 40, no8, pp. 643-648.

[81] **Sedan, D., Thèse de doctorat, 2007,** Etude des interactions physicochimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite, Université de Limoges.

[82]: **Daniel. J.R., Cellulose,** structure and properties, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Edition Wiley-Interscience Publication, (1987), 3, pp.91-123.

[83] **MEZIANE, S. 2013,** Modélisation de la cinétique du séchage du grignon d'olive. *Revue des Energies Renouvelables*, 2013.

[84] **BABAKHOUYA, N.** Mémoire de magister. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des absorbants naturels, 2010.

[85] **LAKHTAR, H.** Thèse de doctorat, culture du *Lentinula edodes* (Berk) pegler sur résidus oléicoles en fermentation en milieu solide ; transformation des polyphénols des margines. Saint Jérôme, 2009.

[86] **MOUSSAOUI R.** Valorisation des sous-produits de l'huilerie d'olive : grignon et margine. Thèse de doctorat spécialité chimie, option : chimie appliquée. U.M.M.T.O. 2007.

[87] **NEFFZAOUI A.** contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits ; Option méditerranéennes série séminaire N 16, PP 101-108. Ecole supérieure d'horticulture. Sousse Tunisie, 1991

[88] **NEFZAOUI A., et ZIDAN A., 1987 :** Les sous- produits de l'olivier. Publication spéciale de l'institut de l'olivier, 3092 Sfax, Tunisie, 1987.

[89] **AMRANI F.** Etude de l'effet des radiations micro-ondes sur l'extraction par solvant de l'huile à partir de grignon d'olive. Thèse de magister. U.M.M.T.O.2010.

[90] **:J. Soucy,** « Potentiel d'utilisation des fibres de papier dans la conception de composites bois polymères par une technologie d'extrusion ». Thèse de Maîtrise en Ingénierie,

Université du Québec, Canada, 2007, 149 p. [En ligne], disponible sur <http://depositum.uqat.ca/125/1/joelsoucy.pdf>