



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement
Technologique-Skikda



Département de Technologie

Filière : Génie des procédés

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme d'Enseignement Secondaire

Thème:

Elaboration et caractérisation d'un bio-composite à base de résine polyester renforcée avec la poudre de coquille de noix

Présenté par : Hamouda Samer

Encadrant(e) : Dehas Ouided

Jury de Soutenance :

Nom et prénom	Grade	Université	Role
Fahima Zenikheri	MCB	ENSET SKIKDA	Président
Dehas Ouided	MCB	ENSET SKIKDA	Encadrant
Laidi Babouri	Professeur	ENSET SKIKDA	Examineur
Djedid nabil	MAA	ENSET SKIKDA	Examineur

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué au succès de mon parcours académique et à la réussite de mon mémoire. Tout d'abord, je remercie Dieu pour m'avoir donné les capacités nécessaires pour accomplir ce travail avec succès. Je tiens également à exprimer ma satisfaction totale pour le travail que j'ai accompli et l'effort que j'ai déployé pendant la préparation de mon mémoire.

Je tiens à exprimer ma gratitude la plus sincère envers le **Directeur de l'École normale Supérieure d'Enseignement Technologique à Skikda**, ainsi que le **chef de département** de technologie et tous mes **professeurs**, pour leur soutien inestimable tout au long de mon parcours académique.

Leur leadership éclairé et leur engagement inébranlable envers l'excellence ont été une source constante d'inspiration pour moi. Sans leur guidance bienveillante, je n'aurais jamais pu accomplir ce que j'ai réalisé.

Je tiens également à remercier chaleureusement Mme docteur **Dehas Ouided**, l'enseignante qui m'a encadrée durant la réalisation de ce mémoire de fin d'études. Son dévouement, son expertise et son soutien constant ont été d'une aide précieuse tout au long de ce processus. Sa patience et ses conseils avisés ont été essentiels pour la réussite de ce travail.

Je voudrais aussi exprimer ma gratitude envers le **comité de jury** ; **Djedid nabil** docteur à l'ENSET SKIKDA, **Dehas Ouided** docteur à l'ENSET SKIKDA, **Fahima Zenikheri** docteur à l'ENSET SKIKDA et **Laidi Babouri** professeur à l'ENSET SKIKDA qui supervisera l'évaluation de ce travail. Leur expertise et leur évaluation impartiale sont cruciales pour garantir la qualité de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les membres des laboratoires **K-Plast** et **C-Plaste** et **Polymède**, ainsi qu'aux ingénieurs et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Enfin, je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Leur soutien, leurs encouragements et leurs conseils ont été précieux et ont grandement contribué à mon succès.

Je vous prie d'agréer l'expression de mes sentiments les plus respectueux.

Cordialement,

Samer Hamouda

Dédicace

Je souhaite dédier ce travail à:

À mes **chers parents**,

À travers les défis et les succès, vous avez été mes piliers inébranlables. Votre soutien indéfectible et votre amour inconditionnel m'ont porté tout au long de mon parcours académique. Cette réussite est autant la vôtre que la mienne. Merci du fond du cœur pour tout ce que vous avez fait.

À ma sœur **Lina Mountaha** et ma sœur **Sofia**,

Votre soutien inébranlable et vos encouragements chaleureux ont illuminé mon chemin. Avec vous à mes côtés, chaque défi est devenu une opportunité et chaque victoire a été doublée de joie. Merci d'être mes complices et mes confidents.

À mon amie précieuse **Rahma**,

Ta présence encourageante et ton soutien constant ont été mes plus grands atouts. Ta foi en moi m'a donné la force de poursuivre mes rêves avec détermination. Cette réussite est aussi la tienne, car tu as été ma source d'inspiration.

À mes chères amies, **Douniazed** et **Meryem**,

Votre amitié fidèle et vos encouragements sincères ont été des bouffées d'air frais dans les moments de doute. Merci d'avoir été à mes côtés à chaque étape de ce parcours.

À ma chère enseignante **Hanine**,

Votre expertise et votre soutien ont été des éléments essentiels de ma réussite. Votre dévouement à l'excellence académique a été une source d'inspiration constante.

À tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce travail,

Merci du fond du cœur pour votre précieuse collaboration.

Avec toute ma gratitude et mon affection,

Samer Hamouda

Résumé

L'étude pratique abordée par le présent mémoire a consisté à mettre en évidence les effets du taux de la charge végétale locale: La poudre de coquille de noix (PCN), ajouté comme renfort, sur les caractéristiques physico-mécaniques des bio-composites à matrice résine poly ester, fabriqués par le procédé de moulage au contact.

Les résultats des essais mécaniques ont montré la diminution de la contrainte et la déformation à la rupture avec l'augmentation du taux de charge PCN. L'augmentation de la résistance à l'impact jusqu'à un taux de charge de 1pcr et une variation appréciable des valeurs de la dureté Shore pour les composites renforcées avec la poudre de coquille de noix (PCN). Par ailleurs la densité de la charge PCN à induit de variations notables sur la densité de la résine (1,226) et a permis d'élaborer des bio-composites ayant des densités très voisines de celle de la matrice. Les composites à base de poudre de coquille de noix (PCN) présentent des taux d'absorption d'eau plus élevés en raison de la nature hydrophile de la cellulose.

Mots clés: Résine poly ester, charge végétale, Poudre de coquille de noix, PCN, matériaux bio-composites, procédé d'élaboration, propriétés mécanique et physique spectroscopique.

Summary

The practical study addressed in this thesis aimed to highlight the effects of the local vegetation load rate: Walnut shell powder (WSP), added as reinforcement, on the physico-mechanical characteristics of bio-composites with a poly ester resin matrix, manufactured by the contact molding process. The results of mechanical tests showed a decrease in stress and deformation at rupture with increasing WSP loading rate. There was an increase in impact resistance up to a loading rate of 1pcr and a noticeable variation in Shore hardness values for composites reinforced with walnut shell powder (WSP). Additionally, the density of the WSP load induced significant variations in the resin density (1.226) and allowed the development of bio-composites with densities very close to that of the matrix. Walnut shell powder (WSP)-based composites exhibit higher water absorption rates due to the hydrophilic nature of cellulose.

Keywords: Poly ester resin, plant filler, powdered walnut shell, WSP, bio-composite materials, manufacturing process, mechanical and physical spectroscopic properties

المخلص

تتمحور الدراسة العملية المعالجة في هذه الرسالة حول تسليط الضوء على تأثيرات معدل الحمل النباتي المحلي: مسحوق قشر الجوز (PCN) المضاف كتعزيز، على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للمركبات الحيوية ذات مصفوفة من راتنج البولي إستر، المصنوعة بواسطة عملية الصب بالاتصال. أظهرت نتائج الاختبارات الميكانيكية انخفاضاً في الإجهاد والتشوه عند الكسر مع زيادة معدل الحمل PCN. وكان هناك زيادة في مقاومة الصدمات حتى معدل الحمل pcr1 وتغير ملموس في قيم صلابة شور للمركبات المعززة بمسحوق قشر الجوز (PCN). بالإضافة إلى ذلك، أدى كثافة حمل PCN إلى تغيرات ملحوظة في كثافة الراتنج (1.226) وسمح بتطوير المركبات الحيوية ذات كثافات قريبة جداً من تلك المصنوعة. تظهر المركبات على أساس مسحوق قشر الجوز (PCN) معدلات امتصاص للماء أعلى بسبب طبيعة السيلولوز المائية.

الكلمات المفتاحية: راتنج بولي إستر، حشو نباتي، مسحوق قشر الجوز، PCN، مواد البيوكومبوزيت، عملية التصنيع، خصائص ميكانيكية وفيزيائية طيفية.

Sommaire

Remerciements	I
Dédicace	II
Résumé	III
Summary	IV
المُلخَص	V
Liste des Figures	X
Liste des Tableaux	XII
Symboles et Abréviations	XIII
Introduction générale	1

Chapitre I: Etude Bibliographique

Matériaux composites

I.1.Introduction	5
I.2.Généralité sur les matériaux composites.....	5
I.2.1. Définition.....	5
I.2.2. Constituants de matériaux composites	5
I.2.2.1. Matrice	6
A) Matrices organiques	6
Les matrices thermodurcissables	6
Les matrices thermoplastiques	7
Les matrices élastomères	7
B) Les Matrices inorganiques	8
Les Matrices minérales	8
Les Matrices métalliques	8
I.2.2.2. Les Renforts	9
I.2.2.3. Adhésion fibre-matrice	9
I.2.2.4. Les charge	10
I.2.3. Classification des matériaux composites	11
I.2.3.1 Selon la géométrie	11
A) Composites à fibres	11
B) Composites à particules	12
C) Composites structuraux	12
I.2.3.2. Composite Solon la nature de constituant	13
I.2.4. Mise en œuvre des matériaux composites	14
I.2.5. Principaux avantages et inconvénients des matériaux composites	14
I.2.6. Applications des matériaux composites	14
I.2.7. Les matériaux biodégradables	15
les charges et les renforts	
II.1.Les charges	17
a) Charges renforçantes	17

a).1. Charges sphériques	17
a).2. Charges non sphériques	18
b) Charges non renforçantes	18
b).1. Charges de faible coût	18
b).2. Charges ignifugeantes	18
II.2. Les renforts	19
a) les renforts particules	19
b) les renforts fibreux	19
II.3. Les bio composites	19
II.4. Facteurs influençant les composites à renfort naturel	20
II.4.1. La dispersion et l'orientation de la fibre	20
II.4.2. Influence de la nature et la quantité des constituants	20
II.4.3. L'effet de l'humidité	21
II.4.4. Influence de la morphologie des fibres	22
II.4.5. Adhésion fibre-matrice	22
II.5. Modification de l'interface fibre végétale /matrice	23
II.5.1. Les traitements physiques	23
II.5.2. Les modifications chimiques	24
II.6. Application des composites à base des fibres végétales	24
II.7. Choix du renfort naturel (la poudre de coquille de noix)	25
II.7.1. Fiche d'identité de noix	25
II.7.2. L'origine de noix	26
II.7.3. La coquille de noix	26
II.7.4. Caractéristique de la coquille de noix	27
1) Caractéristique structurel et morphologique	27
2) Composition chimique de coquille de noix	28
II.7.5. L'utilisation de coquille de noix	29
Résine polyester insaturée	
Introduction	31
III.1. Synthèse des résines polyesters insaturées	31
III.1.1. Synthèse des polyesters insaturés à partir de diols	31
III.1.2. Synthèse des polyesters insaturés à partir d'un époxyde	31
III-2 Système catalytique de copolymérisation des résines polyesters	32
III.2.1. Initiateurs de copolymérisation	33
III.2.2. Accélérateurs de copolymérisation	33
III.2.3. Inhibiteurs	34
III.3. Types de catalyse des résines polyesters insaturées	34
III.3.1. Catalyse classique	34
III.3.2. Résines pré-accélérées et promotorisées	34
III.4. Agents de réticulation des résines polyesters	34
III.5. Mécanisme de réticulation	35
III.6. Procédés de copolymérisation des polyesters insaturés	36
III.6.1. Copolymérisation à froid	36
III.6.2. Copolymérisation à chaud	36

III.7. Principaux types de résines polyesters insaturées	37
III.7.1. Résines orthophtaliques	37
III.7.2. Résines isophtaliques	37
III.7.3. Résines au méthylméthacrylate	37
III.7.4. Résines téréphtaliques	37
III.7.5. Résines au comportement au feu amélioré	38
III.7.6. Résines bas retrait ou low profile	38
III.7.7. Résines assouplissantes	38
III.8. Principales caractéristiques des matrices polyesters	38
I.8.1. Propriétés physiques	38
III.8.2. Propriétés mécaniques	38
III.8.3. Propriétés chimiques	38
III.8.4. Propriétés électriques	38
III.8.5. Propriétés thermiques	38
Chapitre II: Matériaux et technique expérimentale	
IV.1. Introduction	39
IV.2. Schéma descriptif des étapes de préparation des composites	39
IV.2.1. Résine polyester insaturée	40
IV.2.2. Système catalytique Catalyseur/accélérateur	40
IV.2.3. Charge utilisée et son prétraitement	40
1. Le broyage	40
2. Le tamisage et séchage	41
IV.3. Elaboration des composites	42
IV.4. Préparation des échantillons	43
IV.5. Essais expérimentaux effectués	44
IV.5.1. Analyse structurale par la spectroscopie IRTF	44
IV.5.2. Essais mécaniques	44
IV.5.2.1. Essai de traction	44
IV.5.2.2. Essai de choc Izod	44
IV.5.2.3. Essai de dureté	45
IV.5.3. Mesure de la densité des composites	45
IV.5.4. Test d'absorption d'eau	46
Chapitre V: résultats et discussion	
V.1. Caractérisation de coquille de noix (PCN) et de la résine polyester par IRTF	47
V.2. Propriétés mécaniques des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN)	49
V.2.1. Résultats de l'essai de traction	49
V.2.2. Résultats de l'essai de la résistance au choc	51
V.2.3. Résultats de l'essai de la dureté SHORE	52
V.2.4. Mesure des densités des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN)	52
V.2.5. Influence du taux de fibre sur l'absorption d'eau des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN)	53
Conclusion générale	XIII
Perspectives	XIV
Annexes	XV

Références bibliographiquesLI

Liste des Figures

Figure I-1	Schéma illustratif d'un matériau composite.....	5
Figure I-2	Constituants de base d'un matériau composite.....	6
Figure I-3	Évolution typique des propriétés physiques et mécaniques en fonction du degré de vulcanisation des élastomères.....	8
Figure I-4	Essai de traction uniaxiale représentant le caractère hyperélastique d'un élastomère silicone RTV 141.....	8
Figure I-5	Types de renfort.....	9
Figure I-6	Nature des ruptures d'un assemblage composite. (a) Assemblage, (b) rupture cohésive et (c) rupture adhésive.....	10
Figure I-7	Classification schématique des différents types de composites.....	11
Figure I-8	Principe d'empilement de panneaux pour constituer un stratifié.....	12
Figure I-9	Représentation schématique d'un panneau sandwich.....	13
Figure II-1	Composite non vieilli et vieilli à base de polypropylène, fibres de bois.....	21
Figure II-2	Noix : (a) structure du fruit ; (b) diagramme schématique de la microstructure d'une coque dure.....	26
Figure II-3	Matrice de corrélation de Pearson pour les caractères morphologiques du noyer.....	28
Figure III-1	Synthèse des résines polyesters insaturées à partir de diols.....	31
Figure III-2	Synthèse des résines polyesters insaturées à partir d'époxyde.....	32
Figure III-3	Structure du réseau tridimensionnel d'un polyester insaturée.....	33
Figure III-4	Structures chimiques des différents monomères copolymérisables.....	35
Figure III-5	Copolymérisation à froid des résines polyesters insaturées.....	36
Figure III-6	Durcissement à chaud des résines polyesters insaturées.....	37
Figure IV-1	Préparation des composites à matrice polyester renforcée par la poudre de coquille de noix (PCN) "orientation aléatoire.....	39
Figure IV-2	Les étapes de la préparation de poudre de coquille de noix.....	41
Figure IV-3	L'opération de tamisage avec une tamiseuse (AS200 basic).....	41
Figure IV-4	Préparation de composite par le procédé de moulage au contact.....	43
Figure V-1	Spectre IRTF de la résine polyester insaturé.....	47

Figure V-2	Spectres IRTF de coquille de noix (PCN).....	48
Figure V-3	Spectres IRTF du composite RPE/ coquille de noix (PCN).....	49
Figure V-4	Variations de la contrainte à la rupture des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) en fonction du taux de charge.....	50
Figure V-5	Variations de la déformation à la rupture des d bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) en fonction du taux de charge.....	50
Figure V-6	Variations de la résilience des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) en fonction du taux de charge.....	51
Figure V-7	Variations de la dureté Shore des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) en fonction du taux de charge.....	52
Figure V-8	Variations de la densité des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) en fonction du taux de charge.....	53
Figure V-9	Influence du taux de fibre sur l'absorption d'eau des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN).....	53

Liste des Tableaux

Tableau I-1	Modifications apportées par les charges.....	10
Tableau II-1	Propriétés d'un composite PP/ Pin radiata non vieillir et vieillir.....	21
Tableau II-2	Statistiques descriptives morphologiques du noyer caractéristiques.....	27
Tableau II-3	Composition chimique des coques de noix (% matière sèche).....	29
Tableau III-1	Rapport monomère de copolymérisation/propriété de la résine polyester.....	35
Tableau IV-1	Caractéristiques générales de cette résine polyester insaturée.....	40

Symboles et Abréviations

3D	3-dimensional
ATCP	Anhydride tétrachlorophtalique
BMC	Bulk Molding Compound
CN	Coquille de noix
CT	Computed tomography
EN	Normes européennes
INRAE	Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement
IRTF	infrarouge à transformée de Fourier
ISO	International Standards Organization
NF	Norme française
PA	Polyamide
PCN	Poudre de coquille de noix
Pcr	Pourcentage massique de résine
PE	Polyéthylènes
PEAK	Polyaryléthercétone
PMEC	Peroxyde méthyléthylcétone
POM	Polyoxyméthylène
PP	Polypropylène
PVC	Polychlorure de vinyle
RFL	Resorcinol Formaldehyde Latex
SD	écart type
SMC	Sheet Molding Compound
TD	Thermodurcissable
TP	Thermoplastique
UPR	Unsaturated polyester resins
VA3D	3D Visualization-Assisted Analysis

Introduction générale

Dans le cadre de la conception de matériaux doués de hautes performances, les recherches ont particulièrement porté ces dernières années sur la formulation des matériaux composites de haute qualité. En effet, les matériaux composites apportent de nombreux avantages fonctionnels : la légèreté, la résistance mécanique et chimique et la liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la fatigue), et aussi grâce à leurs propriétés chimiques (résistance à la corrosion). Ils renforcent également la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et au feu. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. Ils enrichissent aussi les possibilités de conception en permettant d'alléger des structures et de réaliser des formes complexes, aptes à remplir plusieurs fonctions

Le but initial recherché pour les matériaux composites de la première génération a été essentiellement une amélioration des propriétés mécaniques. Cependant, dans un souci de protection de l'environnement et de la santé publique, les matériaux composites de la deuxième génération tendent à intégrer un caractère écologique (ex: matières recyclables ou biodégradables). L'utilisation de fibres végétales comme le bois, le chanvre, le jute et le lin, en remplaçant les renforts synthétiques (fibres de verre, carbone...) dans les composites à matrices polymériques apparaît aujourd'hui comme une alternative fort intéressante. Elle permet d'associer aux propriétés mécaniques intrinsèques d'autres qualités et plus particulièrement [1-3]:

- ✓ Un maximum de légèreté lié à la faible densité de la fibre végétale;
- ✓ Un coût minimum (abondance des fibres);
- ✓ Une bonne compatibilité avec les exigences liées à l'environnement.

Les caractéristiques de structure et de composition chimique des fibres végétales varient d'une espèce à l'autre et avec l'âge de la plante. En effet, la composition des fibres est similaire à celle des parois cellulaires des végétaux dont elles sont extraites. En effet un assemblage:

- ✓ D'un biopolymère de structure ou de renfort qui joue le rôle d'armature: la cellulose;
- ✓ D'une matrice de nature polysaccharidique fortement associée avec la cellulose par des liaisons hydrogène: les hémicelluloses;
- ✓ D'un durcisseur ou d'un rigidifiant, associé à la matrice hémicellulose par des liaisons covalentes: la lignine.

Il est nécessaire de souligner que, selon la plante et l'organe dont elles proviennent, ces matières fibreuses natives présentent une grande variété, non seulement de répartition cellulose-hémicellulose-lignine, mais, aussi de structure de ces biopolymères; comme par exemple le degré de polymérisation, taux de cristallinité de la cellulose et les ramifications des hémicelluloses. Ces différences de composition et de structure se traduisent en particulier par des différences de morphologie très spectaculaires pour certaines fibres extraites [4].

Dans ce travail, on s'est proposé de substituer le renfort classique de la résine polyester par une charge végétale la poudre de coquille de noix (PCN) qui est très riche en fibres. La (PCN) est la charge utilisée dans la préparation de composite, elle a été récupérée par le broyage des écorces. L'accès de la résine liquide à la charge pourrait permettre de développer des interactions suffisantes pour l'obtention de nouveaux biocomposites aux performances acceptables, ce qui constitue l'objectif essentiel de notre étude.

Le mémoire a été structuré en trois chapitres, le premier chapitre est théorique, dans lequel nous avons tenu à présenter des généralités sur les matériaux composites et les caractéristiques, les propriétés des charges et des renforts et la synthèse de la résine polyester et de ses composites. Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit les matériaux utilisés, la méthodologie expérimentale adoptée ainsi que les techniques de caractérisation. Le dernier chapitre concerne les résultats et leurs discussions et se termine par une conclusion générale.

Chapitre I :

Etude

Bibliographique

Matériaux composites

I.1.Introduction

Depuis des siècles, les composites ont été utilisés, comme les briques en argile et paille, les arcs et arbalètes en bois et tendons d'animaux, et même les épées fabriquées à partir de divers alliages. Mais c'est à partir des 85 dernières années que ces matériaux ont vraiment suscité l'intérêt, notamment avec l'avènement des composites à base de polymères. Aujourd'hui, ils représentent les matériaux d'ingénierie les plus essentiels et les plus couramment employés dans une multitude de domaines, allant de l'industrie automobile aux articles de sport en passant par l'aéronautique et l'industrie maritime. Leurs avantages fonctionnels sont nombreux, allant de leur légèreté à leur résistance mécanique et chimique, en passant par leur facilité d'entretien et leur adaptabilité aux formes les plus variées [5].

I.2.Généralité sur les matériaux composites

I.2.1. Définition

Un composite est l'assemblage de plusieurs matériaux non miscibles de nature différente et dont les qualités se complètent afin d'obtenir un matériau hétérogène dont les performances sont supérieures à celles de ses composants. Un matériau composite est constitué d'un renfort (ossature du matériau) qui assure la tenue mécanique et d'une matrice (enveloppe ou peau du matériau) qui est généralement polymérique (résine thermoplastique ou thermodurcissable) ou métallique, qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort [5].

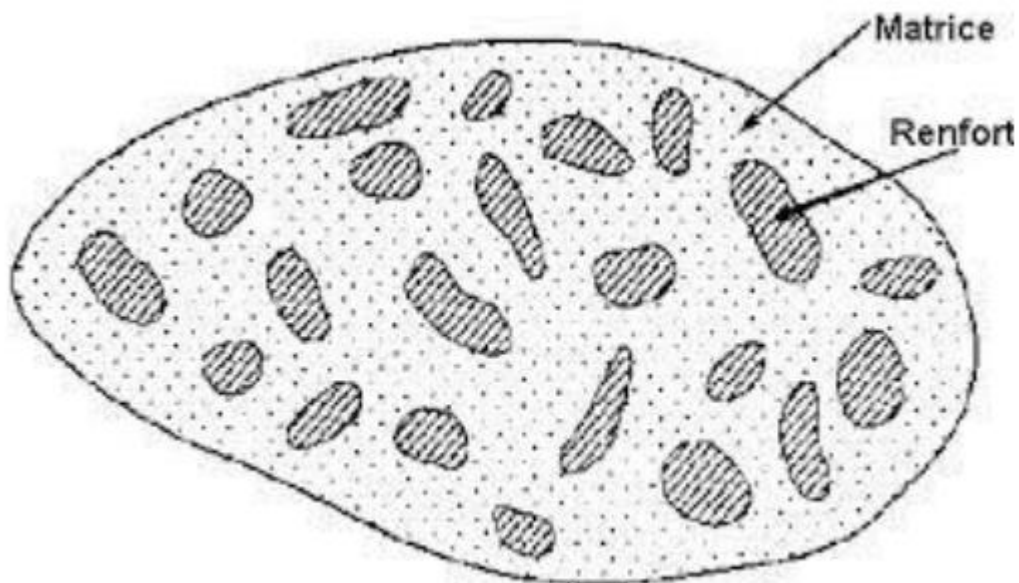


Figure I-2. Schéma illustratif d'un matériau composite.

I.2.2. Constituants de matériaux composites

Un matériau composite est constitué dans le cas le plus général d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase discontinue, appelée renfort ou matériau

renforçant, est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue, appelée matrice [6-9].

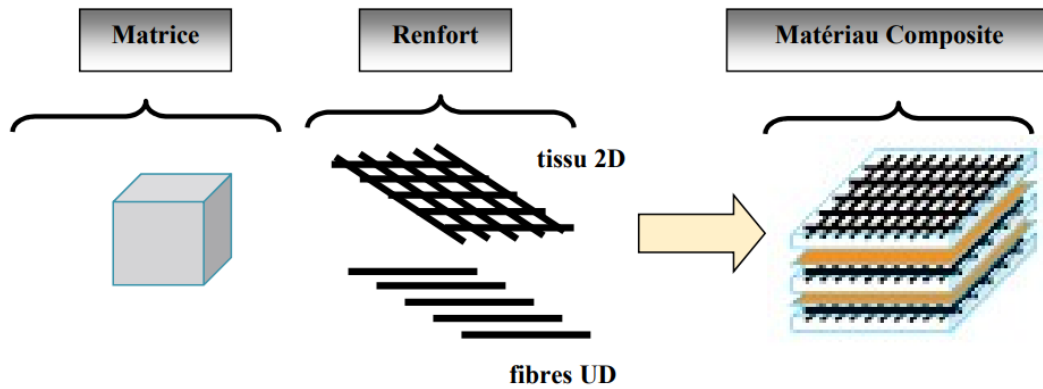


Figure I-1. Constituants de base d'un matériau composite [5].

I.2.2.1. Matrice

La matrice est l'un des deux principaux constituants de base des matériaux composites. Le rôle principal de la matrice est de maintenir les renforts en place et de leur assurer la cohésion et la protection. Elle permet également la transmission des efforts mécaniques vers les renforts. Elle est généralement homogène et isotrope. On distingue les matrices céramiques, les matrices métalliques, les matrices minérales et les matrices organiques [5]. 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 [9]. On utilise actuellement surtout des résines thermodurcissables (TD) que l'on associe à des fibres longues, mais l'emploi de polymères thermoplastiques (TP) renforcés de fibres courtes se développe fortement. Les principales résines thermodurcissables sont les polyesters très largement utilisés, les résines époxy (ou époxydes) qui constituent la résine type pour les composites HP et les résines phénoliques. Les principales résines thermoplastiques utilisées dans les composites sont le polypropylène (PP), les polyamides (PA) [5].

A) Matrices organiques

Les matrices thermodurcissables

Les matrices thermodurcissables sont les plus couramment utilisées pour la fabrication de pièces en matériaux composites [6-9]. Les résines thermodurcissables ont des propriétés mécaniques élevées. Ces résines ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois. Elles sont en solution sous forme de polymère non réticulé en suspension dans des solvants elles ont une structure moléculaire tridimensionnelle. Les résines polyesters insaturées, les résines de condensation (phénoliques, amioplastes, furaniques) et les résines époxy sont des résines thermodurcissables. Les matériaux les

plus performants ont des caractéristiques mécaniques élevées et une masse volumique faible [9]. Elles se répartissent en différentes familles dont chacune possède une composition chimique particulière.

Parmi ces matrices, on distingue principalement :

- Les matrices polyesters (usage courant),
- Les matrices époxydes (tenue mécanique et chimique),
- Les matrices vinylesters (tenue chimique),
- Les matrices phénoliques (résistance au feu),
- Les matrices polyuréthanes (densité et dureté variables),
- Les matrices polyimides (tenue température > 260°C),
- Les matrices silicones [6-9].

Les matrices thermoplastiques

Les matrices thermoplastiques occupent une place de plus en plus importante dans la fabrication des matériaux composites. Les résines thermoplastiques ont des propriétés mécaniques faibles exceptées pour quelques polymères très techniques et forcément plus onéreux (Le polyoxyméthylène (POM), Les polyaryléthercétones (PEAK). Ces résines sont solides et nécessitent une transformation à très haute température, elles ont une structure moléculaire linéaire. Les polychlorures de vinyle (PVC), les polyéthylènes, polypropylène, polystyrène, polycarbonate polyamide sont quelques exemples de ces résines thermoplastiques. De même que pour les résines thermodurcissables, les matériaux les plus performants ont des caractéristiques mécaniques élevées et une masse volumique faible. Elles sont :

Économiques et moins polluantes lors de leur transformation, elles offrent une bonne résistance à l'impact et permettent des cadences de production élevées grâce à des cycles relativement courts. Plus facilement recyclables que les matrices thermodurcissables.

Les principales matrices utilisées pour la fabrication de pièces en composites thermoplastiques :

- Les polyamides (bonnes propriétés mécaniques en général),
- Les polyesters saturés (rigidité élevée, bonnes propriétés diélectriques, dureté élevée),
- Les polyoléfines (excellente tenue aux solvants, excellente résistance mécanique),
- Les polycarbonates (bonne transparence, bonne résistance aux chocs),
- Les polyacétals (bonne dureté, bonnes propriétés électriques) [6-9].

Les matrices élastomères

L'élastomère est composé du polymère brut et d'additifs (charges et plastifiants). Sa mise en forme se fait par moulage, extrusion ou calandrage. À la fin de cette étape, le produit est considéré comme cru. Pour obtenir le produit final, il faut passer par l'étape de vulcanisation qui permet de relier chimiquement les macromolécules entre elles par des liaisons covalentes afin de rendre le matériau élastique et apte à subir de grandes déformations. Pour avoir lieu, la vulcanisation nécessite un apport d'énergie thermique, l'existence de sites réactifs sur les chaînes macromoléculaires et un agent de vulcanisation pouvant, ou non, s'y fixer [10]. Le degré de vulcanisation influence les propriétés physiques et mécaniques des élastomères, comme le montre la **Figure I-3**.

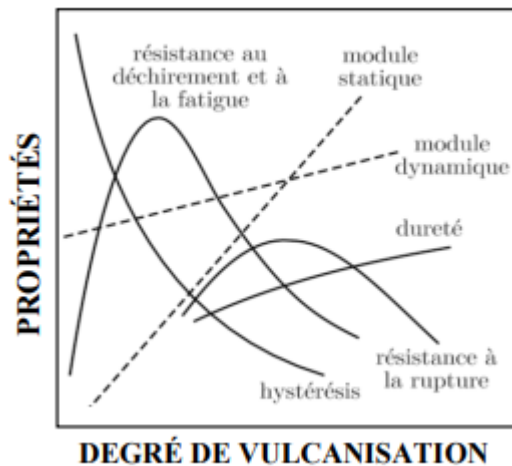


Figure I-3. Évolution typique des propriétés physiques et mécaniques en fonction du degré de vulcanisation des élastomères [11, 12].

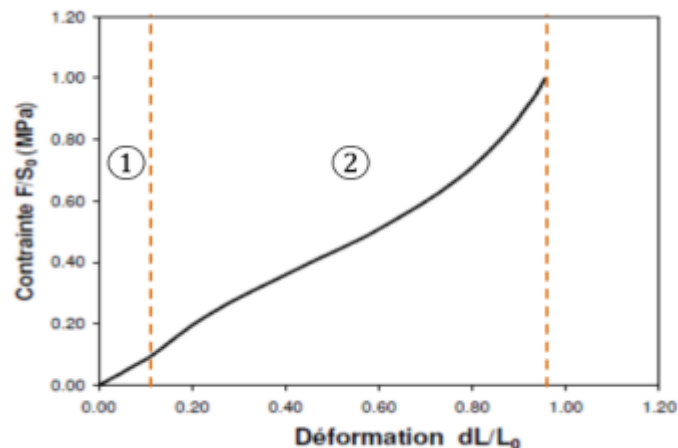


Figure I-4. Essai de traction uniaxiale représentant le caractère hyperélastique d'un élastomère silicone RTV 141 [13].

B) Les Matrices inorganiques

Les Matrices minérales

Composées principalement d'oxydes, de nitrures et de carbures (C, Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, MgO, SiC, Si₃N₄...), les matrices céramiques offrent une bonne résistance à la compression et une faible masse volumique par rapport aux matrices métalliques. Cependant, elles sont peu résistantes aux chocs et nécessitent des techniques d'élaboration onéreuses [35].

Les Matrices métalliques

Les composites à matrice métallique ont été développés pour améliorer certaines caractéristiques des métaux ainsi que pour pallier certains inconvénients des composites à matrice organique (température d'utilisation limitée, vieillissement). Le renforcement des métaux et de leurs alliages par des fibres permet une amélioration de la rigidité, de la résistance mécanique et de la tenue

à la fatigue à température ambiante (pour les métaux mous comme le plomb) mais également à température élevée (aluminium, titane). Les composites à matrice métallique actuellement étudiés ou utilisés en très faible quantité sont ceux à base d'aluminium, de magnésium ou de titane, renforcés par des fibres longues de carbone, de carbure de silicium, d'alumine ou de bore, par des fibres coupées ou des whiskers de carbure de silicium. Ces matériaux présentent des caractéristiques mécaniques élevées et les conservent jusqu'à des températures importantes (400 °C pour l'aluminium). Ils ont une excellente tenue à l'environnement, sont insensibles aux rayons ultraviolets, présentent une bonne stabilité dimensionnelle, une bonne conductivité électrique et thermique [6-9].

I.2.2.2. Les Renforts

Les renforts assurent les propriétés mécaniques du matériau composite et un grand nombre de fibres sont disponibles sur le marché en fonction des coûts de revient recherchés pour la structure réalisée. 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 ou plus). La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la **Figure I-5** [9].

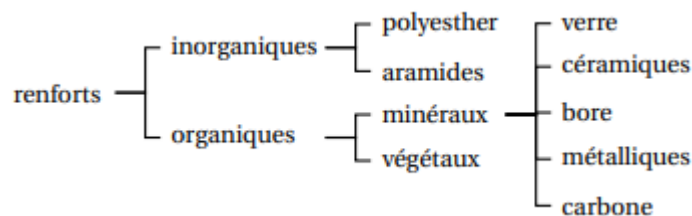


Figure I-5. Types de renfort.

I.2.2.3. Adhésion fibre-matrice

Les propriétés mécaniques d'un composite dépendent à la fois des propriétés intrinsèques des matériaux constitutifs (matrice, renfort), mais aussi de la qualité d'adhésion à l'interface [15, 16]. Cette adhésion est elle-même liée au type de liaisons formées (chimiques et/ou physiques [17, 18]) et à la capacité d'étalement de la matrice sur les fibres. Pour que l'adhésion ait lieu, il est nécessaire que la matrice imprègne les fibres. Ce phénomène est régi par des lois de thermodynamique [19] et un liquide (matrice) de faible tension superficielle mouillera facilement un solide (fibres) dont la tension de surface est élevée. Généralement, à cela s'ajoutent des considérations cinétiques puisque l'imprégnation doit être rapide. Ainsi, il faut que la viscosité de la matrice soit la plus faible possible, d'où la forte utilisation des résines thermodurcissables à faible masse molaire [20]. Dans le cas d'une matrice élastomère présentant une forte viscosité, le bon mouillage des fibres demeure un défi de taille. Un traitement chimique sur les fibres synthétiques, comme le RFL (Resorcinol Formaldehyde Latex) [21] peut alors permettre d'améliorer l'imprégnation. Les fibres de verre, elles, sont systématiquement recouvertes d'un ensimage composé d'un agent de couplage. Cet agent est un réactif capable de se lier chimiquement à une matrice organique avec la surface de la fibre de verre pour promouvoir l'adhésion [22]. Les agents de couplages les plus utilisés sont les silanes [14, 20]. La nature de l'adhésion obtenue à l'interface peut être évaluée qualitativement en analysant le comportement à la rupture de l'interface fibre matrice (fractographies d'échantillons).

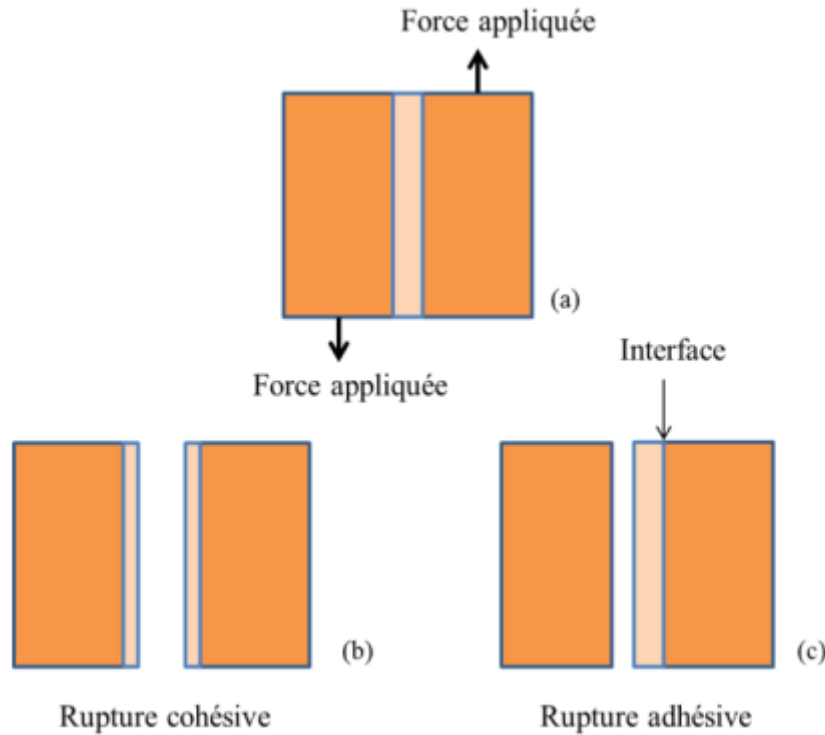


Figure I-6. Nature des ruptures d'un assemblage composite. (a) Assemblage, (b) rupture cohésive et (c) rupture adhésive.

Pour ce faire, les échantillons rompus après un essai mécanique sont observés pour déterminer s'il y a eu une rupture cohésive ou adhésive [23]. Comme le montre la **Figure I-6** (b), la rupture cohésive est une rupture dans le matériau alors que la rupture adhésive (**Figure I-6** (c)) est une rupture à l'interface, aussi signe d'une faible adhésion.

I.2.2.4. Les charge

Les charges et additifs sont des matières d'origine minérale, végétale, synthétique ou organique se présentant sous forme pulvérulente ou fibreuse chimiquement pures et inertes vis-à-vis des résines. Mélangées à une résine, elles apportent de nouvelles propriétés et modifient les caractéristiques du produit fini.

Tableau I-1. Modifications apportées par les charges [6-9].

	Influent	Améliorent
Les charges	- l'aspect du produit - la viscosité - la densité - l'opacité - le temps de gel - le prix de revient	- la résistance à l'humidité - la résistance aux agents chimiques - la résistance au feu - la résistance à la chaleur - la résistance aux chocs

Exemple :

- Carbonate de calcium : augmente la viscosité, réduit le cout.
- Hydrate d'alumine : augmente la tenue au feu.

- Oxyde de titane : coloration ultra-blanche.
- Poudre de Quartz : Augmente la dureté, augmente la résistance à l’abrasion, augmente la résistance à la rayure, confère des propriétés diélectriques [6-9].

I.2.3. Classification des matériaux composites

I.2.3.1 Selon la géométrie

Un composite correspond à l'association de matériaux élémentaires aux caractéristiques complémentaires, en vue de lui conférer, à l'échelle macroscopique et au moins dans certaines directions, un ensemble original de propriétés que les constituants, pris séparément, ne permettent pas de les atteindre. Un des constituants peut remplir la fonction de matrice tandis que l'autre, immergé dans le premier et joue le rôle de renfort [24]. Le domaine des composites est très vaste. Ces derniers peuvent être divisés en trois types. La **Figure I-7** présente une classification schématique des matériaux composites. Nous y distinguons trois catégories principales : les composites renforcés par des particules, les composites renforcés par des fibres et les composites structuraux. Chacune de ces catégories se divise en au moins deux sous catégories [25].

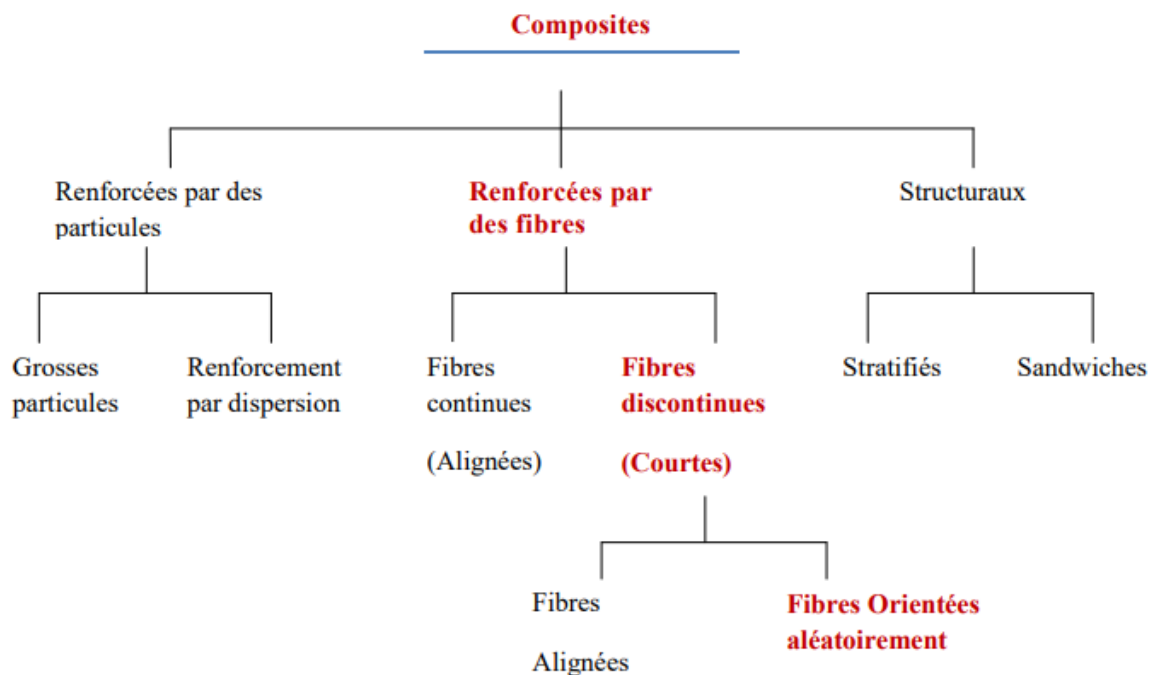


Figure I-7. Classification schématique des différents types de composites [25].

A) 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 etc. 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.

Le concepteur possède donc là un type de matériau dont il peut modifier et moduler à volonté les comportements mécanique et physique en jouant sur :

- La nature des constituants,
- La proportion des constituants,
- L'orientation des fibres,

L'importance des matériaux composites à fibres justifie une étude exhaustive de leurs comportements mécaniques [26].

B) 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 [26].

C) Composites structuraux

Un composite structural est constitué d'un matériau homogène et d'un composite. Les composites structuraux sont classés en deux groupes :

– Les stratifiés : Un stratifié est un composite constitué d'un empilement de feuilles (panneaux) dont les propriétés varient selon la direction. Les différentes couches d'un stratifié sont superposées et collées de façon telle que la direction de leurs plus grande résistance varie d'une couche à l'autre comme le montre la **Figure I-8** [9].

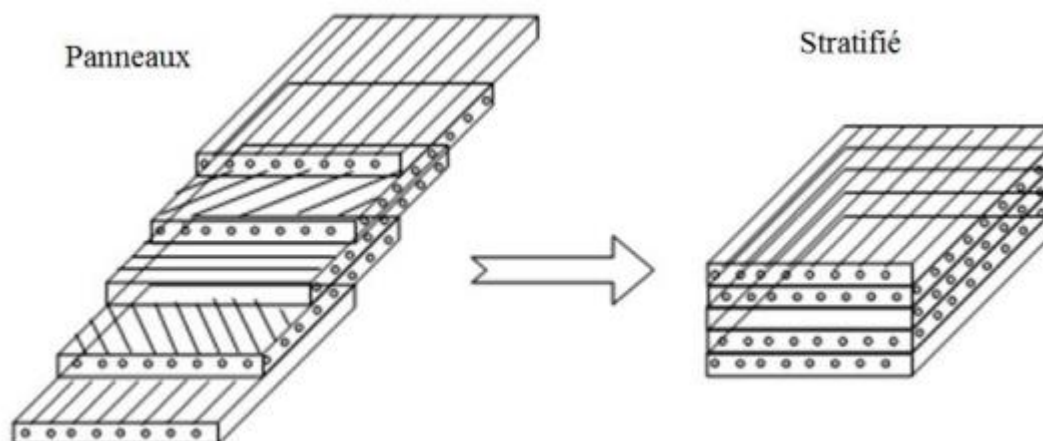


Figure I-8. Principe d'empilement de panneaux pour constituer un stratifié [9].

– Les panneaux sandwich : Ces composites sont constitués de deux couches d'un matériau très résistant entre lesquelles on a intercalé un cœur fait d'une matière moins dense, moins résistante et moins rigide (**Figure I-9**) [9].

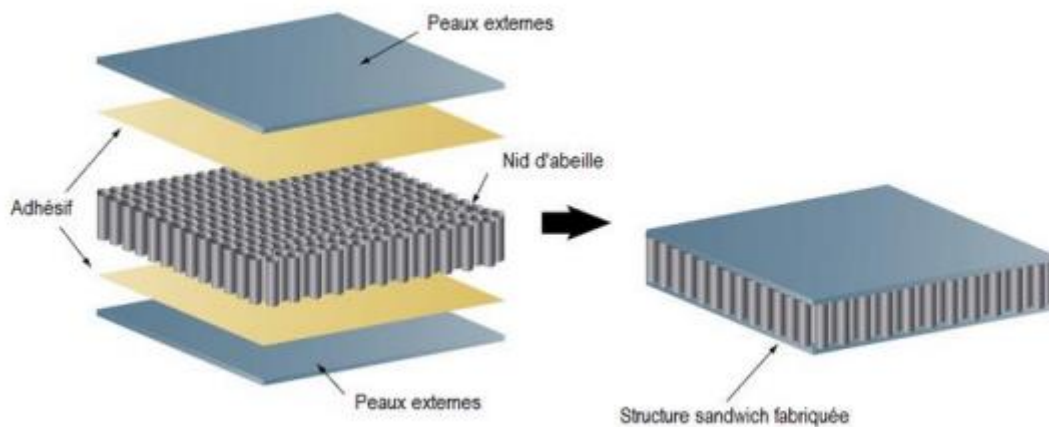


Figure I-9. Représentation schématique d'un panneau sandwich [9].

I.2.3.2. Composite Selon la nature de constituant

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés suivant des composites à matrice organique, à matrice métallique ou à matrice minérale. Divers renforts sont associés à ces matrices. Seuls certains couples d'associations ont actuellement un usage industriel, d'autres faisant l'objet d'un développement dans les laboratoires de recherche. Parmi ces composites, nous pouvons citer :

- Composites à matrice organique (résine, charges), avec :

Des fibres minérales : verre, carbone, etc.

Des fibres organiques : Kevlar, polyamides, etc.

Des fibres métalliques : bore, aluminium, etc.

- Composites à matrice métallique (alliages légers et ultralégers d'aluminium, de magnésium, de titane), avec :

Des fibres minérales : carbone, carbure de silicium (SiC),

Des fibres métalliques : bore,

Des fibres métallo-minérales : fibres de bore revêtues de carbure de silicium (BorSiC).

- Composites à matrice minérale (céramique), avec :

Des fibres métalliques : bore,

Des particules métalliques : cermets,

Des particules minérales : carbures, nitrures, etc.

Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans le domaine des températures ne dépassant pas 200 à 300 °C, alors que les matériaux composites à matrices métallique ou minérale sont utilisés au-delà : jusqu'à 600 °C pour une matrice métallique, jusqu'à 1000 °C pour une matrice céramique [26].

I.2.4. Mise en œuvre des matériaux composites

L'élaboration d'un matériau composite consiste en trois opérations indispensables qui sont :

- Imprégnation du renfort par le système résineux.
- Mise en forme à la géométrie de la pièce.
- Durcissement du système :
 - ✓ Soit par polycondensation et réticulation pour les matrices thermodurcissables,
 - ✓ Soit par simple refroidissement pour les matières thermoplastiques [27].

Les procédés les plus importants sont :

1. Moulage par contact
2. Moulage par projection simultanée
3. Injection thermodurcissable (Bulk Molding Compound BMC)
4. Compression thermodurcissable (Sheet Molding Compound SMC)
5. Enroulement filamentaire (ou bobinage) [6-9].

I.2.5. Principaux avantages et inconvénients des matériaux composites

- Respectueux de l'environnement et non toxique.
- Convivial et faible coût.
- Biodégradable, compostable.
- Non abrasif.
- Léger/faible densité.
- Source de revenus pour la communauté agricole.
- Propriété d'isolation thermique et phonique.
- Matières premières biodégradables et renouvelables.
- Sans risque hygiénique.
- Haute résistance et propriétés thermiques.
- Haute et excellente ténacité.

Certains inconvénients des matériaux composites sont les suivants :

- Moins compatible avec la matrice polymère organique.
- Détérioration de la fibre due à un emballage prolongé.
- Absorbant [32].

Bien que les matériaux composites présentent de nombreux avantages et soient bien plus efficaces que les matériaux individuels, mais l'inconvénient est souvent le coût. Les matières premières sous forme de charges ou de matrices utilisées pour la préparation des composites est souvent très coûteuse [33].

I.2.6. Applications des matériaux composites

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

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

- Électricité et électronique,
- Bâtiment et travaux publics,
- Transports routiers, ferroviaires, maritimes, aériens et spatiaux (notamment militaire),
- Santé (instrumentation médicale),
- Sports et loisirs (skis, raquette de tennis, planche à voile, surf, club de golf, ...).

Ainsi on note que les matériaux composites sont surtout utilisés pour des applications où une haute performance est recherchée et où le prix n'est pas le facteur primordial [28].

I.2.7. Les matériaux biodégradables

Les matériaux polymères peuvent être dégradés au niveau moléculaire par des voies chimiques et/ou biologiques. Cette dégradation est généralement accompagnée d'une dégradation physique, une fragmentation. Dans la pratique, ces voies interviennent de manière concomitante dans le processus de dégradation. La définition de la biodégradation est définie dans la norme NF EN 13432 : 2000, acceptée par décision de la commission (2001/524/CE) comme suit : « sous l'action de micro-organismes en présence d'oxygène, décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux, des autres éléments présents (minéralisation) et apparition d'une nouvelle biomasse ; en l'absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et création d'une nouvelle biomasse. » Cette norme régit les exigences relatives aux emballages biodégradables et valorisables par compostage. Les matériaux et constituants d'emballages d'origine naturelle qui n'ont pas été modifiés par des méthodes chimiques, tels que les matériaux ligno-cellulosiques ou les amidons, sont reconnus comme biodégradables sans avoir besoin d'être soumis aux essais prévus par la norme. Ils doivent cependant être caractérisés chimiquement (identification des constituants, teneur en métaux lourds, en carbone organique, en solides secs, en solides volatiles...) et être conformes aux critères de fragmentation et de qualité du compost, notamment en terme d'écotoxicité des résidus. Il existe un certain nombre de normes équivalentes, telles les normes EN 14046 : 2003 et l'ISO 14855 : 1999 qui spécifient la biodégradabilité en compost. Une revue des différentes normes en vigueur a été élaborée par référence [29].

La norme NF EN 13432 définit l'appellation biodégradable ou compostable comme suit : Biodégradable : le matériau doit présenter une biodégradabilité ultime de 90% au bout de 6 mois dans différents milieux test (l'eau douce, l'eau salée et les sols). C'est-à-dire que les résidus ne doivent pas dépasser 10 % de la masse initiale de l'échantillon. De plus, les résidus de la biodégradation ne doivent pas présenter un effet écotoxique [34].

Les charges Et Les renforts

II.1. Les charges**a) Charges renforçantes**

L'objet de l'incorporation de charges renforçantes est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine. Ces charges peuvent être classées suivant leur forme géométrique en:

- Charges sphériques
- Charges non sphériques [15].

a).1. Charges sphériques

L'intérêt essentiel de ces charges réside dans leur forme sphérique qui évite les concentrations de contraintes et, par conséquent, diminue la susceptibilité à la fissuration de la matrice par rapport à des charges non sphériques. Les charges sphériques se présentent sous forme de sphères, appelées généralement microbilles ou microsphères. Ces sphères pleines ou creuses ont un diamètre généralement compris entre 10 et 150 μm . Elles peuvent être en verre, en carbone ou en matière organique (époxyde, phénolique, polystyrène, etc.). Les microbilles de verre creuses représentent plus de 99 % des charges sphériques utilisées [15].

a. Les microbilles de verre creuses

Le principal avantage des microbilles de verre creuses réside dans une masse volumique faible (100 à 400 kg/m^3), apportant une augmentation du module spécifique de la résine chargée et de sa tenue en compression.

La fabrication des microbilles de verre creuses se fait par passage dans une zone à haute température, de fines particules de verre contenant un gaz d'expansion (généralement un mélange d'azote et de gaz carbonique). Lors de l'élévation de température des particules, le gaz est expansé dans la particule de verre en fusion. Les particules sont ensuite refroidies rapidement, provoquant une solidification de la paroi des microbilles avant que la pression du gaz ne diminue.

Les microbilles ainsi obtenues ont un diamètre de l'ordre de 20 à 130 μm , avec une épaisseur de paroi de 0,5 à 2 μm . Les microbilles peuvent être ensuite sélectionnées en fonction de leurs dimensions. Les microbilles sont enfin soumises à des traitements de surface permettant d'améliorer la liaison des microbilles avec la résine.

Les microbilles de verre creuses sont le plus souvent incorporées à des résines époxydes ou polyesters. Leur usage est limité à des mises en œuvre à basse pression du fait de la faible résistance à l'écrasement des sphères creuses.

Les avantages essentiels de leur incorporation dans une résine sont :

- La diminution de la masse volumique,
- L'augmentation du module de la résine,
- L'amélioration de la tenue en compression [15].

b. Autres microbilles

Il existe d'autres microbilles creuses :

- Microbilles de carbone : • Masse volumique 120 kg/m³
 - Diamètre 5 à 150 µm
- Microbilles organiques (époxyde, phénolique, etc.) : • Masse volumique 100 à 500 kg/m³.
 - Diamètre 10 à 800 µm.

Ces microbilles sont généralement plus chères (jusqu'à 5 fois pour les microbilles de carbone) que les microbilles de verre.

Parmi les autres microbilles utilisées figurent les microbilles de verre pleines. Par rapport aux microbilles de verre creuses, les caractéristiques des microbilles Pleines sont :

- Masse volumique élevée : 2 500 kg/m³
- Prix plus faible
- Possibilité de mise en œuvre avec les résines à des pressions élevées [15].

a).2. Charges non sphériques

Parmi les charges renforçantes non sphériques, le mica est le matériau le plus utilisé. Il est alors incorporé sous forme d'écaillés de dimensions de 100 à 500 µm, et d'épaisseur de 1 à 20 µm. Le mica est ajouté à des résines thermoplastiques ou thermodurcissables, pour des applications électriques ou électroniques [15].

b) Charges non renforçantes

Les charges non renforçantes ont pour rôle soit de diminuer le coût des résines conservant les performances des résines, soit d'améliorer certaines propriétés des résines.

b).1. Charges de faible coût

Ces charges sont extraites de roches ou de minerais, d'où leur faible coût. Généralement, l'incorporation de ces charges conduit à :

- Une augmentation : de la masse volumique de la matrice, du module d'élasticité, de la dureté, de la viscosité, de la stabilité dimensionnelle.
- Une diminution : du prix, de la résistance à la traction et à la flexion.

Les principales charges sont :

- Les carbonates : craies ou calcites (CaCO₃). Ce sont les charges les plus utilisées,
- les silicates: talc, kaolin, feldspath, wollastonite,
- Les silices, obtenues par broyage et tamisage de sable de quartz [15].

b).2. Charges ignifugeantes

Ces charges ajoutées aux résines ont pour rôle de réduire ou d'empêcher les phénomènes de combustion. Parmi les charges solides utilisées dans les résines thermodurcissables, nous citons:

- l'hydrate d'alumine, produit le plus utilisé dans les résines thermodurcissables
- l'oxyde d'antimoine [15].

II.2. Les renforts

a) les renforts particules

La matrice est renforcée par une phase dispersée de particules avec ou sans orientation privilégiée. Il s'agit généralement d'inclusions granulaires, lamellaire (talc, mica) ou aciculaires (wallastonite, fibres courtes). Les composites à renfort particulaire sont peu utilisés à des fins structurelles, mais plutôt pour des applications spécifiques ou des produits de grande consommation; ce type de renforts est souvent utilisé avec matrice métallique [36].

b) les renforts fibreux

Les renforts à fibre discontinues : Les fibres courtes sont utilisées (ratio entre longueur et diamètre est inférieur à 100). L'orientation de fibre et la longueur de fibre va influencer les propriétés de produit final. Différents types de fibre sont utilisés, les fibres verre et les fibres de carbone sont énormément utilisées. De plus, la fibre d'acier devient un nouveau composant utilisé qui combine des propriétés exceptionnelles de rigidité et de ductilité [37].

Les renforts à fibre continues : La fibre continue est définie avec la longueur est proche de celle de la pièce finale. Les directions privilégiées des fibres confèrent à la pièce finale ses caractéristiques mécaniques principales. Dans ce type de renfort, la matrice n'est présente que pour assurer la cohésion de l'ensemble et apporter une résistance aux efforts appliqués dans des directions différentes de celles des fibres [36].

II.3. Les bio composites

Les biocomposites sont de plus en plus adoptés dans l'industrie dans l'optique de remplacer les composites conventionnels. Par les biocomposites nous faisons référence aux composites polymères d'une matrice biosourcée ou pétrosourcée renforcée par des fibres végétales. Les avantages d'utiliser un tel matériau sont : écologiques, par la substitution des fibres synthétiques produites par des processus énergivores et des ressources non renouvelables par des fibres renouvelables, dégradables et moins énergivores ; économiques, dont le coût de la production des fibres végétales est beaucoup moins important que leurs homologues synthétiques ; structurelles, surtout pour les applications qui nécessitent l'utilisation d'un matériau à faible masse volumique, notamment dans le secteur de l'automobile, de l'aéronautique et du bâtiment.

Les biocomposites sont constitués, généralement, par deux phases : une matrice et un renfort. Le rôle de la matrice est d'assurer la forme du composite, l'aspect de la surface, la transmission des charges entre les fibres et la durabilité du composite. Tandis que, le renfort supporte la plupart des charges structurelles et fournit la rigidité et la résistance au composite [30].

Concernant les composites polymères renforcés par les fibres naturelles, les matrices thermodurcissables et thermoplastiques les plus utilisées dans l'industrie sont les polyesters insaturés, les résines époxy, les résines phénol-formaldéhyde et les résines vinylester, ainsi que les polypropylènes (PP) et les polyéthylènes (PE) [31]. Grâce à leur recyclabilité, les matrices thermoplastiques présentent un meilleur choix pour un matériau écologique. Cependant, il est

possible que la dégradation des fibres se produise si la température de la fusion de ces matrices est plus importante que celle de la dégradation des fibres végétales (200°C) [31]. Cela limite la gamme de ces matrices utilisées. Le choix de la matrice se fait en tenant compte de l'application du composite [30].

II.4. Facteurs influençant les composites à renfort naturel

II.4.1. La dispersion et l'orientation de la fibre

L'orientation des fibres par-rapport au chargement mécanique appliqué influe significativement sur les propriétés mécaniques des biocomposites :

- Les biocomposites de fibres longues alignées longitudinalement à la direction du chargement ont généralement une résistance plus élevée à la traction.
- Les composites de fibres longues dirigées transversalement à la direction du chargement supportent une très faible résistance à la traction, qui est inférieure à la résistance de la matrice.
- Enfin, en raison de la complexité de la répartition des fibres au sein de composites, les propriétés mécaniques des composites chargés avec des fibres courtes orientées aléatoirement sont inférieures à celles des composites avec des fibres alignées mais supérieures aux propriétés mécaniques de la matrice. **Islam et al [38]** ont constaté que les composites de fibres de chanvre alignées/époxy fournissent une résistance à la traction et un module de traction plus importants, respectivement, de 14 et 21% par-rapport à leurs homologues chargés par des fibres aléatoirement orientées.

II.4.2. Influence de la nature et la quantité des constituants

- **Choix de la matrice**

Le choix de la matrice pour le composite est très important. Par exemple, lors de la mise en œuvre du composite, la température de post-cuisson est un paramètre non négligeable. Une exposition des fibres végétales à des températures supérieures à 100°C entraînent des changements irréversibles au cœur des parois, notamment au niveau des hémicelluloses. On sait que la cellulose se dégrade entièrement à 250°C, par conséquent, une exposition, même brève, de la fibre végétale à plus de 200°C, provoquera des endommagements sévères au sein des parois. La matrice doit aussi avoir une masse volumique faible pour conférer des propriétés mécaniques spécifiques élevées aux matériaux composites [39].

- **Taux de renfort**

L'augmentation du pourcentage de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performances dans certains cas. D'après la littérature, il est assez peu fréquent de trouver des composites fabriqués qui contiennent un pourcentage de fibres supérieur à 50-60%, sans rencontrer de nombreuses difficultés lors du moulage. **Klason et ses collaborateurs [40]** ont observé, qu'à partir d'un taux de 50% en fibres, le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures. Il faut aussi souligner, qu'il existe une proportion de renfort au-delà de laquelle des difficultés majeures apparaissent, notamment au niveau du mode de fabrication.

II.4.3. L'effet de l'humidité :

L'absorption d'eau dans le composite a pour conséquence une instabilité dimensionnelle, un gonflement des fibres et une décohésion de l'interface fibres/matrice (**Figure II-1**).

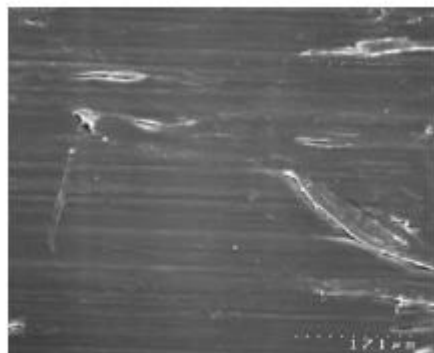
Wang [41] a montré que l'humidité est le principal facteur de l'instabilité dimensionnelle du composite, et que la température joue aussi un rôle important. Plus la température augmente, plus l'absorption d'eau est rapide et importante. Une baisse des propriétés du composite est observée suite à la prise en eau des fibres.

Le **Tableau II-1** montre l'évolution des propriétés mécaniques d'un composite polypropylène et pin radiata (40% massique) avant et après un vieillissement de 238 jours à différentes températures. L'ajout d'anhydride maléique augmente les propriétés mécaniques du composite; ceci est dû à la meilleure adhésion entre fibres et matrice induite par cet agent couplant.

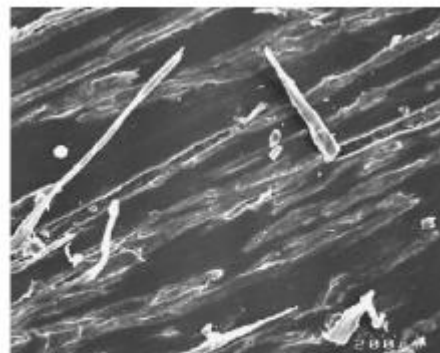
Tableau II-1. Propriétés d'un composite PP/ Pin radiata non vieilli et vieilli [42].

Propriétés mécaniques	Ajout d'anhydride maléique (AM)	Non vieilli	Température de vieillissement (°C)		
			vieilli		
			30	50	70
Resistance à la traction (MPa)	Avec 4% AM	41+-1.4	28	22.5	17
	Sans AM	23+-1.5	19	17.5	16
Module d'élasticité (MPa)	Avec 4% AM	4553+489	2282	2029	1578
	Sans AM	3619+436	1291	1226	1133

Figure II-1 (a) montre un composite non vieilli à base de polypropylène, fibre de bois et anhydride maléique. **Figure II-1** (b) le présente après un cycle de vieillissement par immersion dans de l'eau distillée à 50°C pendant 9 mois [39].



(a) Composite non vieilli



(b) Composite vieilli

Figure II-1. Composite non vieilli et vieilli à base de polypropylène, fibres de bois [39].

Espert et ses collaborateurs [43], se sont intéressés à l'effet de la température sur le taux d'absorption d'eau par l'immersion des composites polypropylène/fibres de bois dans l'eau distillée à différentes températures 23°C, 50°C et 70°C. Les propriétés mécaniques ont été affectées par l'absorption d'eau. Les échantillons saturés en eau ont présenté de mauvaises propriétés mécaniques tel que le module d'Young Les résultats ont aussi montré qu'à faible taux de fibres, l'eau agit comme

un plastifiant, d'où les valeurs de déformation sont élevées. Cependant cet effet disparaît avec l'augmentation de la température ou du taux de fibres.

II.4.4. Influence de la morphologie des fibres

Dans le cas des composites renforcés par des fibres courtes, et lorsqu'une charge est appliquée à la matrice, le transfert de charge se produit par cisaillement le long de l'interface matrice/fibres [44]. L'augmentation du rapport d'aspect (longueur/diamètre) accroît cette interface et produit une meilleure adhérence entre les deux phases ; ce qui améliore les propriétés mécaniques du composite. **Beg et Pickering [45]** ont observé au cours de leur étude sur les composites Kraft/PP que lorsque la longueur moyenne des fibres diminue, la contrainte, le module et la résistance à l'impact baissent. A l'opposé de ces constatations, **Chen et al [46]** ont souligné lors d'une étude sur les Bambou/PP une diminution du module et de la résistance à la traction des composites à mesure que la taille des fibres augmente. Cela a été expliqué par le fait que les fibres plus petites possèdent une surface relativement plus grande que celle des fibres longues. D'autre part, **Pérez-Fonseca et al [47]**, ont noté qu'une combinaison entre les fibres longues (300–425 mm) et courtes (150–212), est optimale pour des meilleurs module de Young et résistance à l'impact pour les composites fibres d'Agave/PP et les composites fibres de Pin /PP.

II.4.5. Adhésion fibre-matrice

La notion d'adhésion ne peut être dissociée de la nature des surfaces impliquées. Ces dernières présentent des propriétés qui les rendent plus ou moins idéales. Les phénomènes d'adhésion aux interfaces fibre-matrice jouent un rôle essentiel sur les propriétés des matériaux composites. De telles interfaces sont le siège de phénomènes physico-chimiques complexes.

Ces derniers sont dus aux interactions moléculaires entre deux matériaux de nature et de propriétés différentes. Ces interfaces doivent être en mesure de supporter toutes contraintes mécaniques, résiduelles ou externes, et les transmettre de la matrice à la fibre pour que les matériaux composites présentent les propriétés mécaniques requises [48]. Selon **Bentur et al [49]**, la taille de la section des fibres influence considérablement la microstructure de l'interface fibre-matrice :

- Pour les micros fibres : Les fibres ont des diamètres inférieurs ou égaux à celui des particules de ciment ($\leq 70\mu\text{m}$). Les diamètres des fibres et des particules de ciment sont du même ordre de grandeur. Donc la microstructure de l'interface est dense et peu différente à celle de la matrice.
- Pour les macros fibres : Les fibres ont des diamètres supérieurs à celui des particules de ciment. La microstructure de l'interface ressemble à celle de l'auréole de transition de granulat dans le béton. Sa formation est entre autre due à un effet de paroi et de ressuage au niveau de l'interface. Elle peut se composer d'un film duplex, d'une couche discontinue de cristaux issus de l'hydratation de ciment et d'une zone poreuse. L'adhésion interfaciale est une combinaison de trois phénomènes agissant simultanément à des degrés différents :
- Interpénétration mécanique entre la matrice et la surface de la fibre.
- Adhésion physique moléculaire.
- Adhésion Chimique.

II.5. Modification de l'interface fibre végétale /matrice

Afin d'assurer une bonne compatibilité des fibres végétales avec la matrice, Il existe de nombreuses techniques. Ces dernières permettant la mise en place de liaisons chimiques au niveau de l'interface. Ces diverses techniques peuvent être divisées en deux catégories : les méthodes de modification physiques et les méthodes chimiques. Le but de ces modifications est l'amélioration de l'adhésion par la création de liaisons qui n'existaient pas au paravent. La surface est donc au cœur de l'action et subit des modifications [48].

II.5.1. Les traitements physiques

Les méthodes physiques induisent un changement des propriétés structurelles et surfaciques de la fibre cellulosique. Parmi ces méthodes on cite le calandrage, l'étirement, les traitements thermiques. Ces techniques ne causent pas de modifications chimiques. Dans ce qui suit on cite quelques techniques très répandus pour le traitement physique des fibres végétales.

Agents dispersifs :

Les cires, et les paraffines sont largement utilisés dans les composites à base de bois. D'autres additifs comme les élastomères et les plastifiants sont aussi utilisés. Ces produits agissent sur des propriétés spécifiques qui entraînent des modifications de surface permettant d'améliorer d'une manière directe et indirecte la fabrication du composite. Ces modifications contribuent à faciliter le procédé de fabrication (changements des paramètres du procédé : baisse de la température, homogénéisation du mélange, diminution des contraintes mécaniques lors du processus) [48].

Traitements par décharges électriques (corona, plasmas froids) :

La modification des fibres cellulosiques par ce type de traitement a connu plusieurs succès dans le cadre d'études sur les composites. Le traitement Corona, ou effet couronne, est une technique d'activation de surface par oxydation. Cela se traduit par une augmentation de la concentration des groupements aldéhyde lors de l'activation de la surface des fibres.

On obtient sensiblement le même type d'action avec les plasmas à basse température. Ce traitement modifie la surface des fibres sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau. De plus cette technique ne nécessite pas l'usage de solvant et les temps de traitement sont courts.

La variété de modifications possibles avec les plasmas provient du choix du gaz impliqué dans le traitement. L'oxygène entraîne la formation de groupes plutôt acides (accepteurs d'électrons), alors que l'azote ou l'ammoniaque entraîne la formation de groupes plutôt basiques (donneurs d'électrons). Ce type de solution par décharge électrique nécessite toutefois une technologie assez complexe [50].

Mercerisation :

Bien que ce ne soit pas vraiment une technique 'physique', c'est une ancienne technique de modification chimique couramment pratiquée par l'industrie textile du coton. Il s'agit d'un traitement alcalin en température qui tend à être adapté aux fibres naturelles. Certaines caractéristiques mécaniques et d'absorption sont améliorées par la mercerisation. L'estérification de la cellulose par substitution des groupes hydroxyles a été citée par de nombreux chercheurs [48].

II.5.2. Les modifications chimiques

Plusieurs approches ont été rendues compte de l'utilisation du traitement chimique des fibres de cellulose pour réduire leur caractère hydrophile et améliorer leur adhérence avec la matrice [51].

La modification de la surface par les méthodes chimiques a pour objectif de rendre compatibles deux matériaux par l'introduction d'un troisième ayant des propriétés intermédiaires.

Traitement Alcalin [80, 81]:

C'est l'un des traitements chimiques les plus employés aux fibres naturelles destinées pour le renforcement des plastiques. Les modifications les plus importantes causées par ce traitement sont :

- La rupture des liaisons hydrogène dans la structure du réseau des fibres;
- L'augmentation de la rugosité extérieure;
- L'élimination d'une certaine quantité de lignine, de cire et des huiles couvrants la paroi cellulaire de la fibre;
- Dépolymérisation de la cellulose;

L'addition de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à la fibre naturelle favorise l'ionisation du groupe d'hydroxyle selon la formule suivante :



Traitement de Silane :

L'utilisation des agents d'accouplement de silane est une pratique très bien connue dans les composites à base de fibres de verre et de matrices polymériques. Ces agents sont aussi utilisés dans le cas des composites fibres de bois/ciment.

Le silane SiH₄ est employé comme agent d'accouplement. Il peut réduire le nombre des groupes hydroxyles de la cellulose dans l'interface fibre/matrice. En présence de l'humidité, le groupe alkyl hydrolysable mène à la formation du silanol. Ce dernier réagit avec le groupe hydroxyle de la fibre, en formant des liens covalents stables à la paroi cellulaire. Par conséquent, les chaînes d'hydrocarbure dues à l'application de silane retiennent le gonflement de la fibre en créant un réseau réticulé dû à la liaison covalente entre la matrice et la fibre [51].

II.6. Application des composites à base des fibres végétales

L'utilisation des matériaux composites s'inscrit dans une démarche d'écoconception. On note enfin le développement de granulés thermoplastiques renforcés par des fibres naturelles végétales est utilisé dans différents domaines (cosmétique, automobile, horticulture, électroménager, mobilier urbain, outillage...) [54].

➤ En automobile :

Les principales applications sont les suivantes: garnissage des coffres, revêtements pour plancher, revêtement pour paroi intérieur (habillage des toits d'habitacle par la technique de contre collage/compression), revêtement pour avant et arrière, revêtement pour passage de roue, revêtements de garnissage pour plage arrière, habillage de sièges, garnitures, housse, rembourrages en mousse,

filtre à huile (pour la transmission), moquette de garnissage des panneaux de portières, capitonnage des panneaux de portières routières et ferroviaires, tableaux de bord (injection de granulés)[54]

Mercedes-Benz à Bayer, utilisait des composites à fibres de lin et de sisal pour les garnitures intérieures des portières de la Mercedes classe. [54]

Mégane: Les constructeurs Français présentent la tablette arrière de la Mégane, les panneaux de portes de l'habillage du coffre de la Xantia. [54]

AUDI: Dossier de siège, panneaux des portières latérales et arrières, garnitures de coffre, revêtement de roue de secours dans les modèles suivants : A3, A4, A6, A8, A4. [54]

BMW: Panneaux de portière, garnitures de pavillon, garnitures de coffre, dossiers de siège dans les modèles suivants: séries 3, 5 et 7. [54]

Volkswagen: Panneaux de portières, dossiers de siège, panneau de finition du couvercle du coffre, garnitures de coffre dans les modèles suivants: Golf, Passat, Bora. [54]

OPEL GM: Panneaux de pavillon, panneaux de portières, panneau de revêtement des montants, groupe d'instruments, dans les modèles suivants: Vectra, Astra. [54]

Ford: Panneaux de portières, montant central, garnitures de coffre dans les modèles suivant : Mondeo, Focus, Zafira. Fiat: Punto, Brava, Marea, Alfa Romeo 146, 156. [54]

Fiat: Punto, Brava, Marea, Alfa Romeo 146, 156. [54]

➤ **En construction :**

Les fibres végétales sont utilisées comme renfort de matériaux, notamment d'isolation, de produits en ciment. [54]

➤ **Autres application :**

Les palettes, le mobilier, et FUTURAMAT, une société Française, produit des pièces techniques en résine thermoplastique renforcée de fibres de bois (ainsi que des matériaux biodégradables à base de farines céréalières) [54].

II.7. Choix du renfort naturel (la poudre de coquille de noix)

II.7.1. Fiche d'identité de noix

Le fruit de la noix est un pseudo-écrou monomère de type drupe. L'endocarpe lignifié est un os sphérique ou ovoïde solide. Avec plusieurs (de deux à cinq) cloisons incomplètes, à l'intérieur desquelles se trouve un comestible graine. Il est enfermé dans un mésocarpe fibreux, surmonté d'un exocarpe coriace. A maturité, le la peau du fruit sèche et éclate en deux parties, se séparant du noyau, ce qui ne ne s'ouvre pas tout seul [83-85]. La structure du fruit de la noix est illustrée à la figure 1a. La coquille La microstructure est constituée de trois couches de différents niveaux de porosité, des plus poreuses à l'intérieur jusqu'à la plus dense à l'extérieur : la couche scléroïde, la couche de les cellules sclérenchymateuses et la couche de cellules ridées [56]. Un schéma de la microstructure d'une coquille de noix est illustré à la **figure II-2**.

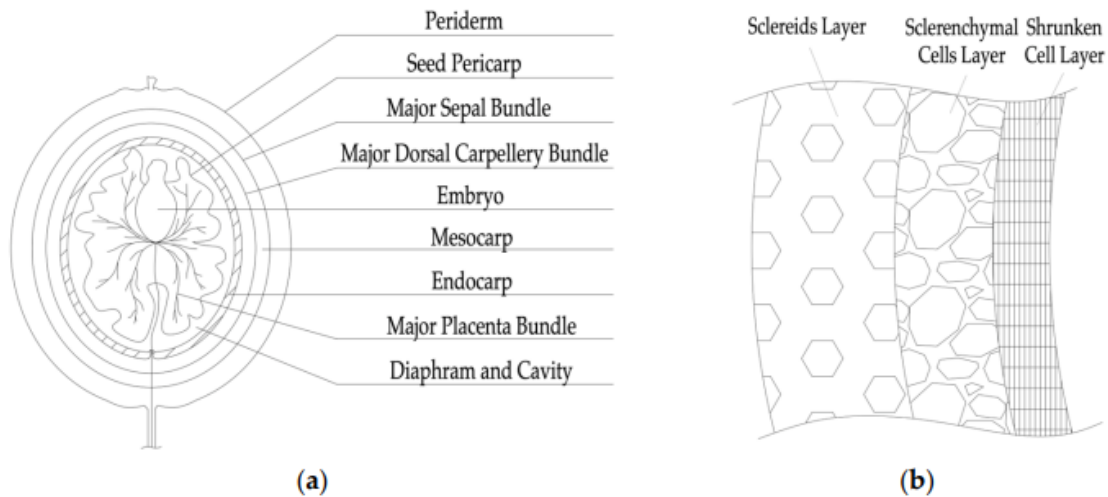


Figure II-2. Noix : (a) structure du fruit ; (b) diagramme schématique de la microstructure d'une coque dure.

II.7.2.L'origine de noix

Le noyer est une noix importante et il a été largement utilisé dans l'alimentation humaine depuis l'Antiquité [61]. On sait qu'il s'agit d'un des produits forestiers non ligneux les plus importants [58]. Le noyer appartient à la famille des Juglandaceae [62]. C'est l'arbre à noix le plus répandu et il est cultivé dans certaines parties de la monde entier en raison de ses précieux noyaux [63]. Le noyer est originaire de l'Asie centrale, la chaîne himalayenne occidentale et le Kirghizistan, et il a été cultivé en Europe dès 1000 av. J.-C. Depuis, il n'a pas été répendent et s'adaptent à de nombreuses régions avec des écosystèmes de type méditerranéen à travers le monde [64]. L'importance nutritionnelle de la noix est liée à sa graine ou à sa C'est un aliment riche en nutriments, principalement en raison de son huile (jusqu'à 740 g/kg dans certaines variétés commerciales), peut être extrait facilement par pression de vis et consommé sans raffinage [65,66]. L'amande de la noix contient de grandes quantités d'antioxydants et autres composés bénéfiques [61,67-70]. Récemment Certaines recherches se sont concentrées sur les effets anticancéreux des juglone (5-hydroxy-1,4-naphtoquinone). Il s'agit d'un phénolique composés d'activités allélopathiques, appartenant à la classe des naphtoquinones, et il est synthétisé dans différentes parties de là les fruits, l'écorce, les feuilles et les racines du noyer [71-75] ont signalé que la consommation régulière de noix par les humains peut réduire le risque de cancer et de cœur coronarien Maladies [59, 60,76-82]. Il a été signalé qu'il y a des niveaux élevésde composés phénoliques dans le tégument (peau) de la graine, qui possèdent de fortes propriétés antioxydantes [64,69].

II.7.3.La coquille de noix

La noix est un fruit comestible à coque. Elle est produite par les noyers, arbres du genre *Juglans* L, de la famille des juglandacées. Ces arbres sont présents à l'origine en milieu tempéré sur le continent eurasiatique et en Afrique [83]. La partie charnue qui l'enveloppe s'appelle la brou et ne se consomme pas. La brou est utilisée comme teinture pour le bois, les vêtements... etc. La coque mesure 4 à 5 cm de long, sur 3 à 4 cm de large. Elle renferme deux cerneaux qui, par leurs circonvolutions, font penser aux lobes du cerveau humain. En plus d'être cultivé pour ses noix, le noyer l'est également pour son bois de qualité. De plus, les coques de noix peuvent être utilisées

comme combustible. En général, les noix arrivent à maturité entre la fin septembre et la fin octobre. Elles sont cueillies lorsque la brou s'ouvre, se fissure sur l'arbre et laisse apparaître la coque [84].

II.7.4. Caractéristique de la coquille de noix

1). Caractéristique structurel et morphologique

Résultats [85] de Créer un flux de travail pour évaluer la variation phénotypique de la collection de matériel génétique à partir d'images CT et 3D traitement Le flux de travail d'imagerie CT à rayons X a permis de caractériser la collection de matériel génétique INRAE pour 14 caractères dont les statistiques descriptives (moyenne, écart type, minimum et maximum) sont données dans le **Tableau II-2 [85]**

Tableau II-2. Statistiques descriptives morphologiques du noyer caractéristiques [85].

Trait morphologique	Unité	Moyenne \pm SD ^a	Intervalle
Noix			
Longueur de la noix	mm	38.39 \pm 2.18	28.57-51.43
Diamètre de la face de la noix	mm	32.27 \pm 1.70	25.99-40.75
Diamètre du profil de la noix	mm	33.29 \pm 1.70	27.06-42.84
Volume de la noix	mm ³	19,400.02 \pm 2669.03	10,382.05-42,813.08
Forme de la noix VA3D	-	1.47 \pm 0.08	1.24-1.69
Forme de la ferret de la noix 3D	-	1.25 \pm 0.05	1.12-1.48
Surface de la noix	mm ²	4019.53 \pm 401.91	2622.59-7093.53
Sphéricité de la noix	-	0.88 \pm 0.02	0.84-0.93
Coquille			
Volume de la coquille	mm ³	4076.78 \pm 595.05	2390.66-9051.88
Épaisseur de la coquille	mm	1.03 \pm 0.12	0.73-1.49
Rugosité de la coquille	-	1.14 \pm 0.02	1.07-1.19
Noyau			
Volume du noyau	mm ³	5723.89 \pm 1039.03	3408.85-9548.93
Ratio de remplissage du noyau	%	30.02 \pm 3.55	20.66-37.42
Espace vide			
Volume de l'espace vide	mm ³	9599.35 \pm 1719.56	4536.51-24,212.21

SD est l'abréviation de l'écart type

Utilisation du coefficient de corrélation de Pearson, [Anthony Bernard, Sherif Hamdy, Laurence Le Corre, Elisabeth Dirlewanger and Fabrice Lheureux .3D characterization of walnut morphological traits using X-ray computed tomography][85] ont trouvé, sans surprise, des corrélations positives élevées et significatives (valeur p 0,001) entre tous les traits morphométriques : Nut Face/Diamètres de profil, longueur de l'écrou, surface de l'écrou, écrou/Volumes shell/noyau/espace vide (**Figure II-3**).[85] Ils observé que la longueur de la noix est positivement corrélée à Diamètres de la face et du profil de l'écrou (0,67 et 0,64, respectivement), ce qui signifie que plus la noix est longue, plus elle est grande. Le diamètre est. Dix, le volume des noix est sans surprise positivement corrélé avec les trois traits précédents (Nut Longueur 0,80, diamètre de la face de l'écrou 0,91 et profil de l'écrou Diamètre 0,94), puisque la variation du volume d'un

l'objet dépend de ces trois dimensions. Surface de l'écrou La superficie est également positivement corrélée à tous les volumes liés traits (de 0,85 à 0,99). ils ont également observé d'importantes corrélations positives modérées (valeur p 0,001) entre tous ces traits morphométriques (sauf Kernel Volume), et rugosité de la coque et forme de l'écrou VA3D (de 0,30 à 0,50), indiquant que plus le fruit est gros, plus il est rugueux la coquille est. Ces traits morphométriques sont significativement corrélé négativement (valeur p 0,001) avec la sphéricité des noix et le taux de remplissage du noyau. Cela signifie qu'un gros fruit est moins sphérique et moins piloté par le noyau. Enfin, la sphéricité des noix est parfaitement corrélée négativement (valeur p 0,001) avec la rugosité de la coque et la forme de la noix VA3D montrant que plus le fruit se rapproche d'une forme sphérique, le plus plus la coque est lisse [85].

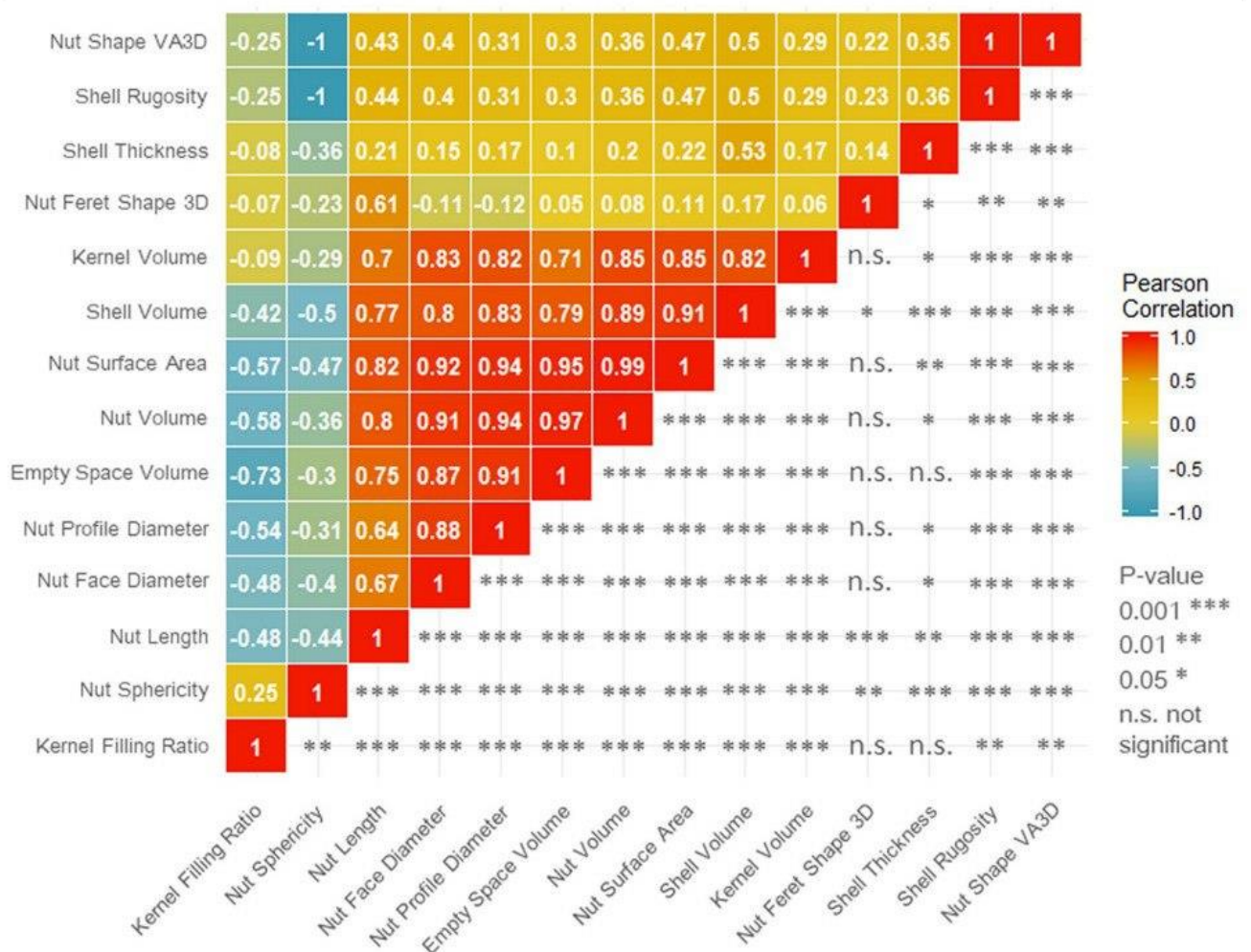


Figure II-3. Matrice de corrélation de Pearson pour les caractères morphologiques du noyer [85].

2).Composition chimique de coquille de noix

Le Tableau II-3 présente la composition chimique de CN, ce qui est important pour comprendre les produits potentiels à valeur ajoutée qui peuvent être produits à partir de la conversion chimique de CN [86].

Tableau II-3. Composition chimique des coques de noix (% matière sèche)

Paramètres		Contenu (%)
Cendres		1.32 ± 0.06
Extraits	Dichlorométhane	2.94 ± 0.41
	Ethanol	2.71 ± 0.08
	Eau chaude	4.56 ± 0.50
Lignine Klason		34.98 ± 0.14
a-Cellulose		30.36 ± 0.68
Hémicelluloses		24.85 ± 0.53

La composition chimique du CN se caractérise par une teneur modérée en extractifs polaires, une faible teneur en minéraux et une lignification élevée. Les cendres ne représentent que 1,3 % de l'échantillon.

La composition chimique moyenne (en % de l'échantillon séché au four) a montré que les CN ont une quantité élevée de lignine, de l'ordre de 35 %, l'holocellulose était de 55,2 %, ce qui représente un peu plus de la moitié des composés chimiques, 30,4 % de α -cellulose et 24,9% d'hémicelluloses. Concernant les produits extractifs (10,2%), la plus grande part appartient aux produits extractifs aqueux 4,6%, suivis du dichlorométhane 2,9% et de l'éthanol 2,7%.

Les extractifs sont des composés organiques non structuraux qui peuvent être éliminés des échantillons sans modifier leur structure. Habituellement, l'extraction des solvants doit être effectuée selon le même ordre séquentiel, généralement par ordre croissant de polarité, afin que les résultats obtenus pour chacun des solvants puissent être comparés. Si l'extraction est effectuée dans un ordre différent, des résultats différents sont attendus [86].

II.7.5 .L'utilisation de coquille de noix

Les noix possèdent plusieurs bienfaits ; mais après en avoir mangé, il ne faut pas jeter leurs coquilles. Il est intéressant en effet de les utiliser dans les jardins. Tout comme les cosses de cacao, les coques de noisettes ou encore les coquilles d'œufs, les coquilles de noix permettent de limiter les mauvaises herbes peu vigoureuses et peuvent également retenir l'humidité. Broyées, les coquilles peuvent être incorporées plus facilement à la terre ou au compost. Elles peuvent être utilisées en remplacement de billes d'argile au fond des pots. Elles ne se gorgeront pas d'eau mais offriront un très bon drainage. Elles peuvent aussi être incorporées à une terre lourde lors de la plantation de végétaux qui demandent un sol drainé. On peut également utiliser les coquilles de noix en guise de paillage [87].

Résine Polyester Insaturée

Introduction

Ce sont actuellement, de loin, les matières plastiques les plus utilisées dans les matériaux composites renforcés. Elles rentrent dans la fabrication de 95% des composites thermodurcis renforcés. Elles sont constituées de trois composants:

- une résine polyester insaturée,
- un monomère insaturé et réactif, qui est en général du styrène et qui copolymérise avec la résine de base,
- un inhibiteur pour assurer la stabilité de la résine pendant son stockage [90].

III.1. Synthèse des résines polyesters insaturées

Les polyesters insaturés constituent une classe de résines d’une très grande importance commerciale. Ils sont, notamment, utilisés pour préparer des laminés à base de tissus de fibre de verre et trouvent des applications importantes dans la fabrication de grandes structures comme les coques de bateau, les composants de voiture et les panneaux de couverture [88]. La synthèse des résines polyester insaturées se fait par l’un des procédés décrits ci-dessous.

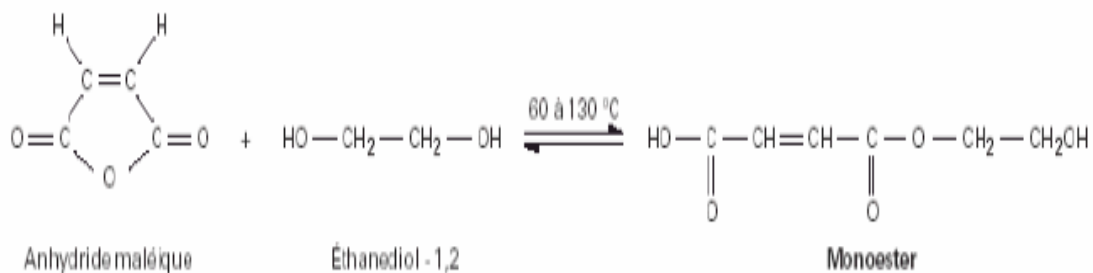
III.1.1. Synthèse des polyesters insaturés à partir de diols

Les résines polyesters sont issues de la polycondensation, à température élevée, d’acides ou d’anhydrides saturés ou insaturés (comme l’anhydride maléique) avec des diols (tels que l’éthanediol-1,2), comme c’est illustré par la figure III-1 [91].

III.1.2. Synthèse des polyesters insaturés à partir d’un époxyde

La réaction de polyaddition se produit, dans ce cas, entre des monoépoxydes (par exemple oxyde d’éthylène ou de propylène) et des anhydrides saturés ou insaturés, comme il est représenté par la figure III-2. Les avantages d’un tel procédé sont une vitesse de réaction plus importante, l’absence de formation d’eau, un contrôle plus précis des masses molaires moyennes. Ses principaux inconvénients sont une odeur et une coloration généralement plus marquées que pour les autres procédés [90].

• Première étape : estérification :



• Seconde étape : polycondensation :

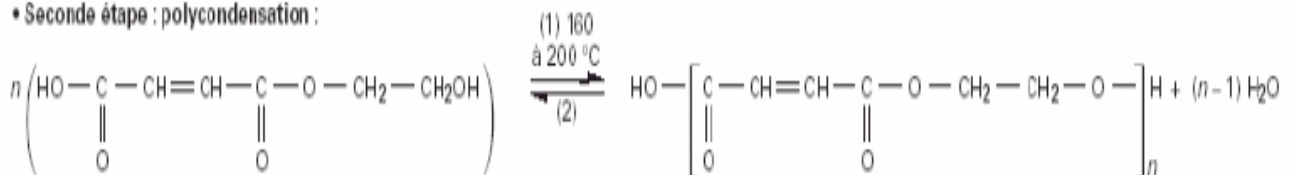


Figure III-1. Synthèse des résines polyesters insaturées à partir de diols [90]

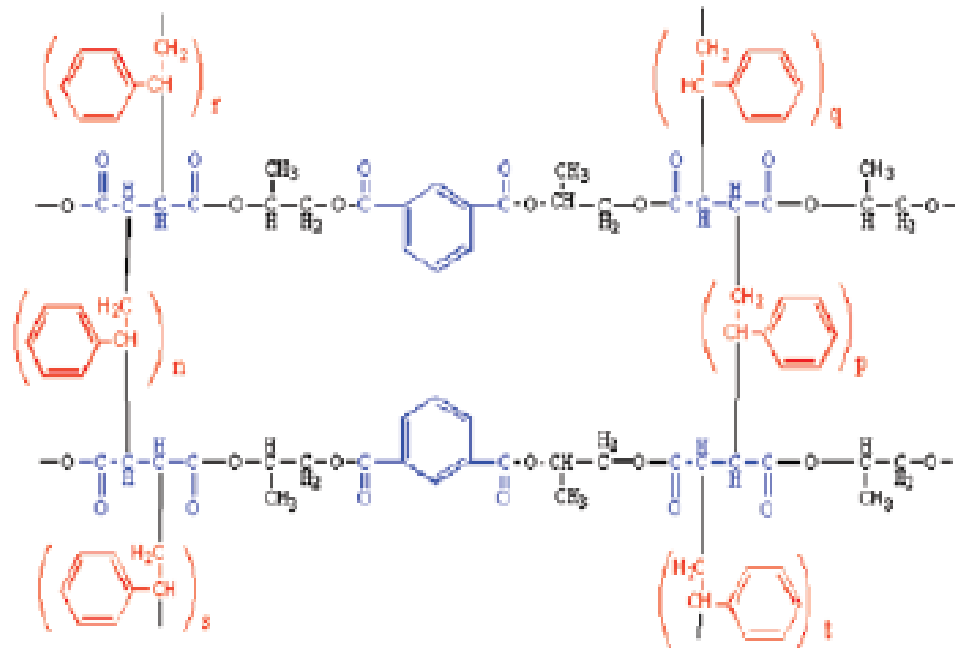


Figure III-3. Structure du réseau tridimensionnel d'un polyester insaturée [90]

La réaction de copolymérisation est déclenchée par un système catalytique, dont le choix, fonction du procédé utilisé, est l'une des bases de la technicité de ces produits. Le système catalytique est généralement constitué de trois éléments (initiateurs, inhibiteurs et accélérateurs) qui vont permettre d'ajuster le temps de gélification et de polymérisation en fonction de la taille de la pièce à mouler, à la température de moulage souhaitée [90].

III.2.1. Initiateurs de copolymérisation

Les catalyseurs ont pour rôle d'amener la macromolécule de polyester à niveau énergétique tel que la réaction de copolymérisation devient possible dans les conditions de transformation choisies. Ces initiateurs sont des peroxydes organiques de formule générale R-O-O-R. Le catalyseur est utilisé en faible proportion dans la résine (0,5 à 2%) [92].

III.2.2. Accélérateurs de copolymérisation

A température ambiante, la vitesse de décomposition des catalyseurs est faible, quelle que soit la réactivité de la résine polyester insaturée utilisée. Lors de la mise en œuvre à froid aux environs de 20°C, il est donc nécessaire d'accélérer la décomposition chimique du peroxyde par voie chimique. Les accélérateurs chimiques seront différents selon que l'on considère les hydroperoxydes (ROOH) ou les peroxydes (ROOR) [92].

L'accélérateur est utilisé en fonction de sa compatibilité avec l'initiateur et est utilisé en très faible proportion dans la résine (0,05 à 0,5%). Les plus courants sont :

- Accélérateurs d'hydroperoxydes: naphthénate ou octoate de cobalt,
- Accélérateurs de peroxydes: les amines tertiaires aromatiques (diméthylaniline).

III.2.3. Inhibiteurs

L'inhibiteur est un composé dont le but est de ralentir la polymérisation de la matrice polymère en agissant sur la vitesse de la réaction. Il a une fonction contraire à celle du catalyseur et est ajouté en faible proportion (entre 0,01 et 0,1%). Il retarde et stabilise le mécanisme de polymérisation. Lors de la fabrication des composites, l'inhibiteur est ajouté à la résine juste avant le catalyseur.

Le phénomène d'inhibition ou de retardement se manifeste par une réaction radicalaire durant l'étape de la propagation des chaînes de polymère. Le radical stabilisé réamorce une nouvelle macromolécule et la réaction de propagation est ralentie. Au niveau de la fabrication des composites, l'inhibiteur permet de contrôler la réticulation et d'améliorer l'imprégnation du renfort. Il peut également être ajouté à différents produits chimiques pour palier certaines réactions indésirables, induites par des températures élevées, la présence d'oxygène ou des rayons ultraviolets [93].

III.3. Types de catalyse des résines polyesters insaturées

III.3.1. Catalyse classique

Les ingrédients catalytiques sont employés à très faible dose, étant donné le caractère radicalaire de la réaction de copolymérisation. On utilise, en général, soit des peroxydes tous seuls, lorsqu'on fait intervenir une température relativement élevée, soit des peroxydes initiés par des savons métalliques ou les amines du type diméthylaniline préalablement introduits dans la résine avant l'adjonction du catalyseur. Ces accélérateurs décomposent les peroxydes à des températures faibles en donnant des radicaux libres responsables de l'ouverture des doubles liaisons. La résine liquide va subir alors une transformation irréversible conduisant à des substances solides infusibles et insolubles [89].

III.3.2. Résines pré-accélérées et promotorisées

Dans la plupart des cas, l'utilisateur ajoute les ingrédients, un dernier moment, juste avant la transformation. Il faut d'abord réaliser une dispersion et ensuite un mélange parfait entre la résine et l'accélérateur. On additionne le catalyseur en dernier et on s'applique également à le mixer de la meilleure façon possible. Pour éviter des dosages délicats et surtout les accidents provoqués par le mélange direct d'accélérateur et de catalyseur, les fabricants de résine livrent des polyesters pré-accélérés ou encore mieux promotorisés. Dans ce dernier cas, le polymère a un système synergique de co-accélérateurs qui est le sel de cobalt et d'amine. Au cours de la polymérisation à température ambiante, l'amplitude du gel-pic est fortement réduite, l'exothermie est élevée et la pièce ne nécessite pas une cuisson ultérieure pour atteindre ses propriétés optimales [89].

III.4. Agents de réticulation des résines polyesters

Les résines polyesters insaturés sont en solution dans un monomère qui agit au moment de la copolymérisation comme **agent de réticulation**. La **figure III-4** représente les différents monomères pouvant être utilisés comme solvants pour le polyester insaturé. Par ailleurs le **tableau III-1** associe à chaque monomère la propriété ou la performance induite dans la résine.

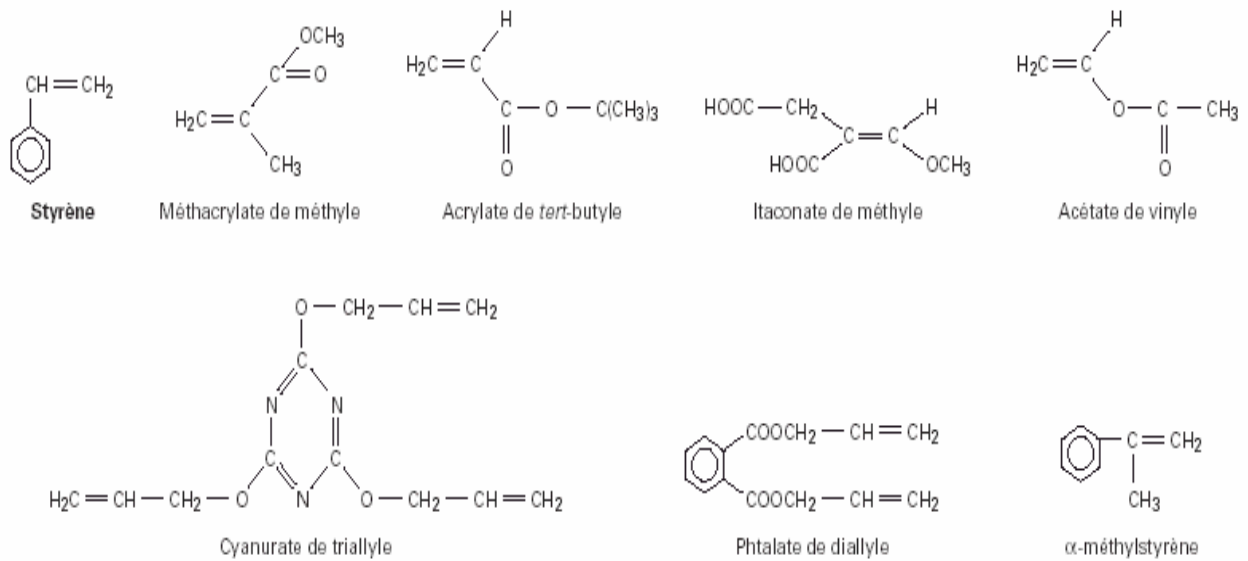


Figure III-4. Structures chimiques des différents monomères copolymérisables [90]

Tableau III-1. Rapport monomère de copolymérisation/propriété de la résine polyester [90]

Monomère	Particularité
Styrène	<ul style="list-style-type: none"> - Le plus utilisé, point éclair*de 310°C, - Bas prix et performances moyennes.
Méthacrylate de méthyl	<ul style="list-style-type: none"> - Améliore la transparence du stratifié et la résistance au vieillissement.
Acétate de vinyl	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisé dans la stratification sur polystyrène expansé, car le styrène monomère dissout le polystyrène expansé.
Phtalate de diallyle	<ul style="list-style-type: none"> - Faible volatilité. - Tenue thermique. - Utilisé dans les pré-imprégnés et la pultrusion.
Vinyltoluène	<ul style="list-style-type: none"> - Diminution du retrait
Chlorostyrène	<ul style="list-style-type: none"> - Résistance au feu
Cyanurate de triallyle	<ul style="list-style-type: none"> - Très haute résistance à la température (240°C)

III.5. Mécanisme de réticulation

La passe du mélange précédent de la phase liquide à la phase thermodurcie peut être divisée en plusieurs étapes :

- l'initiation de la réaction: sous l'effet de l'accélérateur, le catalyseur se décompose en radicaux libres de la forme R-O^{*},
- l'addition du radical libre R-O^{*} au monomère et formation d'un monomère activé,
- l'addition du monomère initial au monomère activé et formation d'un complexe activé suivie de la propagation de la réaction.

Le temps de cuisson de la résine dépendra de la vitesse de décomposition du catalyseur qui peut être augmentée par un apport thermique approprié. Il existe une très grande variété de combinaisons catalyseurs-accélérateurs pour le durcissement des résines polyesters insaturés.

Dans le cas où un durcissement à température ambiante est souhaité, le catalyseur le plus utilisé est le peroxyde de méthyléthylcétone (PMEC). Avec ce catalyseur, on peut utiliser comme accélérateur le naphthénate de cobalt. Selon le temps de durcissement désiré, le taux de PEMC peut varier entre 0.5 % et 2 % et le taux de naphthénate de cobalt peut aller jusqu'à 0.5% [94].

III.6. Procédés de copolymérisation des polyesters insaturés

III.6.1. Copolymérisation à froid

Une résine polyester insaturée contenant aussi un monomère insaturé, tel que le styrène, est réticulée à température ambiante par addition d'un initiateur de type peroxyde organique et d'un accélérateur. La cinétique de durcissement dépend de la réactivité de la résine, de la forme de l'objet fabriqué (épaisseur, etc.), de la température de moulage, de la nature et du dosage du système catalytique. Le durcissement à froid de la résine polyester suit l'allure donnée par la **figure III-5** ci-dessous [95].

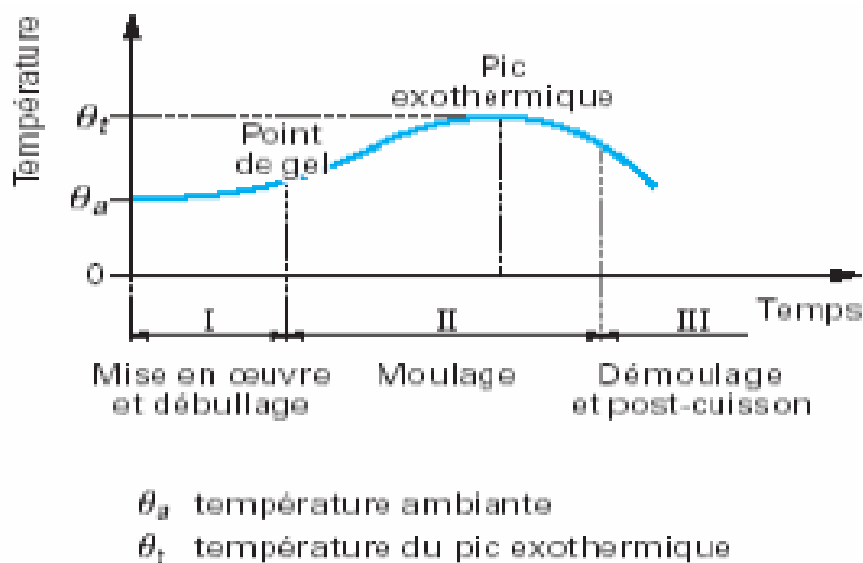


Figure III-5. Copolymérisation à froid des résines polyesters insaturées [95].

Excepté le cas des résines promotorisées, les pièces durcies par un système de catalyse à froid n'atteignent pas complètement le maximum de leurs propriétés au stade des différents procédés de moulage à basse température. Il est souvent nécessaire qu'elles subissent une recuisson supplémentaire soit en four soit en étuve. Dans certains cas et surtout dans celui de la fabrication de très grandes pièces, le durcissement maximum se fait très lentement dans le temps à température ambiante [89].

III.6.2. Copolymérisation à chaud

Comparativement au durcissement à froid, le point de gel et le pic exothermique sont généralement atteints plus rapidement pendant le durcissement à chaud et le pic est également plus élevé, d'où la possibilité d'avoir des cadences plus rapides par le procédé à chaud, comme c'est illustré par la **figure III-6** [96].

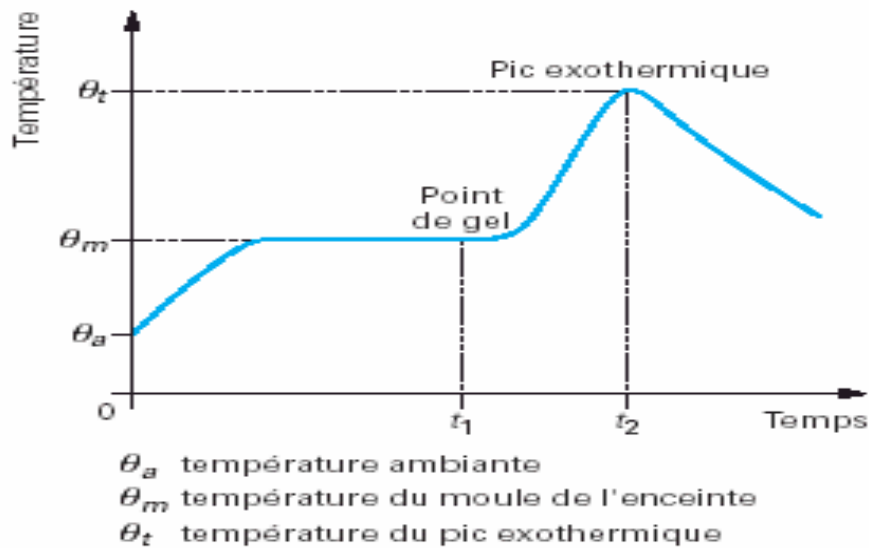


Figure III-6. Durcissement à chaud des résines polyester insaturées [90]

La réaction de durcissement à chaud dépend des mêmes paramètres qu'à froid : la réactivité de la résine, la nature et le dosage de l'initiateur, la forme de l'objet fabriqué, en particulier l'épaisseur, et, bien entendu, elle dépend de la température du moule [92].

III.7. Principaux types de résines polyester insaturées

III.7.1. Résines orthophtaliques

Elles sont préparées par un mélange d'anhydride phtalique et d'anhydride maléique. Ce sont des résines standard dont la résistance à la corrosion est moyenne, sauf aux agents alcalins qui provoquent leur hydrolyse. Ce sont les résines polyester les moins chères [97].

III.7.2. Résines isophtaliques

On modifie la nature des diacides saturés en remplaçant l'anhydride phtalique par l'acide isophtalique. Le produit a de meilleures propriétés mécaniques et une meilleure tenue à l'hydrolyse. Son coût est plus élevé [98].

III.7.3. Résines au méthylméthacrylate

Dans ces résines, une partie du styrène est remplacée par du méthylméthacrylate. Ces résines sont formulées pour être résistantes aux conditions climatiques et absorber les rayons ultraviolets sans jaunissement. Par conséquent, elles sont utilisées comme gel-coat et dans les applications externes. Notons que plus le taux de méthylméthacrylate augmente, plus la couleur du stratifié tend vers la transparence [90].

III.7.4. Résines téréphtaliques

Elles présentent, par rapport aux résines isophtaliques, les avantages suivants:

- une tenue chimique supérieure à température élevée,
- un meilleur comportement à l'égard des produits pétroliers [98].

III.7.5. Résines au comportement au feu amélioré

- **Résines de type ATCP** (anhydride tétrachlorophtalique)

Ce sont des résines colorées, présentant un mauvais comportement aux ultraviolets (jaunissement important des stratifiés) [90].

- **Résines de type diol chloré ou bromé**

Elles présentent à la fois d'excellentes caractéristiques de comportement au feu et de bonnes propriétés de résistance aux agents chimiques [90].

III.7.6. Résines bas retrait ou low profile

Les résines polyesters insaturées sont connues pour avoir un taux de retrait élevé après durcissement. Ce haut taux de retrait est considéré comme un inconvénient pour la fabrication de certaines pièces composites, notamment dans l'industrie automobile. Afin de réduire celui-ci, on leur rajoute des polymères thermoplastiques qui sont partiellement solubles dans le styrène comme le polystyrène ou le polyméthacrylate de méthyle [90].

III.7.7. Résines assouplissantes

Afin d'obtenir des résines plus flexibles que peuvent le permettre les résines orthophtaliques du cas précédent, on remplace l'anhydride orthophtalique par des acides adipiques. D'autre part, on remplace le polypropylène glycol par du dipropylène glycol, ce qui apporte plus de flexibilité. Ces résines sont rarement utilisées seules, mais en mélange avec d'autres afin d'en améliorer la souplesse et la résistance aux chocs. Les résines flexibles sont souvent utilisées dans le domaine de la décoration comme la reproduction des sculptures de bois [90].

III.8. Principales caractéristiques des matrices polyesters

I.8.1. Propriétés physiques

Les polyesters insaturés non chargés sont transparents. Leur masse volumique est comprise entre 1,1 et 1,4 g/cm³ [99].

III.8.2. Propriétés mécaniques

Les polyesters insaturés sont rarement utilisés seuls mais presque toujours associés à des charges comme le carbonate de calcium, la silice, le mica..., ou à des fibres. Les propriétés mécaniques observées dépendent de la nature et du taux de l'agent de renforcement [99].

III.8.3. Propriétés chimiques

Les polyesters insaturés résistent bien aux acides non oxydants, aux solvants tels que les alcools et les hydrocarbures aliphatiques. Ils sont attaqués par les solvants chlorés, les cétones, les esters, les basses et les acides oxydants [99].

III.8.4. Propriétés électriques

Les polyesters insaturés présentent d'excellentes propriétés d'isolants électriques [99].

III.8.5. Propriétés thermiques

Les polyesters insaturés sont inflammables mais peuvent être rendus auto-extinguibles par l'addition de charges. Ils présentent une bonne tenue à la température jusqu'à 130°C [99].

Chapitre II:
Matériaux
Et
Technique
Expérimentale

IV.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux qui ont été utilisés pour la réalisation des composites à base d'une matrice thermodurcissable, la résine polyester insaturée (UPR), renforcée par la poudre de coquille de noix (PCN) à des taux variables et un diamètre de 125 μ m. On a décrit, également dans ce chapitre, les techniques d'élaboration des composites et les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des propriétés des matériaux préparés.

IV.2. Schéma descriptif des étapes de préparation des composites

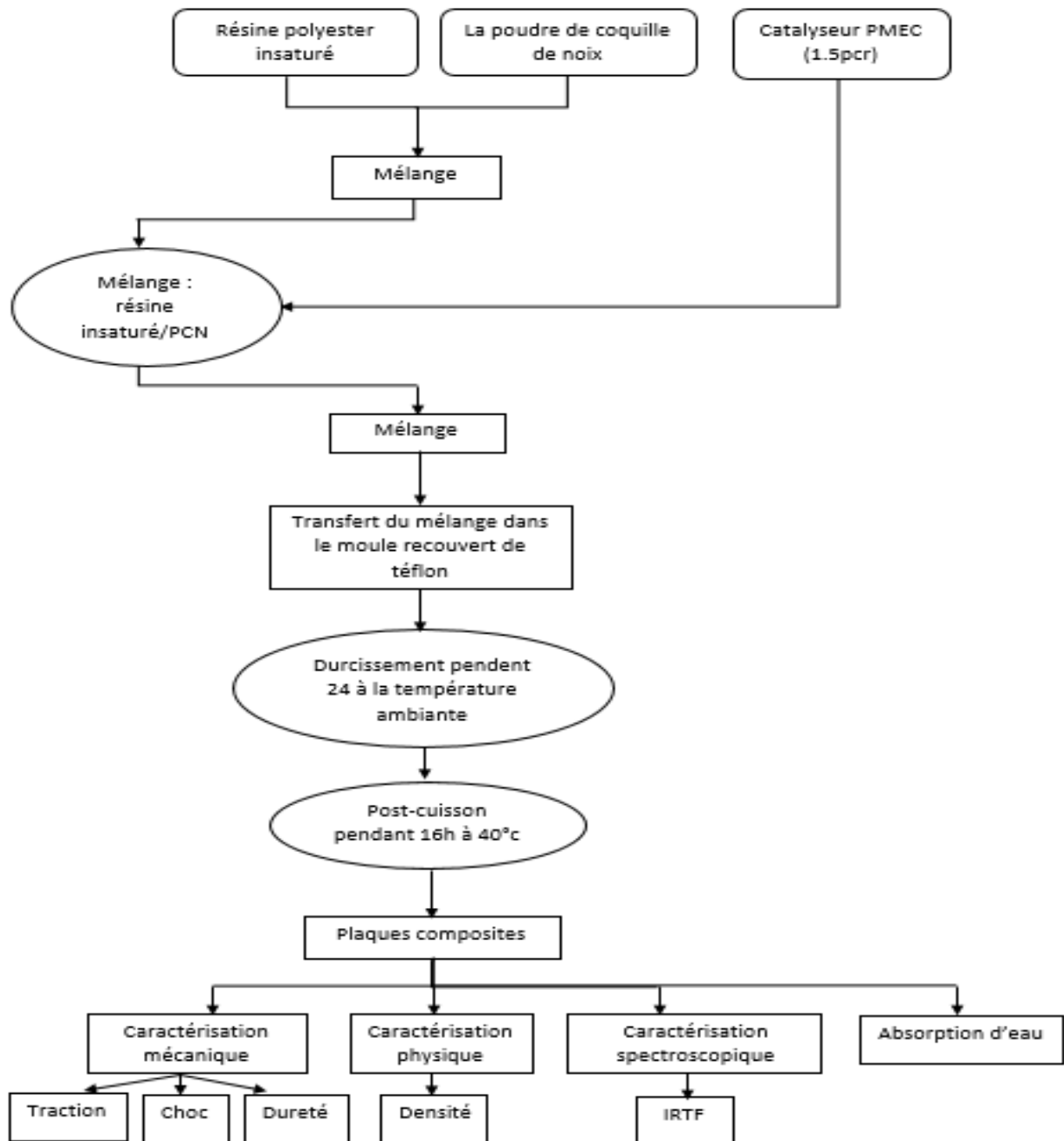


Figure IV-1. Préparation des composites à matrice polyester renforcée par la poudre de coquille de noix (PCN) "orientation aléatoire.

IV.2.1. Résine polyester insaturée

La résine polyester insaturée utilisée dans cette étude est une résine isophtalique. C'est un produit fabriqué par la firme Exxon Mobil Chemical, et vendue industriellement sous forme de mélange peu visqueux (environ 373 mPa.S à 25°C). Les formulations courantes contiennent entre 30 et 50% massique de monomère insaturé (le styrène), très liquide et volatile, qui va définir la viscosité finale de la résine. Le **tableau IV-1** regroupe l'ensemble des propriétés de la résine polyester insaturée.

Tableau IV-1. Caractéristiques générales de cette résine polyester insaturée [62]

Propriétés	Unité	Valeur	Méthode
La densité	g/ml	0.908	/
Viscosité à 25 °C Brookfield (SP2/20)	mPa.S	373	ASTM D 2196
Couleur	Gardner	0,1	ISO 4630
teneur en styrène	%	39,5	
Valeur acide	mg KOH/g	15,8	ISO 2114
Temps de gel à 25 °C (0.25 % Co-6% +1.5 % PMEC-50)	min, sec	9' 54''	DIN 16945
Relativité à 25 °C (0.25 % Co-6% +1)	T max °C T gel - T max	182,1 11' 12''	DIN 16945

IV.2.2. Système catalytique Catalyseur/accélérateur

Un initiateur de réaction de copolymérisation est utilisé pour toutes les formulations. Il s'agit du peroxyde de méthyléthylcétone (PMEC). La quantité d'initiateur introduite dépend de la température de travail et varie, conformément aux indications des fiches techniques des fournisseurs, de 1 à 1,5 %. La concentration de PMECC qui a été incorporée pour le durcissement de nos plaques est de 1,5 pcr. L'accélérateur utilisé pour promouvoir la réaction de durcissement de la résine est l'octoate de cobalt qui a été préalablement incorporé avec une concentration de 0,25% Vol.

IV.2.3. Charge utilisée et son prétraitement

La poudre de coquille de noix (PCN) est la charge utilisée dans la préparation des composites, elle a été récupérée par le broyage de coquille de noix séché.

1. Le broyage :

Le broyage a été effectué à l'aide d'un mortier et moulin à café.



Figure IV-2. Les étapes de la préparation de poudre de coquille de noix

2. Le tamisage et séchage

La poudre broyée ainsi obtenue et passée à travers un tamis de diamètre des pores égale à $125\ \mu\text{m}$, dans notre travail le diamètre moyen de la poudre de coquille de noix est $125\ \mu\text{m}$.

La poudre de coquille de noix a été séché dans un étuve pendant 24h à 40°C .

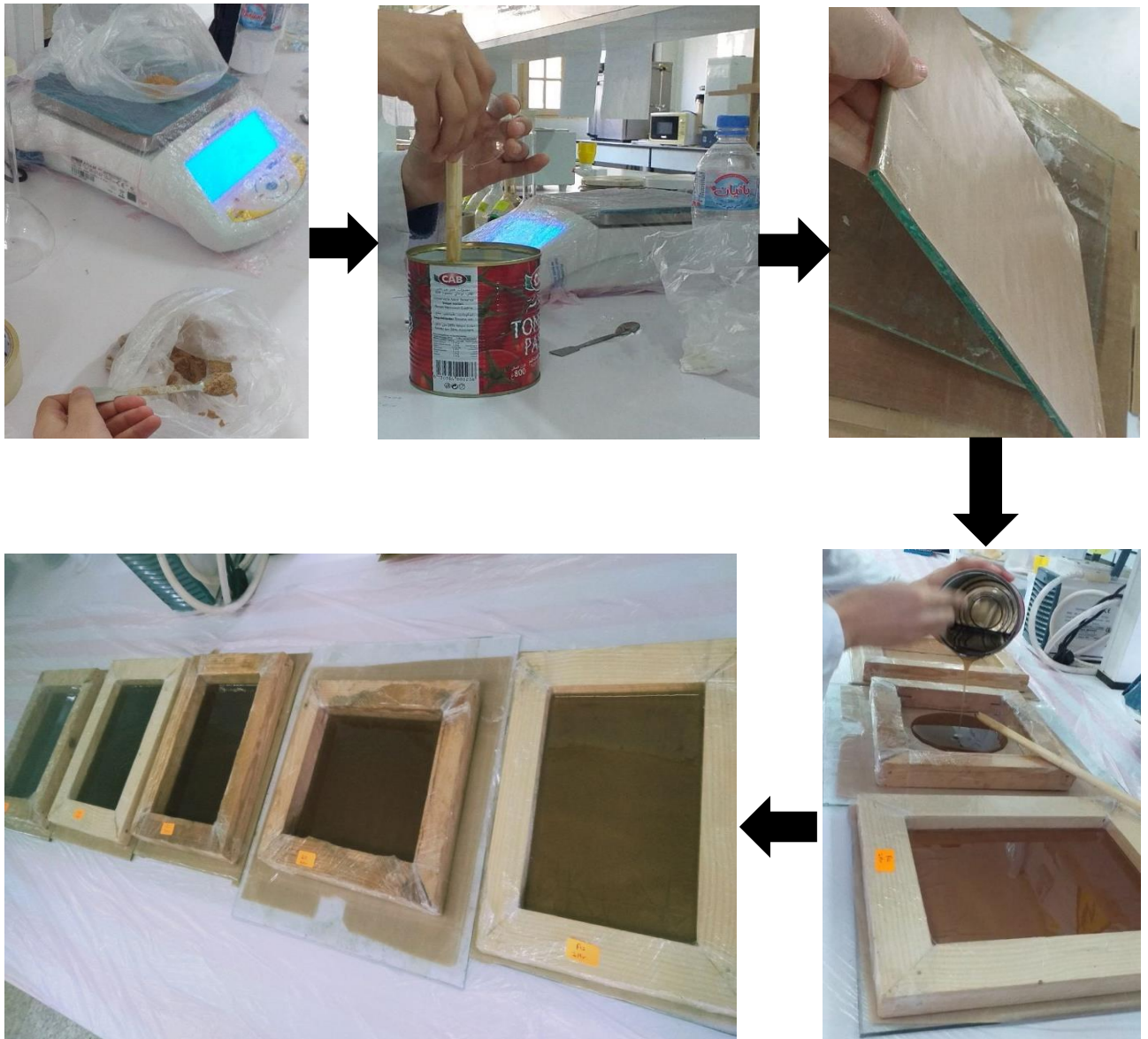


Figure IV-3. L'opération de tamisage avec une tamiseuse (AS200 basic)

IV.3. Elaboration des composites

La quantité de résine polyester accélérée est soigneusement pesée de façon à préparer des plaques de composites ayant une épaisseur moyenne de 5 mm, et ce en utilisant des moules en bois.

La résine polyester accélérée est mélangée aléatoirement et doucement, dans un récipient métallique. La charge est, ensuite, ajoutée avec les taux suivants 1, 2, 3, 4 et 5 pcr. Une concentration de 1,5 pcr de P MEC est ajoutée, en dernier, pour assurer la réticulation de matrice du composite. La formulation, ainsi préparée, est versée sur une feuille de téflon sur laquelle est déposé le moule. Des plaques de composites ont été faites en utilisant un moule en bois de (250 x 200) mm². La bonne répartition de la formulation liquide sur toute la surface du moule est assurée par l'emploi d'un ébulleur qui permet à la fois de dégager les inclusions de bulles d'air pouvant être induites par suite à l'opération de mélangeage, et d'améliorer l'état de surface de la plaque, comme c'est montré dans la **figure IV.4**. La plaque, ainsi élaborée, est laissée durcir pendant 24 h à la température ambiante, suivi d'un séjour de 16 heures à 40°C dans l'étuve pour une post-cuisson.



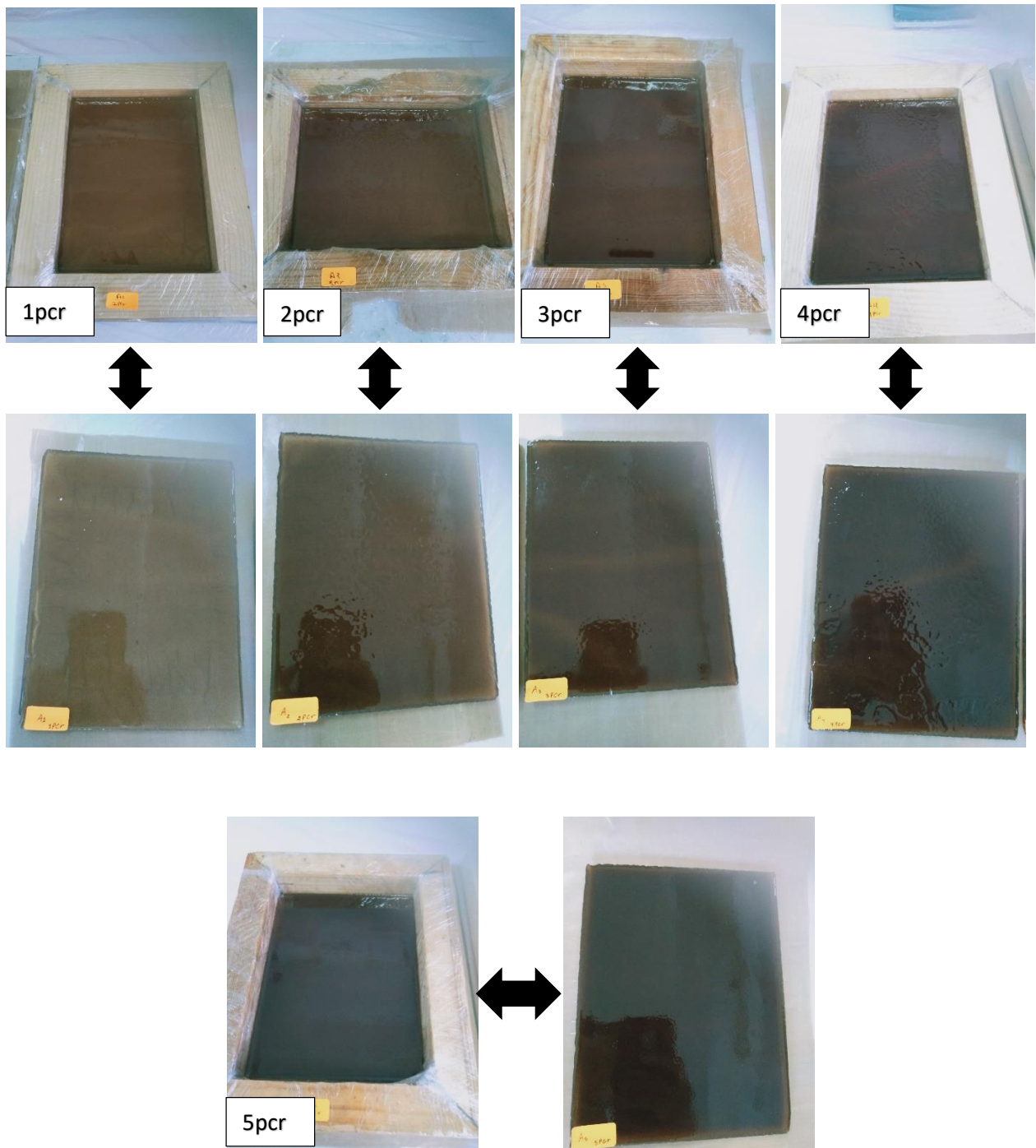


Figure IV-4. Préparation des composites par le procédé de moulage au contact.

IV.4. Préparation des échantillons

Les plaques de résine et de composites obtenues sont homogènes et présentent un bon état de surface. A partir de ces plaques, les éprouvettes destinées aux essais mécaniques sont usinées en forme rectangulaires aux cotes désirées à l'aide d'une coupeuse diamantée. Afin de limiter les échauffements liés à l'usinage, des vitesses d'avance et des profondeurs de passe modérées sont adoptées. Ce protocole permet d'obtenir des éprouvettes présentant un très bon aspect de surface, paramètre déterminant pour réaliser des essais mécaniques corrects.

IV.5. Essais expérimentaux effectués

IV.5.1. Analyse structurale par la spectroscopie IRTF

L'étude structurale par spectrophotométrie infrarouge a pour but de mettre en évidence l'existence d'interactions entre la matrice et les fibres incorporées. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour les échantillons fibres de coquille de noix a été réalisée sous forme de pastilles préparées selon les compositions suivantes : 4% de fibres de coquille de noix et 96% de bromure de potassium (KBr) (nombre de scan: 10) , Les spectres IRTF de la résine polyester et des composites ont été obtenus sur des films très fins (nombre de scan: 5). Les spectres infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre du type Perkin Elmer sur un domaine de nombre d'ondes s'étalant de 4000 à 500 cm^{-1} , en utilisant une résolution égale à 4 cm^{-1} .

IV.5.2. Essais mécaniques

IV.5.2.1. Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes rectangulaires ayant les dimensions (125X25X4) mm^3 sur une machine du type Dynamomètre WD-T-20KN. Les éprouvettes ont été testées à une vitesse de déplacement de 2 mm/min pour évaluer les caractéristiques en traction, notamment, la contrainte à la rupture σ_r et la déformation à la rupture ϵ_r .

La contrainte à la rupture exprime la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, elle est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma_r = F/S \quad (\text{N/m}^2) \quad (\text{eq.IV-1})$$

F: Charge de traction supportée par l'éprouvette (N),

S: Section initiale (m^2).

La déformation à la rupture est indiqué en pourcentage sous la forme suivante:

$$\epsilon_r = \Delta L/L_0 \quad (\%) \quad (\text{eq.IV-2})$$

ϵ_r : Déformation à la rupture,

$\Delta L = L - L_0$: Allongement,

L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette,

L : Longueur finale de l'éprouvette.

IV.5.2.2. Essai de choc Izod

L'essai de résistance au choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse de percussion avec une énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de déduire dans des conditions expérimentales données, la fragilité ou la ductilité du matériau.

Les essais ont été réalisés sur un appareil du type Resil Impactor, consistant en un pendule portant à son extrémité libre un marteau, un support pour éprouvette et un dispositif de lecture de l'énergie de rupture, sur des éprouvettes non entaillées, ayant les dimensions (65/15/4) mm³, selon la norme ISO180. Le choc est donné au centre de l'éprouvette au moyen d'un marteau de 7,5 Kg. L'énergie de fracture ou résilience a_n est calculée, pour les barreaux lisses selon l'équation suivante:

$$a_n = \frac{A_n}{el} \quad (\text{eq.IV-3})$$

A_n est l'énergie cinétique en joule absorbée par l'éprouvette au moment de l'impact alors que l , e sont, respectivement, la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette.

IV.5.2.3. Essai de dureté

La dureté est la mesure de la résistance d'un matériau à la pénétration d'un corps dur. Une technique très simple et efficace. À l'aide d'un duromètre SHORE l'essai de dureté a été effectué. De plus, la valeur de dureté SHORE a été convertie en échelle de dureté Rockwell conformément à la norme ASTM D2240-15e1. La valeur moyenne de trois lectures a été enregistrée à l'aide d'un duromètre SHORE, le test a été effectué pour chaque pourcentage de fibres.

IV.5.3. Mesure de la densité des composites

Les mesures de densité ont été effectuées sur un appareil balance du type Ohaus selon la norme ISO 1183, méthode A, conçue pour les matériaux possédant une densité supérieure à 1. Le protocole expérimental suivi pour la réalisation de l'essai consiste aux étapes suivantes :

- 1- Préparer le pycnomètre
- 2- Tarer la balance
- 3- Prendre un échantillon dont le poids varie de 1 à 5g
- 4- Mettre l'échantillon sur la corbeille, et enregistrer la masse W_a
- 5- Tarer la balance à nouveau puis immerger l'échantillon dans le liquide d'immersion
- 6- Enregistrer la masse volumique selon la formule suivante :

$$d = \frac{W_a \times \rho(\text{fl})}{W_a - W_{fl}} + 0.0012 \text{g/cm}^3 \quad (\text{eq.IV-4})$$

d : masse volumique de l'échantillon exprimée en g/cm³

$\rho(\text{fl})$: masse volumique du liquide d'immersion exprimée en g/cm³

W_a : poids de l'échantillon dans l'air, exprimé en g

W_{fl} : valeur absolue de la poussée hydrostatique, exprimé en g

0,0012 g/cm³ = masse volumique de l'air dans les con

IV.5.4. Test d'absorption d'eau

Des tests d'absorption d'eau ont été réalisés conformément à la norme ASTM D 5229 [1]. Avant le test, le poids de chaque échantillon a été mesuré. Trois échantillons de chaque composite formulé ont été immergés dans de l'eau distillée à température ambiante. Les spécimens ont été retirés de l'eau chaque 24h et sont essuyés avec un papier absorbant avant de mesurer leur poids. Après les mesures du poids, les spécimens ont été nouveau immergés dans l'eau. Le test d'absorption d'eau a été poursuivi pendant plusieurs jours jusqu'à ce qu'un poids constant des échantillons soit atteint. Le pourcentage d'absorption d'eau [WA (%)] est calculé en utilisant le calcul formule suivante :

$$\frac{\text{poids du composite absorbé par l'eau} - \text{poids du composite sec}}{\text{poids du composite sec}} \times 100 = W\%$$

(eq.IV-5)

Chapitre III:

Résultats

Et

Discussion

V.1. Caractérisation de coquille de noix (PCN) et de la résine polyester par IRTF

Le spectre IRTF de la résine polyester insaturé, représenté par la **figure V-1**, montre un large massif caractéristique des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles entre 3600 et 3200 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation des CH aromatiques sont observées entre 3090 et 3000 cm^{-1} , alors que celles des CH aliphatiques sont détectées entre 2990 et 2850 cm^{-1} , approximativement. D'autre part, une forte bande est observée vers 1720 cm^{-1} et est caractéristique du groupement carbonyle du polyester alors que les bandes de vibrations du cycle aromatique sont repérées vers 1600, 1504 et 1470 cm^{-1} . La région comprise entre 1400 et 1000 cm^{-1} est particulièrement complexe car elle est riche en bandes et contient la vibration de déformation de la liaison C-O du polyester.

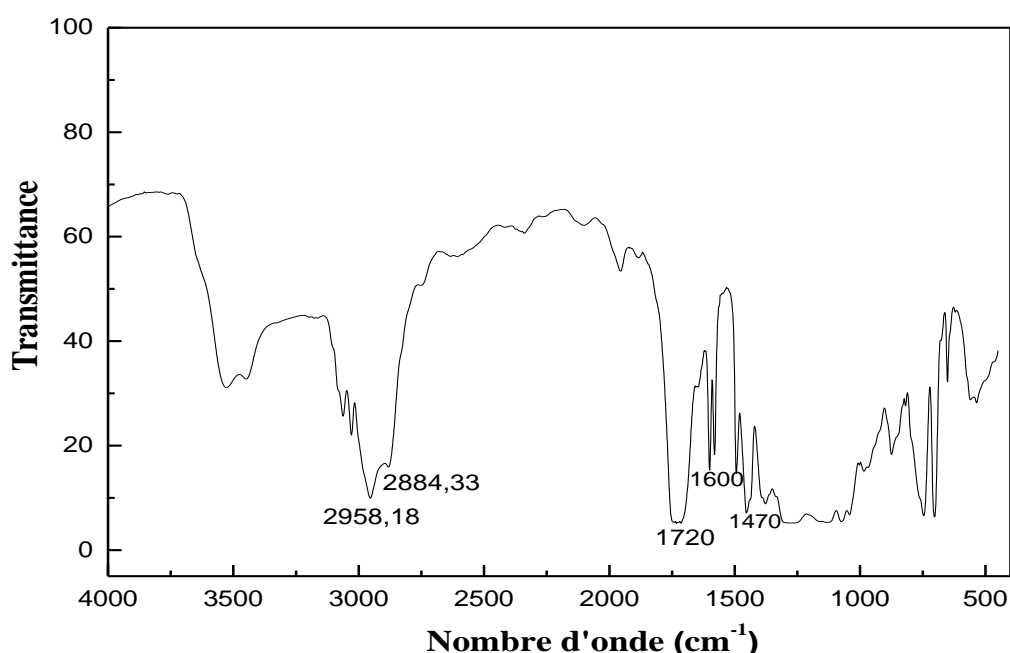


Figure V-1. Spectre IRTF de la résine polyester insaturé.

Le spectre IRTF donné par la **figure V-2** caractérise coquille de noix (PCN). Les spectres IRTF entre 500 et 4000 cm^{-1} contiennent plusieurs pics. Les pics se situent autour de 1034 cm^{-1} , 1238 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} , 2915 cm^{-1} , et 3323 cm^{-1} , confirmant la présence de lignine, d'hémicellulose et de cellulose dans la poudre de coque de noix brute, un large pic à 3323 cm^{-1} indique la liaison du groupe hydroxyle dans les polysaccharides. Un autre pic, observé à 2915 cm^{-1} , est attribué au groupe aliphatique C-H et au C=C de l'ester, avec un pic supplémentaire de C-O détecté à 1238 cm^{-1} , représentant l'ester, l'éther et le phénol. De plus, un pic a été identifié à 1598 cm^{-1} pour le C=C de l'ester à 1034 cm^{-1} le pic suggère la vibration d'étirement du cycle C=C aromatique dans la lignine. La présence du groupe acétyle dans le segment d'hémicellulose est confirmée par l'apparition d'un pic autour de 1735 cm^{-1} dans le spectre IRTF, correspondant aux vibrations des esters de C=O.

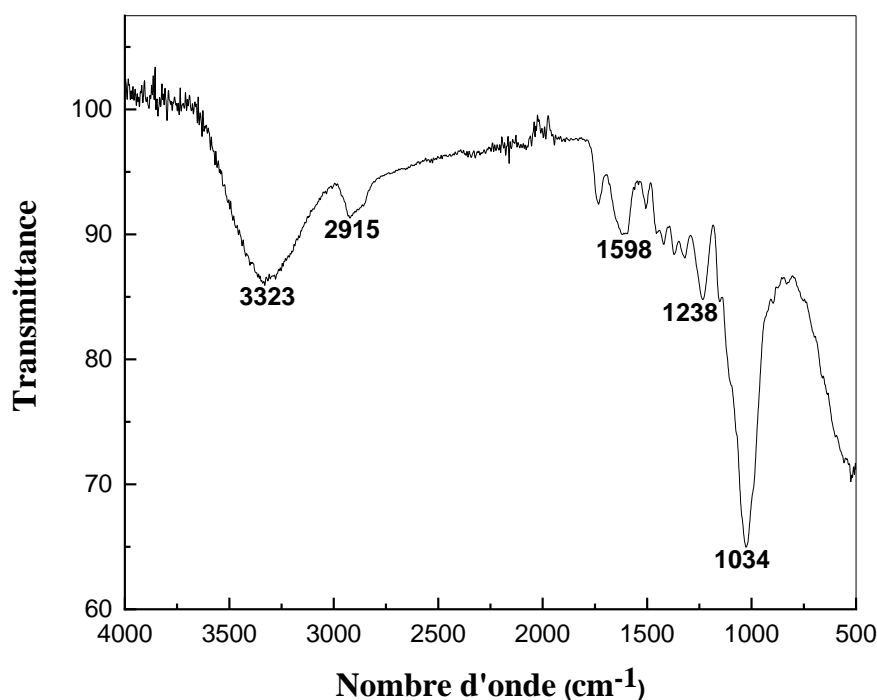


Figure V-2. Spectres IRTF de coquille de noix (PCN)

Les spectres FTIR du composite polyester/PCN sont présentés dans la **figure V-3**. Ces spectres révèlent plusieurs caractéristiques intéressantes. Tout d'abord, un pic étroit à 743 cm^{-1} est observé, probablement attribuable à l'étirement C-H dans le cycle aromatique. De plus, la bande spectrale moyenne à 1720 cm^{-1} indique la présence d'une liaison α,β -insaturée $>\text{C}=\text{O}$ dans la liaison ester, tandis que les pics aux nombres d'onde 2969 , 1720 et 1055 cm^{-1} sont associés respectivement à l'étirement -CH, C=O et C-O. L'examen des spectres IR du composite polyester-PCN révèle que la bande spectrale à 1720 cm^{-1} est due à la vibration d'étirement C = C, présente à la fois dans la charge et la matrice, et transférée au composite. En outre, les pics à 1600 et 701 cm^{-1} pourraient résulter de l'étirement C-C et des vibrations de flexion hors plan C-H dans les dérivés de benzène.

Au cours de cette analyse, il est observé que certains pics dans les composites sont apparus, ont disparu et certains pics ont déplacé leur position en raison des réactions des groupes fonctionnels de la poudre de coque de noix avec la résine de polyester pour former des composites polyester-PCN.

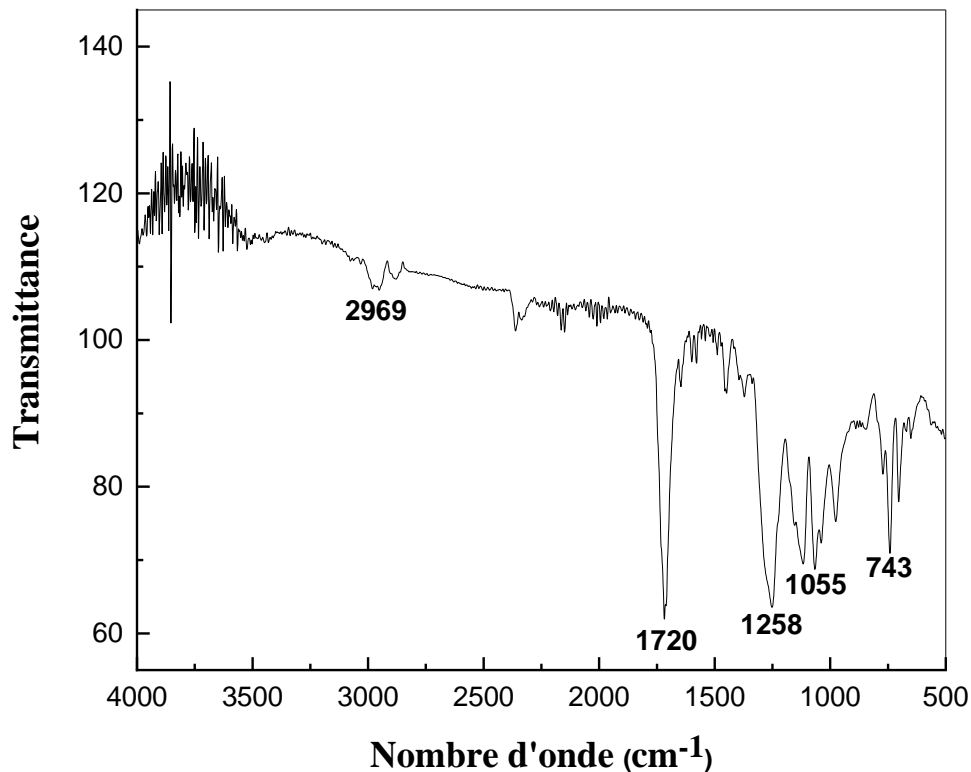


Figure V-3. Spectres IRTF du composite RPE/ coquille de noix (PCN)

V.2. Propriétés mécaniques des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN)

Les propriétés mécaniques en traction et au choc des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) ont été évaluées en fonction du taux de charge.

V.2.1. Résultats de l'essai de traction

Les variations des caractéristiques en traction, notamment, la contrainte et la déformation à la rupture, en fonction du taux de charge ayant une taille 125 μm sont représentées par les **figures V-4** et **V-5**.

D'après la **figure V-4**, donnant les variations de la contrainte à la rupture en fonction du taux de charge, nous avons noté une diminution significative de la contrainte à la rupture pour les composites renforcées avec la poudre de coquille de noix (PCN), cela est dû à une faible surface de contact matrice/charge et de plus faible interactions, assurant ainsi un faible transfert de contraintes entre les deux phases du composites.

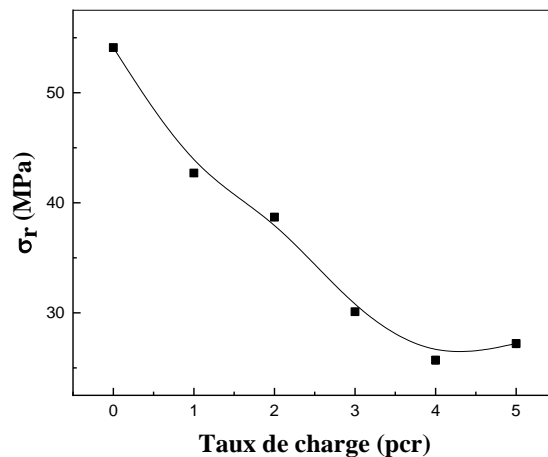


Figure V-4. Variations de la contrainte à la rupture des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) en fonction du taux de charge.

Cependant, lorsque la charge est introduites à des concentrations plus élevées, elles ont tendance à s'agglomérer parce que les interactions charge /charge sont favorisées. En raison du manque de mouillabilité de la charge par la matrice, des défauts apparaissent dans le matériau et sont responsables d'un mauvais transfert de contrainte et de la rupture fragile des composites, comme le montre la **figure V-4**. En effet, nous avons constaté une diminution significative de la déformation à la rupture d'une valeur de 20% pour la résine UPR non chargée, à 13,%, 13% , 9.6% ,8.9% et 8.6% pour les bio-composites renforcés par 1,2,3,4 et 5pcr, respectivement. Ceci met en évidence la faible contribution des interactions entre la résine UPR et la poudre de coquille de noix (PCN) à démunie la résistance mécanique des systèmes UPR/ poudre de coquille de noix (PCN).

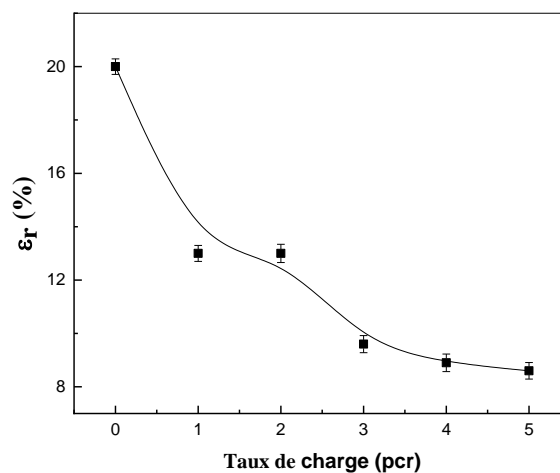


Figure V-5. Variations de la déformation à la rupture des d bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) en fonction du taux de charge.

V.2.2. Résultats de l'essai de la résistance au choc

Les variations de la résistance au choc Izod sans entaille des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) en fonction du taux de charge, sont représentées par la **figures V-6** La courbe montre clairement que la résilience des composites augmente avec le taux de coquille de noix (PCN) jusqu'à 1 pcr, puis diminue.

L'augmentation de la résilience de l'ensemble des bio-composites relativement à la matrice UPR peut être due à la capacité de la résine à diffuser à l'intérieur des certaines particules sphériques et poreuses de la charge, ce qui assure la continuité du matériau et compense les effets à l'interface, résultant du manque d'affinité de la matrice pour la charge. A partir de taux de perlite de 2pcr, l'inverse se produit car les effets des phénomènes à l'interface (formation d'agrégats et manque d'adhésion) dominant à cause de la grande concentration de la charge végétale et de la faible contribution de la résine susceptible de diffuser dans la charge (il ne reste pas suffisamment de résine quand le taux de renfort atteint 5pcr). La proportion de résine diffusant à l'intérieur de coquille de noix (PCN) devient plus faible et les problèmes dus au manque de mouillage des particules par la matrice surgissent, provoquant la diminution de la résistance à l'impact.

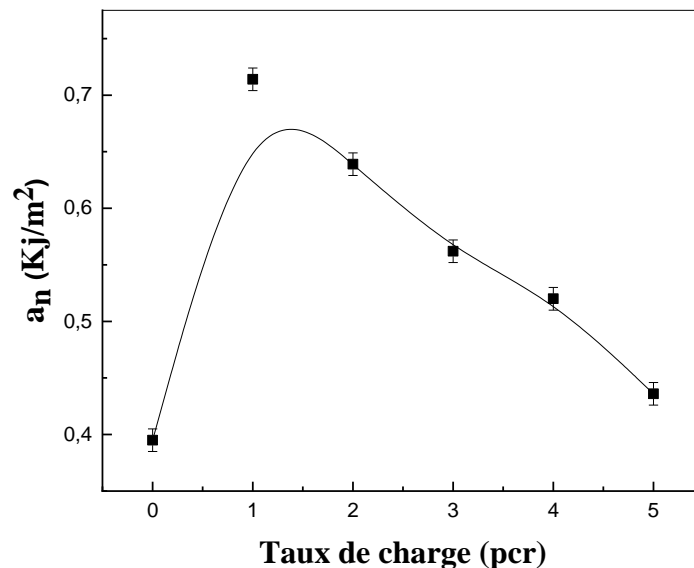


Figure V-6. Variations de la résilience des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) en fonction du taux de charge

V.2.3. Résultats de l'essai de la dureté SHORE

Les variations des caractéristiques de la dureté Shore en fonction du taux de charge ayant une taille $125\ \mu\text{m}$ sont représentées par la **figure V-7**.

D'après la **figure V-7**, donnant les variations de la dureté Shore en fonction du taux de charge, nous avons noté une variation appréciable des valeurs de la dureté Shore pour les composites renforcés avec la poudre de coquille de noix (PCN), cela est dû à une bonne surface de contact matrice/charge et de plus forte interactions.

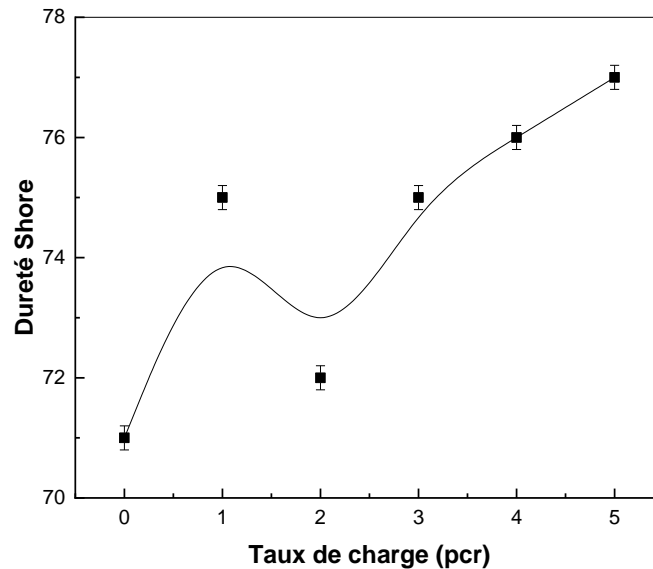


Figure V-7. Variations de la dureté Shore des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) en fonction du taux de charge

V.2.4. Mesure des densités des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN)

Les variations de la densité des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) en fonction du taux de charge sont reportées dans la **figure V-8**. La faible densité de la charge n'a pas induit de variations notables sur la densité de la résine (1,226) et a permis d'élaborer des bio-composites ayant des densités très voisines de celle de la matrice. Ainsi, en augmentant le taux de charge de 2,3,4 et 5 pcr, les densités des bio-composites ont été de 1.225,1.230,1.230 et 1.231, respectivement. Ceci constitue un avantage en faveur du bio-composite UPR/ poudre de coquille de noix (PCN), étant donné que la légèreté est aussi un atout très recherché après la promotion des performances d'un matériau.

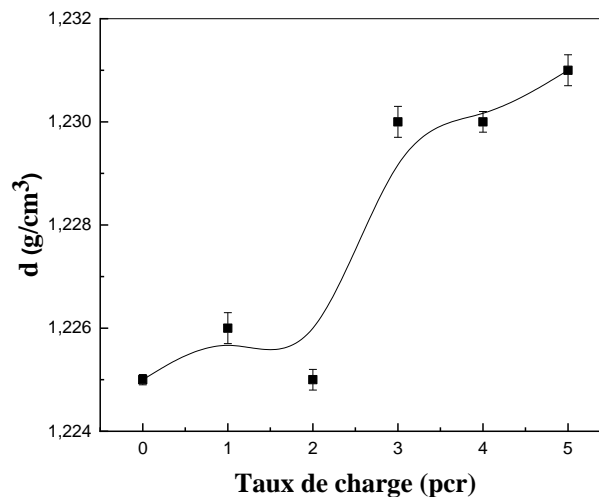


Figure V-8. Variations de la densité des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN) en fonction du taux de charge

V.2.5. Influence du taux de fibre sur l'absorption d'eau des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN)

Les résultats de l'absorption d'eau sont présentés sur la **figure V-9**. On observe que le comportement d'absorption d'eau est similaire pour tous les bio-composites. Les éprouvettes ont absorbé l'eau très rapidement au cours des premières étapes (0 à 50 h), se rapprochant d'un point de saturation le composite continuait à absorber l'eau lentement. Les composites à base de poudre de coquille de noix (PCN) présentent des taux d'absorption d'eau plus élevés en raison de la nature hydrophile de la cellulose. La forte absorption d'eau entraîne des changements dans les propriétés dimensionnelles des échantillons.

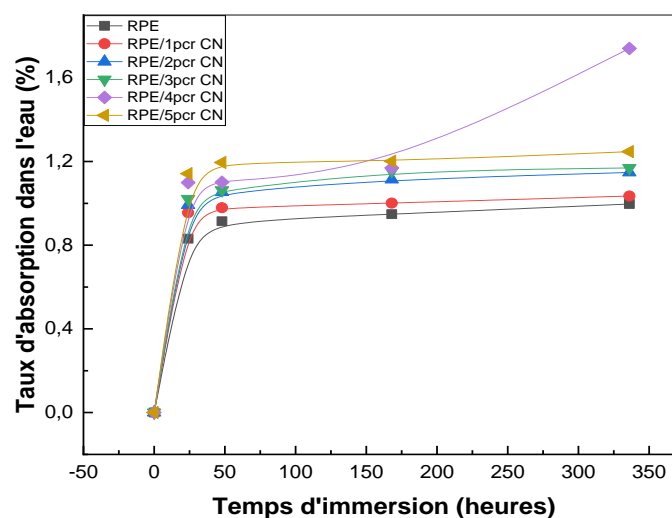


Figure V-9. Influence du taux de fibre sur l'absorption d'eau des bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN).

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux que nous avons présentés dans le cadre de cette mémoire concerne la préparation et la caractérisation de nouveaux matériaux bio-composites à base de charge végétale locale: La poudre de coquille de noix (PCN)

Nous nous sommes principalement intéressés, aux bio-composites à base d'une matrice thermodurcissable, la résine polyester, renforcée par la poudre de coquille de noix (PCN) à des taux variables et une taille de 125 μm .

La caractérisation des bio-composites UPR/Charge PCN en fonction du taux de charge a permis de dégager certaines conclusions.

Par ailleurs, la caractérisation mécanique (traction, choc et dureté) des bio-composites a permis de constater :

- ✓ La diminution de la contrainte et la déformation à la rupture avec l'augmentation du taux de charge PCN.
 - ✓ L'augmentation de la résistance à l'impact jusqu'à un taux de charge de 1pcr, pour les bio-composites UPR/ poudre de coquille de noix (PCN)
 - ✓ Une augmentation appréciable des valeurs de la dureté Shore pour les composites renforcées avec la poudre de coquille de noix (PCN)
- La densité de la charge PCN a induit de variations notables sur la densité de la résine (1,226) et a permis d'élaborer des composites ayant des densités très voisines de celle de la matrice.
- Les composites à base de poudre de coquille de noix (PCN) présentent des taux d'absorption d'eau plus élevés en raison de la nature hydrophile de la cellulose.

PERSPECTIVES

Au terme de cette étude, il nous paraît utile de compléter ce travail par des essais qui permettront de soutenir les interprétations données et d'enrichir le thème par des données supplémentaires. Pour cela, nous proposons de:

- Séchage: éliminer l'humidité
- faire un traitement de la charge végétale coquille de noix (PCN).
- Préparé des composites hybrides

ANNEXES

Tableau 1 Variations de la résilience Izod des échantillons non entaillés des composites en fonction du taux de charge.

Taux de charge (pcr)	0	1	2	3	4	5
a_n (KJ/m ²)	0.395	0.714	0.639	0.562	0.520	0.436

Tableau 2 Variations des caractéristiques en traction des composites UPR/coquille de noix en fonction du taux de charge.

Taux de charge (pcr)	0	1	2	3	4	5
σ_r (MPa)	54.1	42.7	38.7	30.1	25.7	27.2
ϵ_r (%)	20	13	13	9.6	8.9	8.6

Tableau 3 Variations de la densité en fonction du taux de la charge.

Taux de charge (pcr)	0	1	2	3	4	5
d (g/cm ³)	1.225	1.226	1.225	1.230	1.230	1.231

Tableau 4 Variation du taux d'adsorption des composites UPR/PCN en fonction du temps d'immersion

Taux d'adsorption (%)	Temps d'immersion (heures)				
	0	24	48	168	336
UPR	0	0.831	0.914	0.948	0.997
UPR/1pcr PCN	0	0.955	0.979	1.001	1.035
UPR/2pcr PCN	0	0.992	1.054	1.114	1.148
UPR/3pcr PCN	0	1.021	1.063	1.154	1.169
UPR/4pcr PCN	0	1.099	1.101	1.169	1.74
UPR/5pcr PCN	0	1.142	1.195	1.201	1.247

Références bibliographiques:

- [1] **M. Brahmakumar, C. Pavithran et R.M. Pillai**, *Compos. Sci. Technol.*, Vol.65, 563, (2005).
- [2] **G. Canché-Escamilla, J.I. Cauch-Cupul, E. Mendizaba, J.E. Puig, H. Vázquez-Torres et P.J. Herrera-Franco**, *Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 30, 349, (1999).
- [3] **V.N. Hristov, R. Lach et W. Grellmann**, *Polym. Test.*, Vol. 23, 581, (2004).
- [4] **L. Rigal** "Les Matériaux Issus du Végétal" Journée technique Biomasse et Environnements, Agrice-Ademe,(2005).<http://www.ademe.fr/htdocs/actualite/manifestations/jt-filiers-vegt.htm>.
- [5] **J.M. BERTHELOT**, *Matériaux Composites Comportement Mécanique et Analyse des Structures*, 3rd Edition.
- [6] **J.M. BERTHELOT**, *Matériaux composites. Comportement mécanique et analyse des structures*, 1999, vol. 4.
- [7] **Traité des Matériaux**, PPUR
 - vol.1 :Introduction à la Science des Matériaux, 3 e éd.
 - Vol.15 : Matériaux Composites à Matrices Organiques.
- [8] **M. Marzano, & P. Celle** (2014). *Les matériaux composites. Rapport technique*, Association Nationale pour la Formation Automobile.
- [9] **L. Gornet**. *Généralités sur les matériaux composites*. Ecole d'ingénieur. France.2008. cel-00470296v2.
- [10] **J. P. Mercier and E. Maréchal**, *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations* vol. 13: PPUR, 1993.
- [11] **S. M. Atlas, E. M. Pearce, and F. R. Eirich**, *Polymers to the year 2000 and beyond : a memorial symposium for Herman F. Mark*. New York: Wiley, 1993.
- [12] **J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich**, *Science and technology of rubber*, 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1994.
- [13] **L. Meunier, G. Chagnon, D. Favier, and L. Orgéas**, "Caractérisation du comportement mécanique d'un élastomère silicone," 18ème Congrès Français de Mécanique (Grenoble 2007), 2007.
- [14] **D. Guillon**, "Fibres de verre de renforcement," *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, 1995.
- [15] **J. M. Berthelot**, *Matériaux composites: comportement mécanique et analyse des structures* vol. 3: Masson Paris, 1992.

- [16] **F. Matthews and R. Rawlings**, Composite materials: engineering and science: Woodhead Publishing, 1999.
- [17] **A. Lamure**. Adhesion et Adherence des Matériaux.
- [18] **S. Buchan and W. Rae**, "Chemical nature of the rubber to glass bond," Trans. Inst. Rubb. Ind, vol. 20, pp. 205-216, 1946.
- [19] **J. Cognard**, Science et technologie du collage: PPUR, 2000.
- [20] **P. E. Bourban**, Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés vol. 15: PPUR, 2004.
- [21] **W. Wennekes, R. Datta, J. Noordermeer, and F. Elkind**, "Fiber Adhesion to Rubber Compounds," Rubber chemistry and technology, vol. 81, p. 523, 2008.
- [22] **J. P. Mercier, W. Kurz, and G. Zambelli**, Introduction à la science des matériaux vol. 1: PPUR, 1999.
- [23] **J. P. Favre**, "Interface dans les composites fibreux," Technique de l'Ingenieur, Traité Plastiques et Composites, pp. 1-21, 1992.
- [24] **M. Geier, D. Duedal** "Guide pratique des matériaux composites», TEC & DOC (Lavoisier)", Paris, 349P.1985.
- [25] **W.D. Calliste Jr.**, "Science et Génie des matériaux", Edition Dunod, Mont-Royal, Québec, p. 463..2001.
- [26] **B.N. Jang, M. Costache, C.A. Wilkie**. Polymer 46 2005 10678–10687
- [27] **J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre**. Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence. N2615 2007.
- [28] **S. Nazarenko, P. Meneghetti, P. Julmon, B.G. Olson, S. Qutubuddin**. Journal of Polymer Science B Polymer Physics 45 2007 1733–1753.
- [29] **S. K. Hemjinda, S. Miertus, A. Corti, E. Chiellini**. 2006. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. Polymer Degradation and Stability, 91, 2819-2833.
- [30] **M. Nouri**. Développement d'éléments en biocomposite à base de fibre végétale pour la réhabilitation énergétique des bâtiments. Génie civil. École centrale de Nantes, 2020. Français.
- [31] **K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, et T. M. Le**, « A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance », Compos. Part Appl. Sci. Manuf., vol. 83, p. 98-112, avr. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- [32] **M. Nitin, M. Kedar, B. Rajkumar** (2017). A literature review on composite material and scope of sugar cane bagasse. International Journal of Engineering Development and Research, 5(4), 125–133.

- [33] **C.V. Katsiropoulos, A. Loukopoulos, S.G. Pantelakis.** (2019). Comparative environmental and cost analysis of alternative production scenarios associated with a helicopter's Canopy. *Aerospace*, 6(1), 1–12. DOI 10.3390/ aerospace6010003.
- [34] **S. DOMENEK** . Polymères biodégradables Normes de biodégradation et propriétés principales. UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments (AgroParisTech/Inra/Cnam) 91300 MASSY Viandes Prod. Carnés Vol 27.
- [35] **M. Dupeux.** Aide-mémoire de science des matériaux - 2ème édition Sciences de l'ingénieur. Dunod, Paris, 2004, 2008.
- [36] **R. Bai.** Modélisation de la mise en forme des renforts fibreux : Nouvelle Approche de coque spécifique et étude expérimentale. *Matériaux*. Université de Lyon, 2020. Français. ffNNT : 2020LYSEI108ff. fftel-03177728f
- [37] **Y. Abdin, S.V. Lomov, A. Jain, G.H. Van Lenthe, & I. Verpoest.** (2014). Geometrical characterization and micro-structural modeling of short steel fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 67, 171-180.
- [38] **M. S. Islam, K. L. Pickering, et N. J. Foreman,** « Influence of alkali fiber treatment and fiber processing on the mechanical properties of hemp/epoxy composites », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, no 6, p. 3696-3707, mai 2018, doi: 10.1002/app.31335.
- [39] **A. Roudier.** « Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin». Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal Clermont II, 2012, 204 p.
- [40] **C. Klason, J. Kubat et H.E. Strömvall.** « L'efficacité des charges cellulosiques dans les thermoplastiques courants. Partie 1 Remplissage sans adjuvants de transformation ni agents de couplage». *International Journal des matériaux polymères*. Vol. 10, n°3, 1984, pp. 159-187.
- [41] **W. Wang, M. Sain et P.A. Tonnelier.** Altération hygrothermique des composites coque de riz / PEHD dans des conditions climatiques extrêmes ». *Dégradation et stabilité des polymères*. Vol.90, n°3, 2005, pp.540-545.
- [42] **M.D.H. Beg et K.L. Pickering.** « Performances mécaniques du kraft renforcé de fibres Composites en polypropylène : influence de la longueur des fibres, du battement des fibres et de l'hygrothermie vieillissement >>. *Composites Partie A : Sciences appliquées et fabrication*. Vol.39, n°11, 2008, pp.1748-1755.
- [43] **A. Espert, F. Vilaplana et S. Karlsson.** « Comparaison de l'absorption d'eau dans les fibres cellulosiques naturelles du bois et des cultures annuelles dans les composites de polypropylène et son influence sur leurs propriétés mécaniques ». *Composites Partie A : Sciences appliquées et Fabrication.*, Vol. 35, n° 11, 2004, pp. 1267-1276.
- [44] **M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, et F. Cardona,** « Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview », *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no 7, p. 2883-2892, oct. 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.04.053.
- [45] **M. D. H. Beg et K. L. Pickering,** « Mechanical performance of Kraft fibre reinforced polypropylene composites: Influence of fibre length, fibre beating and hygrothermal ageing

- », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no 11, p. 1748-1755, nov. 2008, doi: 10.1016/j.compositesa.2008.08.003.
- [46] **X. Chen, Q. Guo, et Y. Mi**, « Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: A study of the mechanical properties », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, no 10, p. 1891-1899, 1998.
- [47] **A. A. Pérez-Fonseca, J. R. Robledo-Ortíz, F. J. Moscoso-Sánchez, D. Rodrigue, et R. González-Núñez**, « Injection molded self-hybrid composites based on polypropylene and natural fibers », *Polym. Compos.*, vol. 35, no 9, p. 1798-1806, 2014, doi: 10.1002/pc.22834.
- [48] **F. Michaud**, « Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : Aptitude post formage » thèse Phd, univ Laval, 2003.
- [49] **A. Bentur, N. Bentia, J.D. Baggot**, « Fiber-matrix interface pre –proceeding of international Workshop on high performance fiber reinforced composite » université Michigan USA Vol 2.416.1995
- [50] **F. Gouanvé, S. Marais, M. Métayer**, « composites polyester insaturé renforcés par des fibres de lin », *composites et matériaux avancées*, Vol.16, pp.117.128 ,2006.
- [51] **G.H.D. Tonoli, U.P. Rodriguez Filho b, H. Savastano Jr. c, J. Bras d, M.N. Belgacem d, F.A. Rocco Lahr** « Cellulose modified fibres in cement based composites », *Composites: Part A* 40 2046–2053.2009.
- [52] **G.H.D. Tonoli, I. Fukumoto**, « Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments », *Composites: Part A* 37 423–429 (2006).
- [53] **J.M. Faulstich.de Paiva, E. Frollini**. Unmodified and Modified Surface Sisal Fibers as Reinforcement of Phenolic and Lignophenolic Matrices Composites: Thermal Analyses of Fibers and Composites *Macromol, Material and Engineering*, 291, 2006, 405-417.
- [54] **F. Ahlem** Influence des diverses modifications du Genet d'Espagne sur les propriétés mécanique, rhéologiques, Mémoire de MAGISTER, Université Séti-1,2014.
- [55] **Xiao, L.; Xu, Y.; Zhao, X.; Luo, J.** The Developmental Anatomy on the Pericarp of Juglans Regia. *Acta Bot. Boreali-Occident. Sin.* 1998, 18, 577–580.
- [56] **Zhao, S.; Niu, J.; Yun, L.; Liu, K.; Wang, S.; Wen, J.; Wang, H.; Zhang, Z.** The Relationship among the Structural, Cellular, and Physical Properties of Walnut Shell. *Hortscience* 2019, 54, 275–281. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI13381-18>.
- [57] **E.A. Khadykina, Z.A. Meretukov**. Composite Material Based on Plant Raw Materials. *Mater. Sci. Forum* 2019, 974, 406–412. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.974.406>.
- [58] **G. McGranahan and C. Leslie**, *Genetic Resources of Temperate Fruit and Nut Crops*, 1991, 907–974.

- [59] **R. Blomhoff, M. H. Carlsen, L. F. Andersen and D. R. Jacobs, Br. J. Nutr., 2006, 96, S52–S60.**
- [60] **F. B. Hu and M. J. Stampfer, Curr. Atheroscler. Rep., 1999, 1, 204–209.**
- [61] **M. Kornsteiner, K.-H. Wagner and I. Elmadfa, Food Chem., 2006, 98, 381–387.**
- [62] **V. Akbari, R. Jamei, R. Heidari and A. Jahanban Esfahlan, Food Chem., 2012, 135, 2404–2410.**
- [63] **D. Vyas, S. K. Sharma and D. R. Sharma, Scientia Horticulturae, 2003, 97, 141–152.**
- [64] **M. L. Martinez, D. O. Labuckas, A. L. Lamarque and D. M. Maestri, J. Sci. Food Agric., 2010, 90, 1959–1967.**
- [65] **J. Yang, R. H. Liu and L. Halim, LWT–Food Sci. Technol., 2009, 42, 1–8.**
- [66] **S. M. T. Gharibzahedi, S. M. Mousavi, M. Hamed, K. Rezaei and F. Khodaiyan, Ind. Crops Prod., 2013, 45, 133–140.**
- [67] **T. Fukuda, H. Ito and T. Yoshida, Phytochemistry, 2003, 63, 795–801.**
- [68] **K. Ghasemi, Y. Ghasemi, A. Ehteshamnia, S. M. Nabavi, S. F. Nabavi, M. A. Ebrahimzadeh and F. Pourmorad, J. Med. Plants Res., 2011, 5, 1128–1133.**
- [69] **D. O. Labuckas, D. M. Maestri, M. Perell’o, M. L. Mart’inez and A. L. Lamarque, Food Chem., 2008, 107, 607–612.**
- [70] **Z. Zhang, L. Liao, J. Moore, T. Wu and Z. Wang, Food Chem., 2009, 113, 160–165.**
- [71] **Y.-B. Ji, Z.-Y. Qu and X. Zou, Exp. Toxicol. Pathol., 2011, 63, 69–78.**
- [72] **H. Kamei, T. Koide, T. Kojima, Y. Hashimoto and M. Hasegawa, Cancer Biother.Radiopharm., 1998, 13, 185– 188.**
- [73] **B. Kiran Aithal, M. Sunil Kumar, B. Nageshwar Rao, N. Udupa and B. Satish Rao, Cell Biol. Int., 2009,**
- [74] **1039– 1049. 33 H. L. Xu, X. F. Yu, S. C. Qu, X. R. Qu, Y. F. Jiang and D. Y. Sui, Food Chem. Toxicol., 2012, 50, 590–596.**
- [75] **A. Jahanban-Esfahlan, S. Davaran, A. Moosavi-Movahedi and S. Dastmalchi, J. Iran. Chem. Soc., 2017, 7, 1527–1540.**
- [76] **R. U. Almario, V. Vonghavaravat, R. Wong and S. E. Kasim-Karakas, Am. J. Clin. Nutr., 2001, 74, 72–79.**
- [77] **M. Carvalho, P. J. Ferreira, V. S. Mendes, R. Silva, J. A. Pereira, C. Jer’onimo and B. M. Silva, Food Chem. Toxicol., 2010, 48, 441–447.**
- [78] **A. Chauhan, M. M. Essa, B. Muthaiyah, V. Chauhan, K. Kaur and M. Lee, Alzheimer’s Dementia, 2010, 6, S69.**

- [79] **E. B. Feldman, J. Nutr., 2002, 132, 1062S–1101S. 39 G. E. Fraser, J. Sabate, W. L. Beeson and T. M. Strahan, Arch. Intern. Med., 1992, 152, 1416.**
- [80] **R. Holt, S. J. Yim, G. Shearer, C. Keen, D. Djurica, J. Newman, A. Shindel and R. Hackman, FASEB J., 2014, 28, 831–835.**
- [81] **F. Lavedrine, D. Zmirou, A. Ravel, F. Balducci and J. Alary, Prev. Med., 1999, 28, 333–339.**
- [82] **R. Nergiz-Unal, M. J. E. Kuijpers, S. M. de Witt, S. Heeneman, M. A. H. Feijge, S. C. Garcia Caraballo, E. A. L. Biessen, G. R. M. M. Haenen, J. M. E. M. Cosemans and J. W. M. Heemskerk, Thromb. Res., 2013, 131, 411–417.**
- [83] **M. Khaled Bechki, “Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix” thèse en vue de l’obtention d’un Diplôme de Doctorat en science, Faculté des mathématiques et des sciences de la matière, Département de chimie, Université Kasdi Merbah-ouargla-, 2018.**
- [84] **Noix : cuillettes, conservation, consommation et idées recettes! <http://www.de-lafourchette-aux-papilles-estomacques.fr/article-36611597.html>.**
- [85] **A. Bernard, S. Hamdy, Laurence Le Corre, Elisabeth Dirlewanger and Fabrice Lheureux .3D characterization of walnut morphological traits using X-ray computed tomography. Bernard et al. Plant Methods (2020) 16:115 <https://doi.org/10.1186/s13007-020-00657-7>.**
- [86] **I. Domingos, J. Ferreira, Luísa P. Cruz-Lopes, B. Esteves Liquefaction and chemical composition of walnut shells <https://doi.org/10.1515/opag-2022-0072> received September 22, 2021; accepted February 17, 2022.**
- [87] **A. CHRISTOPHI, 9 conseils pour recycler les coquilles de noix au jardin (article), sur le site : maison&travaux (2020). <https://monjardinmamaison.maison-travaux.fr/mon-jardin-ma-maison/conseils-jardinage/recycler-coquilles-de-noix-au-jardin-299494.html#item=1>.**
- [88] **J.RENARD. Élaboration. microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère. Édition. Lavoisier. Paris.2005.**
- [89] **J.WEISS.C.BORD. Matériaux composites.I structure constituant fabrication. Edition. Nouvelle Usine. Paris.1984.**
- [90] **Polyester insaturée [en ligne] disponible sur: <http://www.cours.polymtl.ca/mec6306/polyesters.pdf> consulté le (24.10.2023).**
- [91] **Polyester [en ligne] disponible sur: <http://fr.wikipedia.org/wiki/polyester> consulté le (24,11.2023).**
- [92] **P.Canard. Polyesters insaturés. Techniques de l'Ingénieur, traité plastiques et composites. France. 1985. A3445.**
- [93] **F. Bensadoun. Développement et caractérisation d'un procédé de fabrication de composites et biocomposites à base de nanoparticules d'argile et de résine polyester insaturée destinés à**

l'industrie du transport. Mémoire Maîtrisées sciences appliquées. Génie Mécanique. Université de Montréal.2011. 214p.

- [94] **G.Mathers et G.S.Plempier.***Brit.Poly.Journal.*Vol. 17.1983. 95p.
- [95] **Matériaux composites** [en ligne] disponible sur:http://www.materiatech-carma.net/module/upload/GlossaireMateriauxComposites_CARMA.pdf consulté le (29.09.2023).
- [96] **Polyester insaturée** [en ligne] disponible: <http://www.readbag.com/cours-polytml-ca-mec6306-polyesters> consulté le (29.09.2023).
- [97] <http://www.polyester93.com/boutique/resines-polyester/resine-ortophtalique-polyester> consulté le (29.11.2023).
- [98] http://www.mecanoplast.fr/html/polyester_1.htm consulté le (29.10.2023).
- [99] **M.Carrega.** Matériaux polymères. 2^{ème}ed. Edition. Dunod. Paris.2000.2007.

