UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **MASTER**

En chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

FEKHAR Ayoub

THEME :

Optimisation de la synthèse et amélioration des performances mécaniques et thermiques du composite polymère renforcé par fibres de verre (GFRP) fonctionnalisé avec des nanoparticules

Soutenue publiquement le : 02/06/2026, Devant le jury composé de :

Dr. BENREKIA Ahmed Redha	Grade: MCA	UDYFM	President
Dr. TAHRAOUI Hichem	Grade: MCB	UDYFM	Examinateur
Dr. EULDJI Amel	Grade: MCB	UDYFM	Examinatrice
Pr. BELHADJ Abd-Elmouneïm	Grade: Professeur	UDYFM	Encadreur

Année universitaire 2025/2026

Résumé

Face aux exigences de performance des structures modernes, cette étude explore l'optimisation des polymères renforcés par des fibres de verre (GFRP) grâce à l'intégration de nanoparticules d'oxyde de graphène réduit (rGO). Le protocole expérimental repose sur une synthèse durable du rGO selon la méthode de Hummers modifiée et sur une réduction « verte » à l'acide ascorbique, ce qui permet d'éviter l'utilisation de réactifs toxiques. Les composites, élaborés par stratification manuelle, puis découpés par laser CNC selon la norme ASTM E8/E8M, ont été caractérisés par FTIR et DRX, ce qui a permis de valider la restauration structurale du réseau carboné. Les essais mécaniques ont révélé un effet synergique majeur : la formulation optimale G5 a permis d'augmenter le module d'Young de plus de 100 % et la contrainte d'élasticité de 200 % par rapport à la résine polyester pure. Toutefois, l'agglomération des nanosheets au-delà d'une teneur critique crée des initiateurs de fissuration qui dégradent la ténacité. L'application de la loi d'Ashby permet de corréler précisément la densité à la résistance mécanique du matériau. En conclusion, ce travail confirme la faisabilité technologique des GFRP dopés au rGO pour des applications structurales exigeantes, tout en soulignant la nécessité de maîtriser la dispersion des nano-renforts.

Abstract

Facing the performance demands of modern structures, this study investigates the optimization of glass-fiber-reinforced polymers (GFRP) through incorporation of reduced graphene oxide (rGO) nanoparticles. The experimental protocol is based on a sustainable synthesis of rGO via the modified Hummers method and a “green” reduction using ascorbic acid, thereby avoiding the use of toxic reagents. Composites were fabricated by hand lay-up and then laser-cut with CNC according to ASTM E8/E8M; they were characterized by FTIR and XRD, which confirmed restoration of the carbon network structure. Mechanical tests revealed a strong synergistic effect: the optimal formulation (G5) increased the Young’s modulus by more than 100% and the yield strength by 200% compared with the neat polyester resin. However, nanosheet agglomeration beyond a critical loading creates crack-initiating defects that degrade toughness. Application of Ashby’s law allows precise correlation of density with the material’s mechanical strength. In conclusion, this work confirms the technological feasibility of rGO-doped GFRP for demanding structural applications, while emphasizing the need to control dispersion of the nano-reinforcements.

الملخص

مواجهةً لمتطلبات الأداء للهياكل الحديثة، تستكشف هذه الدراسة تحسين البوليمرات المقواة بألياف الزجاج (GFRP)من خلال إدماج جزيئات نانوية من أكسيد الجرافين المختزل .(rGO) يستند البروتوكول التجريبي إلى تخليق مستدام لـ rGO بواسطة طريقة همر المعدّلة وتقليل «صديق للبيئة» باستخدام حمض الأسكوربيك، مما يتجنّب استخدام متفاعلات سامة. تم تصنيع المركبات بطبقات يدوية ثم قصّها بالليزر باستخدام CNC وفقًا للمعيارASTM E8/E8M ؛ وتمت أوصافها بواسطة FTIR وXRD، مما أكّد استعادة البنية الشبكية للكربون. كشفت الاختبارات الميكانيكية عن تأثير تآزري قوي: الصيغة المثلى (G5) أدّت إلى زيادة معامل يونغ بأكثر من 100% وقوة الخضوع بنسبة 200% مقارنةً بالراتنج البوليستر النقي. ومع ذلك، فإن تكتل صفائح النانو عند تجاوز محتوى حرج يولد مبدئات تصدّع تضعف الصلادة. يتيح تطبيق قانون آشبي الربط الدقيق بين الكثافة ومتانة المادة الميكانيكية. في الختام، تؤكد هذه الدراسة الجدوى التكنولوجية للمركبات GFRP المحقونة بـ rGO لتطبيقات هيكلية متطلِّبة، مع التأكيد في الوقت نفسه على ضرورة التحكم في تشتت المعزّزات النانوية.

Dédicace

Dédicace à mes parents, qui ont été mon refuge et mon soutien constant. Je leur suis reconnaissante pour leur amour infini, leur patience inépuisable et leurs encouragements permanents qui m'ont donné la force de surmonter les moments les plus difficiles. Je les remercie également de m'avoir transmis les valeurs du travail, de la patience et de la persévérance, et d'avoir toujours cru en moi, même lorsque j'en doutais. À ma sœur bien-aimée, qui a été mon pilier par ses mots apaisants et sa présence chaleureuse, et qui m'a redonné confiance en moi. À mes enseignants éminents qui m'ont encouragé par leur savoir et leur critique constructive, et dont l'encadrement a eu un impact sur ce travail. À mes chers ami(e)s, pour leurs rires qui ont allégé la pression, leur écoute de mes plaintes et leurs encouragements sincères qui ont ravivé mon enthousiasme, merci d'avoir fait partie de ce parcours. Enfin, à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'achèvement de ce travail, j'adresse ma gratitude la plus sincère, en espérant que cette recherche servira le savoir et la société, et ouvrira de nouvelles perspectives.

Remerciement

Je remercie avant tout Allah de m'avoir guidé tout au long de mes études universitaires et de m'avoir accordé la santé, la persévérance et la clairvoyance nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à ma famille pour son soutien sans faille. Je remercie aussi mes parents et mes proches pour leur patience, leurs encouragements constants et leur soutien moral durant ces années d'études. Leur confiance a été un pilier essentiel pour moi.

Je tiens également à adresser mes plus sincères remerciements à mes professeurs pour leurs conseils et leur enseignement, qui ont façonné mon parcours scientifique. Je remercie tout particulièrement le professeur **Belhadj.A** pour ses conseils avisés et ses exigences académiques qui m'ont aidé à structurer mes idées, le docteur **Ouzib.F** pour sa présence constante et ses remarques utiles pendant les phases expérimentales, le docteur **Abiza.A** pour son enseignement rigoureux et ses encouragements constants, ainsi que le docteur **Tahraoui.H** pour son soutien méthodologique et ses critiques constructives qui ont contribué à améliorer la qualité de ce travail.

Je remercie également les ingénieurs et le personnel technique qui ont grandement facilité la réalisation des caractérisations et des essais. Je remercie également **Ben Haoua.M** et **Euldji.F** pour leur aide précieuse au laboratoire, leur savoir-faire technique et leur patience lors des longues sessions expérimentales. Je remercie **Soufiene.M,** chef des laboratoires, pour son encadrement et l'organisation des moyens matériels. Je suis particulièrement reconnaissant envers **Mr. Oussama**, ingénieur en charge de l'appareillage DRX chez Sonatrach CRD Boumerdès, pour avoir facilité les mesures par diffraction des rayons X et pour ses précieux conseils techniques. Je remercie également **Mr. Nour Eldin Lakehal**, ingénieur responsable de la machine de traction au Centre de recherche technologique CRTI, pour son aide indispensable lors des essais de traction et son accompagnement durant les campagnes de mesures.

Enfin, je remercie chaleureusement mes collègues et amis pour leur soutien quotidien. Je remercie **Ben Aissa.A**, **Limmam.D**, **Tassist.A** et **Bekkar.Y** pour leurs échanges stimulants, leur aide lors des phases d'analyse et leur présence tout au long de ce parcours. Je remercie également tous les autres collègues et membres du laboratoire pour l'ambiance de travail constructive et la coopération.

Table des matière

Introduction.....1

Chapitre I : Fondements théoriques des composites polymères renforcés par fibres de verre. 2

I.1. Définition et classification des matériaux composites 2

I.1.1. Définition.....2

I.1.2. La structure des matériaux composites.....3

I.1.3. Classification 3

a. Classification selon de la géométrie du renfort.....3

b. Classification selon le type de matrice.....4

I.2. Structure et composition du GFRP.....5

I.2.1. Définition.....5

I.2.2. Les fibres 5

a. Classification et propriétés physiques de différentes fibres de verre.....6

b. Applications des fibres de verre dans différents secteurs industriels 9

I.2.3. Polymères 11

a. Le rôle des polymères en tant que matrice dans un composite.....11

b. Thermoplastiques et thermodurcissables 12

c. Différents types de polymères 13

1. Polyester……...13

2. Vinylester.....15

3. Epoxy 16

4. Résines phénoliques.....17

d. Propriétés des matériaux 17

I.3. Les méthodes de moulages du composite.....19

I.3.1. Procédés de mise en œuvre conventionnels 19

Table des matière

I.3.2. Procédés de fabrication avancés 25

I.3.3. Techniques de fabrication automatisées 26

I.4. Lois de mélange des composites 27

I.4.1. Modèle parallèle 28

I.4.1. Modèle série 31

I.5. Avantages et limites du GFRP dans les applications industrielles 31

a. Avantages du GFRP.....32

b. Limites du GFRP 32

c. Comparaison avec acier et aluminium……..33

Chapitre II : Renforcement par nanoparticules dans les matrices polymères.....34

II.1. Introduction aux nanocomposites polymères 34

II.1.1. Nanotechnologie.....34

II.1.2. Classification des nanomatériaux 35

a. Nanomatériaux 0D 35

b. Nanomatériaux 1D 35

c. Nanomatériaux 2D 35

d. Nanomatériaux 3D 35

II.1.3. Nanoparticules.....36

II.2. Le graphène 36

II.2.1. Généralités sur le Graphene 36

II.2.2. Les domaine d'applications du Graphene 37

a. Électronique et Télécommunications.....38

b. Stockage et Production d'Énergie 38

c. Ingénierie des Matériaux et Aérospatial 38

d. Synthèse, Traitement et Autres Applications.....38

II.2.3 Préparation des nanoparticules de graphène 39

a. Approche top-down 41

Table des matière

II.3. Propriétés des nanoparticules du Graphène.....42
II.4. Les Applications des nanoparticules de graphène.....43
II.4.1. Les Applications du graphène dans l'énergie 43
II.4.2. Les applications du graphène en médecine 44
II.4.3. Les applications du graphène en électronique.....46
II.4.4. Les applications du graphène en construction.....48
II.5. Revue bibliographique des études récentes sur les GFRP nano-renforcés 48
Chapitre III : Méthodologie expérimentale de synthèse des GFRP nano-renforcés 50
III.1. Introduction.....50
III.2. Matériel et réactifs 51
III.2.1. La liste des équipements et instruments.....51
III.2.2. Réactifs chimiques et caractéristiques 52
III.3. Synthèse du graphène.....52
III.3.1. Préparation de l'oxyde de graphène par la méthode modifiée de Hummers 52
a. Le protocole expérimental de préparation de l'oxyde de graphène par la méthode modifiée de Hummers 53
III.3.2. Réduction chimique du l'oxyde de Graphène par l'acide ascorbique.....56
a. Le protocole expérimental de la préparation du l'oxyde de graphène réduit (rGO) par réduction chimique.....56
III.4. Préparation des composites GFRP 57
III.4.1. Description de la matrice et des renforts.....57
III.4.2 Méthode de stratification manuelle (hand lay-up) 58
a. Préparation du moule 58
Figure 32 : Les étapes de préparation du moule.....58
b. Préparation du GFRP (0% rGO) 58
c. Préparation du GFRP avec rGO.....59
III.5. Préparation des éprouvettes 60

Table des matière

III.5.1. Découpage des éprouvettes par la machine CNC laser (King laser HS-1610T).....61
III.6. Caractérisations mécaniques 63
III.6.1. Les essais de traction uniaxiale 63
III.6.2. Les propriétés de traction 64
III.6.3. Les calculs du contrainte, déformation et module d'Young 65
III.7. Analyse FT-IR des nanoparticules de graphène réduit (rGO) 66
III.8. Analyse DRX du matériau GFRP renforce avec rGO 67
Chapitre IV : Évaluation expérimentale des propriétés du GFRP nano-renforcé.....69
IV.1. Introduction.....69
IV.2. Interprétation des spectres FTIR.....69
IV.2.1. Analyse vibrationnelle par spectroscopie FTIR du rGO 70
IV.3. Analyse du diffractogramme du matériau GFRP renforcés avec rGO 70
IV.4. Les essais de traction uniaxiale.....71
IV.4.1. Interprétation des courbe (contrainte-déformation) uniaxiale 77
a. Détermination du module d'Young apparent : 77
b. Détermination du contrainte de plateau, contrainte de rupture, contrainte d'élasticité et le pic de contrainte 78
c. L'Energie d'absorption.....78
IV.4.2. Analyse des résultats.....79
a. Propriétés de matériau de référence (G9) 80
b. Groupe 1 (G1-G4).....80
c. Groupe 2 (G5 - G8).....80
d. Groupe 3 (G10-G13).....81
e. Synthèse Comparative 82
IV.5. Analyse du comportement mécanique en fonction de la masse volumique du matériau élaboré.....83
IV.6. Analyse comparative du rapport module de Young/masse volumique 85

Table des matière

Conclusion 87

Perspectives 88

Bibliographie 89

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Liste des abréviation

- **ABS** : Acrylonitrile Butadiène Styrène.
- **AFP** : Pose automatisée de fibres (*Automated Fiber Placement*).
- **ASTM** : *American Society for Testing and Materials*.
- **ATL** : Mise en œuvre automatisée de bandes (*Automated Tape Laying*).
- **CF-MMC** : Composites à matrice métallique renforcés par fibres de carbone.
- **CFRP** : Polymères renforcés de fibres de carbone.
- **CNC** : Commande numérique par ordinateur.
- **CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur.
- **DRX (ou XRD)** : Diffraction des Rayons X.
- **DSP** : *Digital Signal Processing* (système de contrôle).
- **E (ou E')** : Module d'Young ou module d'élasticité apparent.
- **Ea** : Énergie d'absorption.
- **FA** : Fabrication additive.
- **FET** : Transistor à effet de champ (*Field Effect Transistor*).
- **FLG** : Graphène à quelques couches (*Few-Layer Graphene*).
- **FRF** : Transformée rapide de Fourier.
- **FRP** : Composites à renforcement fibré polymérique.
- **FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
- **GF** : Fibres de verre (*Glass Fiber*).
- **GFRP** : Polymères renforcés par des fibres de verre.
- **GNPs** : Nanoplaquettes de graphène (*Graphene Nanoplatelets*).
- **GO** : Oxyde de graphène.
- **HOPG** : Graphite pyrolytique hautement orienté.

Liste des abréviation

- **ILSS** : Résistance au cisaillement interlaminaire (*Interlaminar Shear Strength*).
- **ISO** : Organisation internationale de normalisation.
- **LSE** : Résines polyester à faible émission de styrène (*Low Styrene Emission*).
- **MBE** : Épitaxie par jets moléculaires (*Molecular Beam Epitaxy*).
- **MEB (ou SEM)** : Microscopie Électronique à Balayage.
- **MEKP** : Peroxyde de méthyléthylcétone.
- **MLG** : Graphène multicouche (*Multi-Layer Graphene*).
- **MWCNT** : Nanotubes de carbone à parois multiples.
- **NATMs** : Membranes nanoporeuses moléculairement minces (*Nanoporous Atomically Thin Membranes*).
- **NIR** : Proche infrarouge (*Near-Infrared*).
- **NP1** : Prétraitement hydrophobe spécifique aux e-textiles.
- **PA** : Polyamide.
- **PE** : Polyéthylène.
- **PI** : Polyesters insaturés.
- **PP** : Polypropylène.
- **PTT** : Thérapie photothermique.
- **PVA** : Poly (alcool vinylique).
- **QDs / QGDs** : Points quantiques (*Quantum Dots*) / Points quantiques de graphène.
- **Re** : Limite d'élasticité conventionnelle.
- **RFW** : Bobinage filamentaire robotisé (*Robotized Filament Winding*).
- **rGO** : Oxyde de graphène réduit (*Reduced Graphene Oxide*).
- **Rm** : Résistance maximale à la traction ou contrainte ultime.
- **RTM** : Moulage par transfert de résine (*Resin Transfer Molding*).
- **SHM** : Autosurveillance des structures (*Structural Health Monitoring*).

Liste des abréviation

- **SI** : Système International d'unités.
- **SLG** : Graphène monocouche (*Single Layer Graphene*).
- **VARTM** : Moulage par transfert de résine assisté par vide ou infusion sous vide.

LISTE DES FIGURES

ET

DES TABLEAUX

Liste des figures et des tableaux

Figure	Titre	Page
1	Une coupe transversale schématique d'un matériau composite	2
2	Classification des composites en fonction de la géométrie du renfort	3
3	Classification des composites en fonction des matériaux de matrice	4
4	Prise de vue des fibres de verre et tissu de verre	6
5	Classification et propriétés physiques de différentes fibres de verre	7
6	La structure chimique du polyester qui va servir à notre étude	14
7	Plancher mobile de piscine (source : Variopool)	15
8	La structure chimique du vinylester	16
9	La structure chimique de l'époxy	17
10	La structure chimique de la résine phénolique	17
11	Procédé de stratification manuelle	20
12	Procédé de projection (spray-up)	20
13	Procédé de moulage sous sac à vide	21
14	Procédé de moulage par transfert de résine (RTM)	22
15	Procédé d'infusion sous vide	22
16	Procédé de moulage par compression	23
17	Procédé de pultrusion	24
18	Procédé de moulage par injection	24
19	Procédé d'électrofilage	25
20	Bobinage filamentaire	26
21	Schéma des caractéristiques géométriques et spatiales des renforts dans les composites	27
22	Composite simplifié en un modèle série et parallèle	30
23	Échelle comparative des longueurs : de l'atome au macroscopique	34
24	La structure du graphène	37
25	Les applications industrielles à base de graphène s'appuient sur les différents secteurs de production	37
26	Les étapes du procédé de la production du graphène	40
27	Schéma des différentes techniques de synthèse du graphène : approche top-down par réduction chimique du graphite oxydé (rGO)	41
28	Les Différents types d'applications du graphène dans l'énergie	43
29	Suivi colorimétrique de la transition chimique du graphite vers GO	55

30	Protocole de synthèse de l'oxyde de graphène (GO) par la méthode de Hummers modifiée	55
31	Protocole de synthèse de l'oxyde de graphène réduit (rGO) par l'acide ascorbique comme agent réducteur écologique	57
32	Les étapes de préparation du moule	58
33	Procédure de stratification manuelle (hand lay-up)	59
34	La machine CNC King laser HS-1610T qui a servie à la présente étude	61
35	Éprouvettes de nos échantillons qui ont servis aux essais de traction uniaxiale	62
36	La machine de traction	64
37	La courbe contrainte-déformation	64
38	L'éprouvette utilisé pour étudie les propriétés mécaniques avant et après la rupture	65
39	Le système de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) couplé à une presse hydraulique manuelle	67
40	Analyseur diffractomètre	68
41	Spectre de transmission FTIR du graphite, GO et rGO	69
42	Diffractogramme du matériau GFRP renforcés avec rGO	70
43	La courbe contrainte déformation des éprouvettes (G1-G4)	72
44	La courbe contrainte déformation des éprouvettes (G5-G8)	73
45	La courbe contrainte déformation d'éprouvette G9 (éprouvette de référence)	74
46	La courbe contrainte déformation des éprouvettes (G10-G13)	75
47	Courbe contrainte-déformation en traction du composite G5, montrant le plateau de contrainte, le pic de contrainte $\boldsymbol{\sigma_{max}}$ et la contrainte à la rupture $\boldsymbol{\sigma_{rupture}}$	77
48	La courbe du rapport de contrainte en fonction des masses volumique	84

Liste des figures et des tableaux

Tableau	Titre	Page
1	Indications générales sur les différents types des fibres de verre	8
2	Composition chimique des fibres de verre en percentage de poids	8
3	Propriétés physiques et mécaniques des fibres de verre	9
4	Récapitulatif de quelques propriétés des résines	18
5	Comparaison des propriétés du GFRP, de l'acier et de l'aluminium dans les applications industrielles	33
6	Les propriétés mécaniques, électroniques et thermiques du graphène	42
7	Les nanoparticules de graphène et leurs avantages en médecine	45
8	Les avantages et les utilisations des nanoparticules de graphène dans le domaine de l'électronique	47
9	Comparaison des propriétés mécaniques, thermiques et électriques du matériau GFRP avec des métaux	49
10	Les fractions volumiques de résine polyester, le mat de fibre de verre et l'oxyde de graphène réduit	60
11	Récapitulatif des tests de traction uniaxiale du matériau élaboré avec une résine polyester et renforcé avec oxyde de graphène réduit (rGO)	73
12	Récapitulatif des tests de traction uniaxiale du matériau élaboré avec une résine polyester et renforcé avec des fibres de verre et oxyde de graphène réduit (rGO)	74
13	Récapitulatif des tests de traction uniaxiale du matériau élaboré avec une résine polyester (100%) « **matériau de référence** »	75
14	Récapitulatif des tests de traction uniaxiale du matériau élaboré avec une résine polyester et renforcé avec des fibres de verre	76
15	Récapitulatif des tests de traction uniaxiale du matériau élaboré avec une résine polyester et renforcé avec des fibres de verre et nanoparticule d'oxyde de graphène réduit (rGO)	79
16	Récapitulatif des augmentation ou diminution des propriétés des matériaux élaboré par rapport un matériau de référence G9	81

17	Données expérimentales de la contrainte de plateau et de la masse volumique pour les composites élaboré	83
18	Récapitulatif des résultats de calcul du rapport module d'Young/masse volumique	85

INTRODUCTION

Introduction

Les matériaux jouent un rôle important dans le développement des technologies et l'évolution de la civilisation moderne [1, 2]. Les civilisations anciennes ont été nommées d'après les matériaux utilisés à cette époque. Durant l'Âge de la Pierre (10 000-3 000 av.J.-C.), les humains utilisaient uniquement les matériaux disponibles dans leur environnement, tels que la pierre, le bois et l'os. Ils employaient ces matériaux pour fabriquer des armes afin de chasser les animaux pour leur nourriture. Pendant l'Âge du Bronze (3 000 av. J.-C. à 1 000 av. J.-C.), les humains ont appris à extraire le cuivre de ses minerais. Durant l'Âge du Fer (1 000 av. J.-C. à 1860 apr. J.-C.), l'extraction du fer à partir de ses minerais a marqué un autre développement majeur. Des procédés de traitement thermique ont été développés au cours de cette période. À partir de 1860 apr. J.-C., l'Âge de l'Acier a vu l'émergence des procédés Bessemer et à foyer ouvert pour la production de l'acier. L'utilisation générale de l'acier comme matériau de construction a commencé durant cette période. Depuis 1950, l'ère est appelée l'Âge du Silicium. Le développement du silicium a conduit à l'essor de l'électronique, des ordinateurs et de l'automatisation [3, 4]. L'histoire montre clairement que le développement des matériaux est le facteur primordial du progrès des civilisations [1, 5].

Le concepteur met en œuvre ses nouvelles idées grâce à l'utilisation de nouveaux matériaux, car les performances des matériaux conventionnels sont limitées [6 ,7]. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux pour les applications technologiques modernes. Ces nouveaux matériaux doivent présenter une haute efficacité et une grande fiabilité. Ils doivent être légers et combiner plusieurs propriétés. Ils doivent pouvoir être utilisés dans des environnements extrêmes, tels que des températures élevées, des pressions élevées, des températures basses, des pressions basses et des conditions fortement corrosives [8]. Au fil des ans, de nombreux nouveaux matériaux ont été développés pour répondre aux exigences technologiques [9]. Dans certains cas, il n'est pas possible de satisfaire des exigences de propriétés strictes avec un seul type de matériau. C'est pourquoi l'idée d'une combinaison de matériaux a émergé, donnant naissance aux matériaux composites [2, 10]. Les matériaux composites permettent d'obtenir les meilleures propriétés des constituants [7, 11]. Les prévisions indiquent que la demande pour les composites continuera d'augmenter de manière soutenue. Au cours des 50 dernières années, la production de composites synthétiques a connu une augmentation rapide, en particulier celle des composites à renforcement fibré polymérique (FRP) [12]. Récemment, les composites à base de métaux et de céramiques contribuent également de manière significative [13]

CHAPITRE I : FONDEMENTS THÉORIQUES DES COMPOSITES POLYMÈRES RENFORCÉS PAR FIBRES DE VERRE

Chapitre I : Fondements théoriques des composites polymères renforcés par fibres de verre.

I.1. Définition et classification des matériaux composites

I.1.1. Définition

Les matériaux composites sont la combinaison de deux matériaux ou plus de telle sorte que certaines propriétés améliorées ou souhaitées soient obtenues. Dans un composite, la (les) phase(s) dispersée(s) est (sont) distribuée(s) dans un milieu continu appelé matrice. La seule condition est que la phase dispersée conserve son identité originale après le traitement et/ou pendant le service ou le retraitement [3, 4].

Cette définition du matériau composite inclut les composites naturels ainsi que les composites in situ. En réalité, tous les composites naturels sont des composites in situ, dans lesquels la phase de renforcement se développe lors de la formation de la phase matrice. Cette définition exclut les alliages durcissables par vieillissement et autres alliages multiphasiques, puisque la phase dispersée n'est pas stable pendant le service ou la recuisson [4, 5].

Les propriétés des composites dépendent des propriétés des constituants, de leurs proportions relatives, ainsi que de la géométrie, de la distribution et de l'orientation de la phase dispersée. Les facteurs principaux sont les propriétés et la quantité relative des constituants [3, 5].

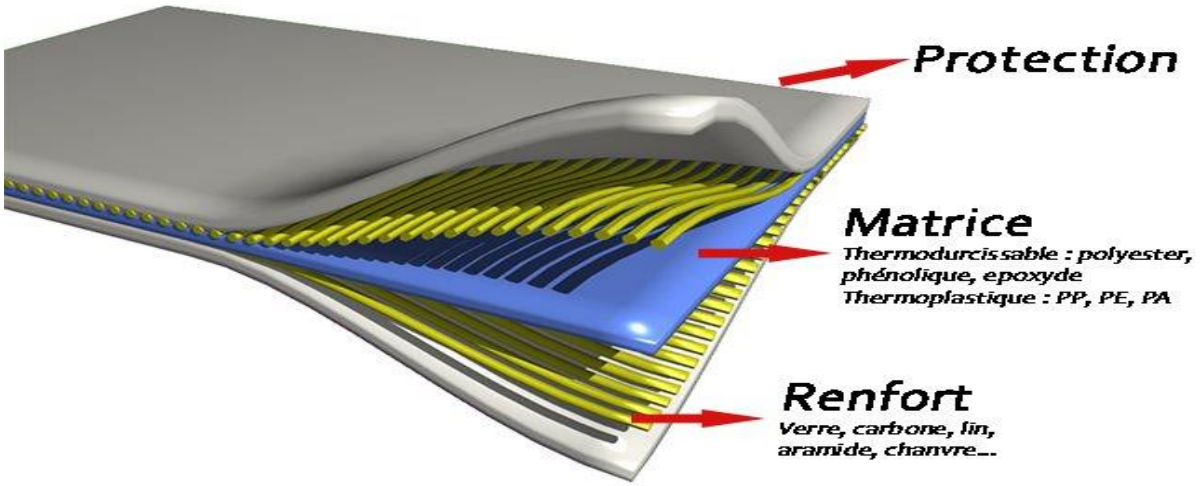


Figure 01 : Une coupe transversale schématique d'un matériau composite.

I.1.2. La structure des matériaux composites

Les matériaux composites ont deux ou plusieurs composants et des interfaces entre eux. Nous appelons les composants principaux le renfort et la matrice, ou phase de renforcement et phase matricielle. La phase de renforcement est un filament continu ou haché, une lamelle ou un granulé. Elle a une haute résistance, un module élevé, une grande dureté et une fragilité prononcée. Sous charge externe, c'est la phase principale porteuse. Elle est dispersée dans le composite et entourée par la matrice, d'où son nom de phase dispersée. La phase matricielle est cohérente, relativement mou et tenace. Nous l'appelons phase continue. Elle entoure le renfort, le soutient et le protège. Sous charge externe, la matrice se déforme en cisaillement. Elle distribue les efforts au renfort et transfère la charge. Les propriétés des composites dépendent du type, des propriétés, de la teneur et de la distribution des composants. Elles dépendent aussi des propriétés du renfort et de son état physique et chimique en surface. Elles dépendent de la structure et des propriétés de la matrice. Elles dépendent enfin de la configuration, de la distribution et du volume du renfort, des procédés de fabrication, des méthodes d'assemblage et des conditions environnementales [13].

I.1.3. Classification

Les matériaux composites peuvent être classés en fonction de la géométrie du renfort et du type de matrice [14, 15].

a. Classification selon de la géométrie du renfort

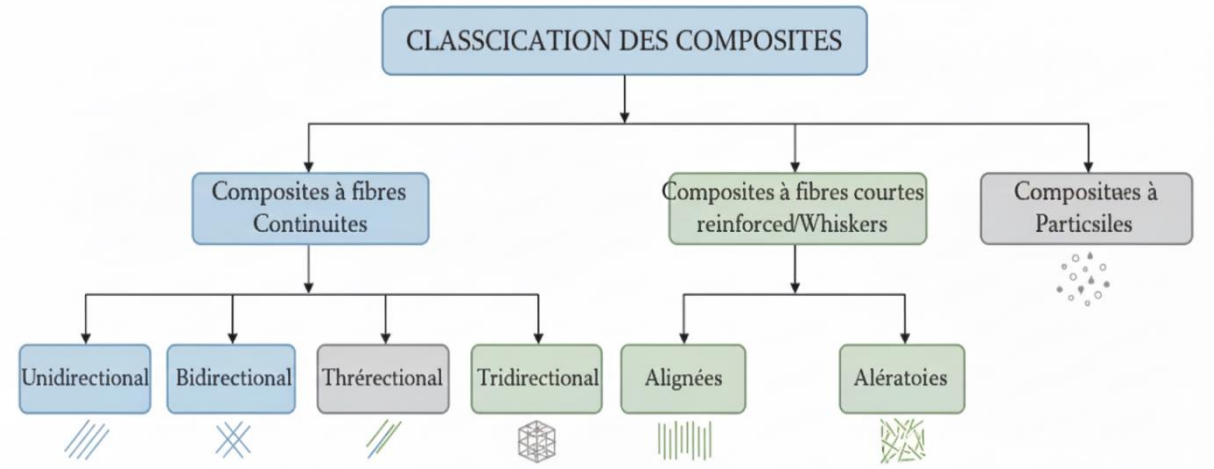


Figure 02 : Classification des composites en fonction de la géométrie du renfort.

Nous distinguons les composites à fibres continues, à fibres courtes (ou whiskers) et à particules. Dans les composites à fibres continues, les fibres sont unidirectionnelles, bidirectionnelles, tridirectionnelles ou plus. Cela donne une forte anisotropie.

Les propriétés mécaniques sont maximales dans les directions des fibres. Les composites à fibres courtes ont deux systèmes. Les fibres alignées renforcent préférentiellement une direction. Les fibres distribuées aléatoirement sont quasi-isotropes.

Leur renforcement est inférieur aux fibres longues continues. Les composites à particules ont des inclusions dispersées dans la matrice. Ils améliorent la rigidité, la dureté et la résistance à l'usure. L'anisotropie est faible comparée aux composites à fibres.

b. Classification selon le type de matrice

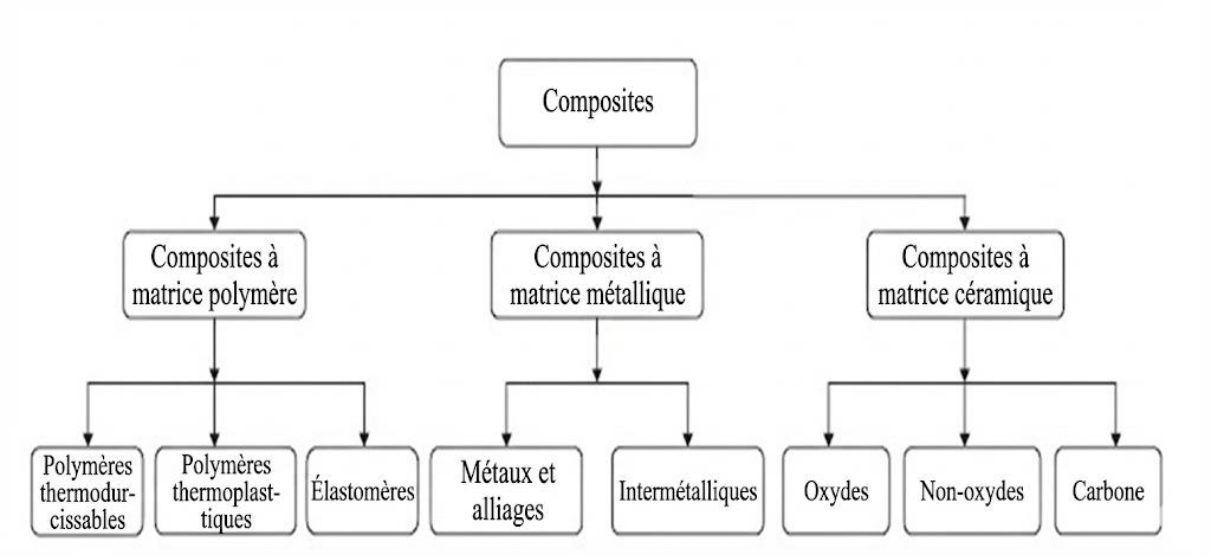


Figure 03 : Classification des composites en fonction des matériaux de matrice.

Nous distinguons trois grandes familles. Les composites à matrice polymère. Les composites à matrice métallique. Les composites à matrice céramique. Les composites à matrice polymère ont une phase continue en polymères. Thermodurcissables, thermoplastiques ou élastomères. Chacun donne des comportements thermomécaniques spécifiques. Possibilités variées de mise en forme et de durabilité. Les composites à matrice métallique utilisent des métaux, alliages classiques ou phases intermétalliques. Ils combinent haute résistance mécanique, rigidité et conductivité thermique. Les composites à matrice céramique ont des matrices à base d'oxydes, de non-oxydes ou de carbone. Nous les employons pour stabilité thermique, résistance à l'oxydation, à l'usure et en environnements sévères.

I.2. Structure et composition du GFRP

I.2.1. Définition

Les composites polymériques renforcés de fibres de verre (GFRP) sont les plus couramment utilisés dans la fabrication des matériaux composites. La matrice comprend des résines organiques, polyester, thermostables, vinylester, phénoliques et époxy [17].

Le comportement mécanique d'un composite renforcé de fibres dépend fondamentalement de la résistance et du module des fibres, de la stabilité chimique, de la résistance de la matrice et de l'adhésion à l'interface fibre/matrice pour permettre le transfert des contraintes [18]. Des compositions adaptées et une orientation des fibres confèrent aux composites GFRP les propriétés et caractéristiques fonctionnelles désirées : égal à l'acier, une rigidité supérieure à celle de l'aluminium et une masse volumique égale à un quart de celle de l'acier [19]. Les divers renforts en GF tels que les longs longitudinaux, le mat tissé, les fibres hachées (distinctes) et le mat haché dans les composites ont été produits pour améliorer les propriétés mécaniques et tribologiques des composites. Les propriétés des composites dépendent des fibres déposées ou stratifiées dans la matrice lors de la préparation des composites [20].

I.2.2. Les fibres

La fibre de verre est un type de plastique renforcé de fibres dans lequel le matériau de renforcement est constitué de fibres de verre. Le fait que la fibre de verre soit également connue sous le nom de plastique renforcé de verre ou plastique renforcé de fibres de verre suggère que c'est pour cette raison. La fibre de verre est généralement tissée pour former un tissu, mais elle peut également être étalée de manière aléatoire ou transformée en feuille. En fonction de son utilisation prévue, la fibre de verre peut être fabriquée à partir de différents types de verre. Divers types de fibres de verre et de tissus de verre sont présentés à la figure 4.

La fibre de verre présente de nombreux avantages par rapport à d'autres matériaux, notamment sa légèreté, sa résistance et sa faible fragilité. La meilleure caractéristique de la fibre de verre est sa capacité à être moulée dans une grande variété de formes complexes. Ainsi, la fibre de verre peut être trouvée dans une variété de produits, notamment les baignoires, les bateaux, les avions et les toits, entre autres [21].



(1) (2)

(3) (4)

(5) (6)

Figure 04 : Prise de vue des fibres de verre et tissu de verre. (1) Mèche conventionnelle ; (2) Mèche tissée ; (3) Fibres coupées ; (4) Natte de fibres coupées ; (5) Fil de verre ; (6) Tissu de verre. [21]

a. Classification et propriétés physiques de différentes fibres de verre

Les fibres de verre sont classées selon leur composition chimique (A, C, D, E, AR, R, S, S-2, etc.), ce qui détermine surtout leur résistance mécanique, électrique ou chimique.

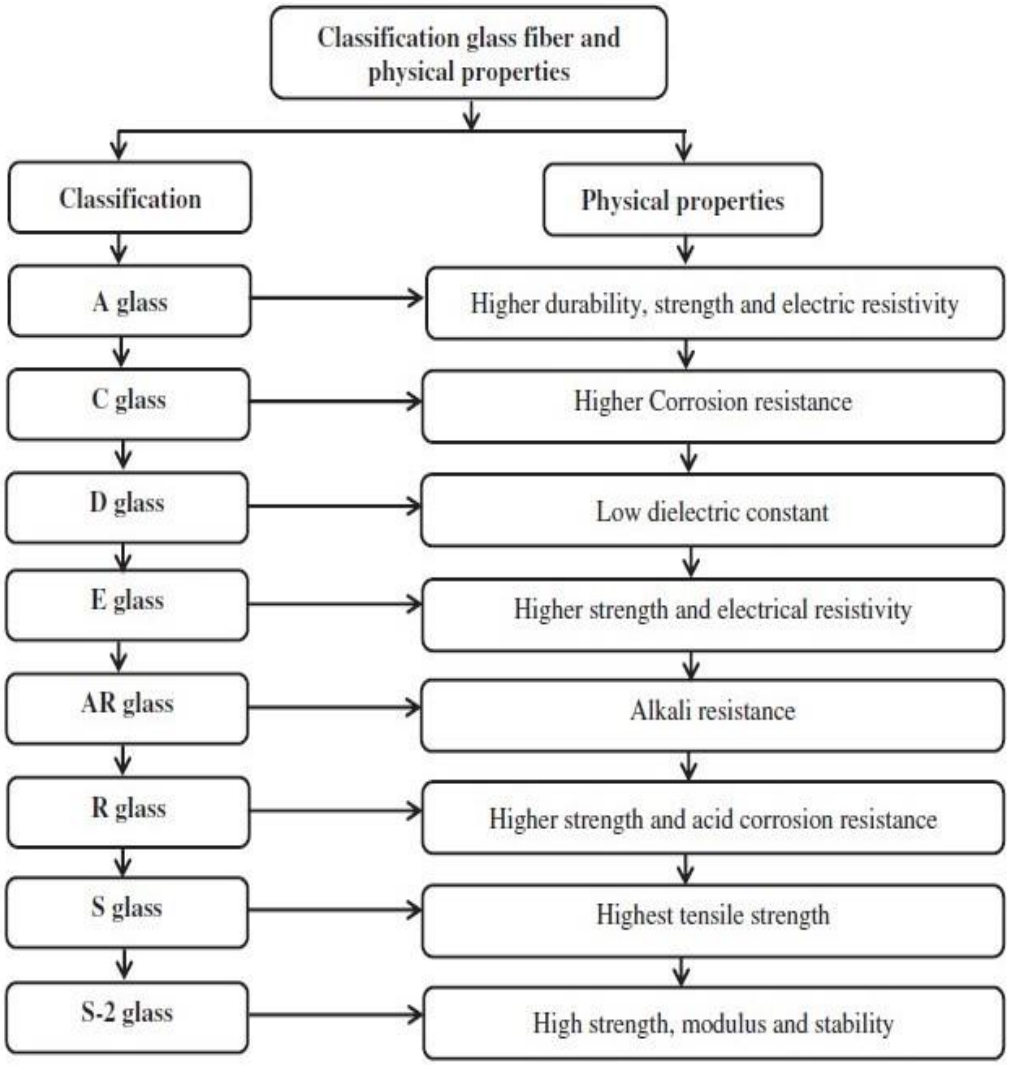


Figure 05 : Classification et propriétés physiques de différentes fibres de verre. [21]

Tableau 01 : Indications générales sur les différents types des fibres de verre [21].

Type	Indications générales
E	Compositions présentant des propriétés électriques, une résistance mécanique et une durabilité adaptée à la plupart des applications.
D	Compositions ayant une faible constante diélectrique.
A	Compositions à forte teneur en alcalins, généralement caractérisées par une résistivité électrique, une résistance mécanique et une durabilité plus faible que celles du verre E.
C	Composition résistante à la corrosion par la plupart des acides.
S	Compositions du système SiO_2–Al_2O_3–MgO présentant une résistance à la traction élevée et un module d'élasticité élevé.
R	Compositions du système SiO_2–Al_2O_3–MgO–CaO présentant un module d'élasticité élevé.
AR	Compositions résistantes à la corrosion par les milieux alcalins.
E-CR	Compositions de type E-glass modifiés pour offrir une meilleure résistance à la corrosion par la plupart des acides.

Tableau 02 : Composition chimique des fibres de verre en percentage de poids (pds%) [21].

Type	(SiO_2)	(Al_2O_3)	TiO_2	B_2O_3	(CaO)	(MgO)	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3
E-glass	55.0	14.0	0.2	7.0	22.0	1.0	0.5	0.3	–
C-glass	64.6	4.1	–	5.0	13.4	3.3	9.6	0.5	–
S-glass	65.0	25.0	–	–	–	10.0	–	–	–
A-glass	67.5	3.5	–	1.5	6.5	4.5	13.5	3.0	–
D-glass	74.0	–	–	22.5	–	–	1.5	2.0	–
R-glass	60.0	24.0	–	–	9.0	6.0	0.5	0.1	–
EGR-glass	61.0	13.0	–	–	22.0	3.0	–	0.5	–
Basalt	52.0	17.2	1.0	–	8.6	5.2	5.0	1.0	5.0

Tableau 03 : Propriétés physiques et mécaniques des fibres de verre [21].

Fibres	Densité (g/cm^3)	Résistance à la traction (GPa)	Module de Young (GPa)	Allongement (%)	Coefficient de dilatation thermique ($10^{-7}/°C$)	Coefficient de Poisson	Indice de réfraction
E-glass	2,58	3,445	72,3	4,8	54	0,2	1,558
C-glass	2,52	3,310	68,9	4,8	63	–	1,533
S_2-glass	2,46	4,890	86,9	5,7	16	0,22	1,521
A-glass	2,44	3,310	68,9	4,8	73	–	1,538
D-glass	2,14	2,415	51,7	4,6	25	–	1,465
R-glass	2,54	4,135	85,5	4,8	33	–	1,546
EGR-glass	2,72	3,445	80,3	4,8	59	–	1,579
AR glass	2,70	3,241	73,1	4,4	65	–	1,562

b. Applications des fibres de verre dans différents secteurs industriels

Dans le domaine des joints industriels, les matériaux isolants pour hautes températures constituent une barrière thermique particulièrement performante. Grâce à leur durabilité, leur innocuité et leurs bonnes propriétés d'isolation thermique, les fibres de verre sont largement privilégiées pour la fabrication de ces joints. Elles assurent non seulement une meilleure isolation, mais contribuent aussi à préserver les équipements, à réduire la consommation énergétique et à renforcer la sécurité du personnel sur site. Ces avantages expliquent l'usage fréquent des fibres de verre dans les secteurs suivants.

- **Industrie des boissons** : les lignes d'embouteillage et les brasseries utilisent fréquemment des caillebotis en fibre de verre.
- **Stations de lavage automobile** : les caillebotis en fibre de verre sont largement employés pour leur résistance à la corrosion et pour créer un contraste visuel dans les

zones auparavant interdites d'accès. Ils améliorent la luminosité à l'intérieur du tunnel de lavage, ce qui met davantage en valeur le nettoyage du véhicule.

- **Industrie chimique** : les caillebotis en fibre de verre sont utilisés pour leurs propriétés antidérapantes, liées à la surface sablée, ainsi que pour leur résistance aux agents chimiques des différentes matrices de résine, chimiquement compatibles avec les produits manipulés.
- **Tours de refroidissement** : celles-ci étant en permanence exposées à l'humidité, elles doivent être protégées contre la rouille, la corrosion et divers risques. Les fibres de verre sont utilisées comme grillage ou écran de protection pour maintenir les personnes et les animaux à distance des zones dangereuses.
- **Quais et marinas** : l'atmosphère saline favorise la corrosion et la dégradation des structures ; les fibres de verre sont donc employées comme solution de protection dans ces environnements.
- **Industrie agroalimentaire** : les caillebotis en fibre de verre sont utilisés dans les abattoirs et ateliers de transformation (volaille, bétail) pour assurer une bonne résistance au glissement et supporter les milieux acides, notamment le sang. Ils sont également répandus dans de nombreux secteurs de préparation alimentaire, où les matériaux de caillebotis alternatifs sont moins performants.
- **Fontaines et aquariums** : les fibres de verre servent à supporter les roches, quelle que soit leur taille, afin de favoriser la circulation et la filtration de l'eau sous ces éléments. Dans les grandes fontaines publiques, des grilles en fibre de verre protègent les buses de pulvérisation et les dispositifs d'éclairage, tout en réduisant le risque de chute ou de noyade des usagers.
- **Secteur manufacturier** : la surface sablée intégrée aux caillebotis en fibre de verre garantit une bonne résistance au glissement dans les zones humides ou soumises aux fuites d'huiles et de fluides hydrauliques.
- **Métallurgie et mines** : les caillebotis en fibre de verre sont utilisés dans les zones chimiquement corrosives des procédés d'affinage électrolytique, où d'autres matériaux de caillebotis ne sont pas autorisés, et ce, suivant les normes internationales ISO.

- **Production d'énergie** : les caillebotis en fibre de verre sont employés dans les zones soumises à des milieux chimiquement agressifs, notamment les installations d'affinage ou de traitement connexes, là encore au détriment d'autres matériaux non compatibles.
- **Installations de traitement de surface (galvanoplastie, électrodéposition)** : ces unités utilisent des caillebotis en fibre de verre pour leurs propriétés antidérapantes.
- **Industrie automobile** : les fibres de verre sont très largement utilisées dans la construction de véhicules. Des composants et kits de carrosserie en fibre de verre se rencontrent aujourd'hui sur le quasi-totalité des automobiles [21].

I.2.3. Polymères

Le monde qui nous entoure regorge de produits polymères. À première vue, les différences entre la plupart des polymères ne sont pas évidentes. Mais tout comme différentes essences de bois étaient utilisées à des fins différentes par le passé (par ex. chêne pour meubles robustes, bois tropicaux pour châssis de fenêtres et bois de santal pour sculptures), différents matériaux polymères sont employés pour diverses applications. Par exemple, les gobelets à café en plastique sont fabriqués en polystyrène (tout comme l'isolant d'un réfrigérateur), l'aspirateur dans un coin de votre chambre étudiante est en ABS résistant aux chocs et votre bouteille d'eau est en polyéthylène inerte. [22]

a. Le rôle des polymères en tant que matrice dans un composite

Dans les composites, les fibres sont incorporées dans un polymère appelé « matrice » (du latin uterus, signifiant « matrice » ou « utérus »). Il peut sembler illogique de compromettre partiellement les hautes caractéristiques de résistance et de rigidité des matériaux fibreux en les mélangeant avec des matériaux polymères. En effet, la plupart des techniques de production reposent au moins partiellement sur l'utilisation du minimum de polymères possible dans le composite. La raison la plus importante et la plus évidente d'incorporer le polymère est qu'il agit comme un « adhésif » et lie les fibres ensemble. En encapsulant une fibre avec du polymère, celle-ci peut supporter des charges compressives plus élevées ; elle est soutenue par la résine. Une fonction moins évidente, mais très importante, du polymère est que les fibres peuvent travailler ensemble plus efficacement, car le polymère transfère les charges d'une fibre à l'autre par des contraintes de cisaillement. Les charges externes sont ainsi mieux réparties sur les fibres dans un composite que dans un faisceau de fibres sèches. Lorsqu'un filament casse, la charge est redistribuée sur les autres filaments. De plus, le polymère détermine largement la sensibilité du composite aux influences externes

telles que l'humidité, les produits chimiques et les ultraviolets. Il influence souvent la couleur, la qualité de surface, l'opacité et la sécurité incendie. En résumé, le rôle du polymère dans un composite ne doit pas être sous-estimé. Le terme « plastiques renforcés de fibres » ne rend pas justice au rôle du polymère, car celui-ci joue un rôle crucial dans le succès d'un matériau composite. [22]

Diverses sortes de polymères sont utilisées dans les composites. Les plus pertinents sont discutés dans les sections suivantes. Mais d'abord, nous classerons les polymères en deux catégories, car la plupart des méthodes de mise en œuvre dépendent de la catégorie à laquelle appartiennent les polymères. Ces catégories sont les thermoplastiques et les thermodurcissables.

b. Thermoplastiques et thermodurcissables

- **Thermoplastiques**

Les thermoplastiques sont des polymères qui fondent sous l'effet de la chaleur, deviennent déformables et retrouvent leur forme solide au refroidissement. La plupart des polymères non renforcés couramment utilisés sont des thermoplastiques. Au niveau moléculaire, les thermoplastiques sont constitués de longues chaînes entremêlées. Lors du chauffage, une certaine liberté de mouvement est acquise par les mouvements moléculaires. À quelques exceptions près, les thermoplastiques ne conviennent généralement pas à l'imprégnation d'un renfort fibreux en raison de leur viscosité (haute viscosité à l'état liquide, liée à l'état moléculaire). Cela empêche le thermoplastique de mouiller correctement les fibres (imprégnation), rendant impossible la formation d'un bon composite. Pour produire des matériaux composites à base de thermoplastiques, des pressions et températures élevées sont nécessaires. Une méthode couramment utilisée consiste à alterner des plis secs avec des films thermoplastiques et à produire un composite par moulage à chaud (ex. : moulage par compression). Alternativement, des fils ou faisceaux de fibres thermoplastiques sont filés conjointement avec le renfort fibreux. Alors, une pression externe plus faible suffit pour obtenir une bonne imprégnation. Un développement récent des procédés est l'infusion de thermoplastiques. Le procédé d'infusion utilise des monomères qui polymérisent pendant le durcissement. Étant donné que les monomères ont de courtes chaînes, ils ne s'entremêlent pas, ce qui entraîne une faible viscosité à l'état liquide et les rend adaptés à l’infusion. [22]

- **Thermodurcissables**

Les résines thermodurcissables (en abrégé : thermodurcissables) ne fondent pas sous l'effet de la chaleur, mais se décomposent finalement. D'un point de vue moléculaire, la plupart des thermodurcissables sont constituées de chaînes relativement courtes, ce qui confère aux polymères non durcis une viscosité très faible. Le durcissement s'effectue en initiant une réaction chimique au cours de laquelle les courtes chaînes forment des liaisons et créent un réseau tridimensionnel « réticulé ». La température est souvent régulée pendant le durcissement. Cela peut également s'appliquer à la pression (selon la méthode de fabrication). La distinction entre thermoplastiques et thermodurcissables n'est pas toujours nette. Les polyesters, classés comme thermodurcissables ci-dessous, peuvent aussi être thermoplastiques. Les résines phénoliques se comportent comme des thermoplastiques jusqu'à une température particulière. [22]

c. Différents types de polymères

Les plastiques thermodurcissables les plus couramment utilisés sont les polyesters, les vinylester et les époxydes. Une comparaison de ces trois révèle immédiatement :

- Les polyesters et les vinylester sont moins coûteux à produire que les époxydes.
- Les époxydes subissent une contraction moindre lors du durcissement que les polyesters et les vinylester.
- Les polyesters sont plus sensibles aux dommages dus à l'osmose.
- Tous les polymères nécessitent au moins deux composants à mélanger : dans le cas des polyesters et des vinylester, il s'agit du monomère et d'un catalyseur (et d'un accélérateur) pour le durcissement ; les époxydes requièrent un durcisseur à mélanger avec le composant principal.
- Une réaction exothermique a lieu dans tous les systèmes. [22]

1. Polyester

Les composites polyester sont largement utilisés, en partie en raison de leur faible coût. Ce matériau est employé à grande échelle dans la construction navale (yachts), l'industrie automobile, les cuves et les tuyauteries, ainsi que dans la pierre artificielle.

Dans le cas du polyester, les composants principaux ont déjà été mélangés (monomères de polyester insaturé et styrène). Cela signifie que le polyester peut durcir à l'intérieur du

conteneur de résine. Si on attend suffisamment longtemps, cela se produit effectivement. À température ambiante, ce processus est très lent et peut être retardé par des additifs spécifiques (inhibiteurs). Pour obtenir un temps de travail acceptable, un catalyseur (par exemple, un peroxyde) est ajouté au polyester non durci (un catalyseur accélère une réaction chimique sans y participer lui-même). Une faible teneur en pourcentage (en masse) suffit pour initier la réaction. [24]

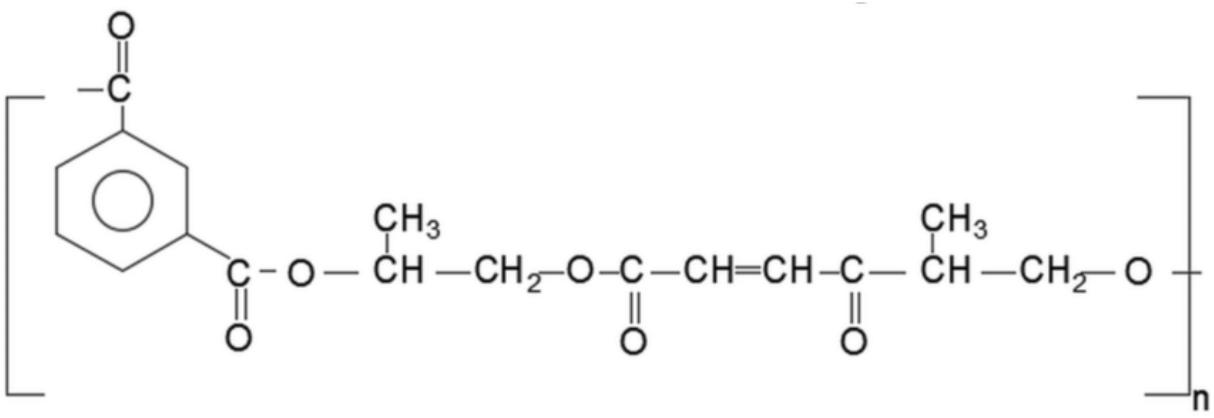


Figure 06 : La structure chimique du polyester qui va servir à notre étude.

Le polyester insaturé est dissous dans environ 35% de styrène (un solvant extrêmement volatil avec un seuil olfactif faible). Lors du durcissement, ce styrène forme des liaisons croisées avec les résines insaturées des chaînes de polyester, entraînant la formation d'une structure tridimensionnelle. La plus grande partie (> 95%) du styrène participe à cette réaction, tandis qu'une partie (< 5%) s'évapore pendant le processus, ce qui est facilement perceptible en raison du faible seuil olfactif – on peut localiser une usine de traitement du polyester simplement en suivant son nez.

Des résines polyester à faible émission de styrène (LSE) existent également. La chaîne moléculaire d'un polyester contient plusieurs groupes réactifs, comme illustré schématiquement à la Figure 6. Le styrène volatil bout facilement à basse pression, ce qui nécessite une attention particulière à la pression dans un procédé d'injection sous vide. Traditionnellement, le polyester est souvent utilisé dans les procédés de stratification manuelle ou de projection (spray-up).

Le polyester est sensible à l'eau, mais cette sensibilité ne s'applique pas à tous les polyesters. L'utilisation d'un polyester à base d'acide isophtalique (au lieu d'ortho-phthalique) permet même la fabrication de planchers de piscines mobiles (voir Figure 7). [24]



Figure 07 : Plancher mobile de piscine (source : Variopool).

2. Vinylester

Les vinylester sont utilisés dans les applications nécessitant une résistance chimique supérieure à celle offerte par les polyesters. Les vinylester sont moins sensibles à l'humidité et peuvent être employés, par exemple, comme revêtement protecteur sur des structures en polyester exposées à l'eau.

Cette faible sensibilité à l'humidité s'explique en partie par la faible proportion relative d'esters (les monomères étant légèrement plus longs) et en partie par le type d'esters situés à proximité de groupes aromatiques, ce qui améliore les propriétés mécaniques. Cela aboutit à un polymère durci plus résistant, représenté schématiquement à la Figure 8. Un inconvénient des vinylester est leur tendance à jaunir (due aux composés éther aromatiques) ; il est judicieux d'utiliser une couche de vinylester comme revêtement protecteur, mais d'un point de vue esthétique, une autre couche peut parfois être appliquée par-dessus. [24]

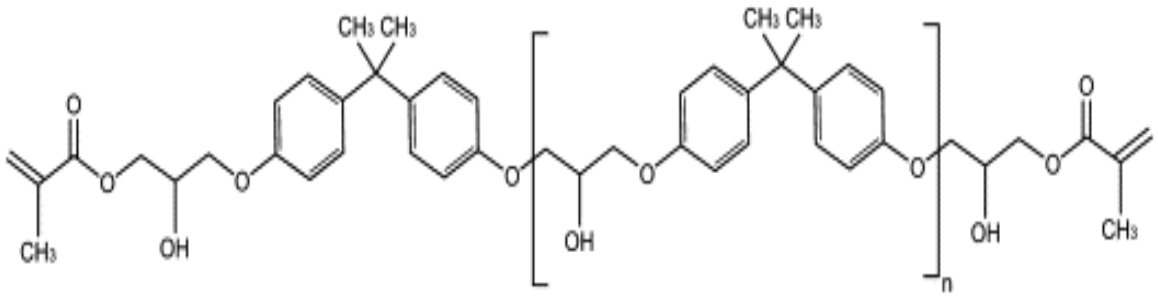


Figure 08 : La structure chimique du vinylester.

3. Epoxy

Les matériaux époxydes sont plus coûteux et appliqués moins fréquemment que les polyesters et les vinylester. Avec l'essor des technologies d'injection sous vide, leur part de marché a augmenté. Une grande proportion des pales d'éoliennes est fabriquée avec des systèmes époxydes, en partie parce que la résistance à la fatigue des époxydes renforcés de fibres est supérieure à celle des polyesters renforcés de fibres (néanmoins, il est important de noter qu'un fabricant majeur de pales, LM Glassfiber, détient une très forte part de marché dans les produits de pales en polyester).

D'un point de vue chimique, les époxydes fonctionnent différemment des polyesters et des vinylester. Le polymère se forme par la combinaison de deux composants, souvent une molécule époxyde et une amine. La réaction est initiée par le mélange, ce qui conduit les composants (molécules époxyde et amines) à former un réseau fermé plus régulier en structure que celui des vinylester. Plusieurs variantes existent pour chacun des deux composants des époxydes.

Les époxydes sont également connus comme adhésifs ; de nombreux adhésifs bi-composants sont à base d'époxyde. Ces adhésifs conviennent particulièrement bien pour le collage des métaux. La composition chimique et la méthode de fabrication des polymères à base d'esters et d'époxydes sont si différentes que certains fabricants se spécialisent dans un type particulier. DSM, par exemple, ne fabrique pas de résines époxydes (bien que les vinylester qu'ils commercialisent soient basés sur des époxydes).

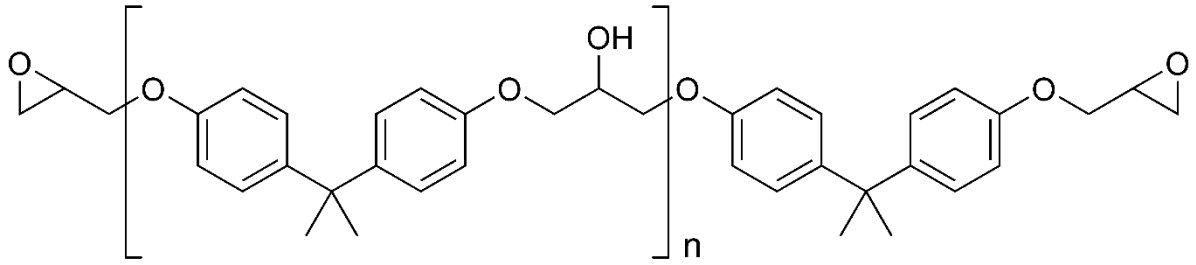


Figure 09 : La structure chimique de l'époxy.

4. Résines phénoliques

Les résines phénoliques sont des thermodurcissables présentant une température de transition vitreuse élevée et de bonnes propriétés de sécurité incendie lorsqu'elles entrent en contact avec des étincelles (elles noircissent sans brûler ni fondre).

Pour cette raison, elles sont fréquemment utilisées dans les cartes de circuits imprimés et les pièces intérieures d'avions et de trains. Elles servent également au collage du contreplaqué et du médium (hardboard). Les inconvénients sont leur fragilité et la libération d'eau lors du durcissement.

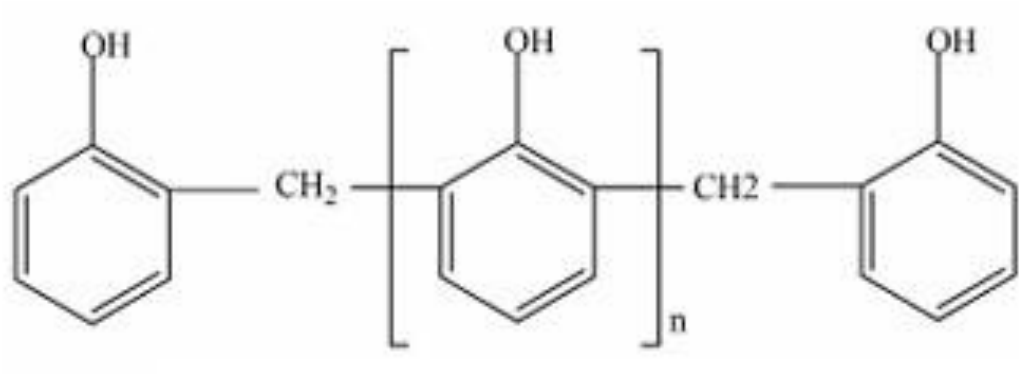


Figure 10 : La structure chimique de la résine phénolique.

d. Propriétés des matériaux

Le Tableau 4 présente quelques propriétés des matériaux polymères. Les propriétés exactes dépendent de la composition chimique des polymères. Les conditions lors du durcissement jouent également un rôle. Notez que l'allongement à la rupture et la résistance ultime des résines jouent un rôle limité dans la plupart des structures composites.

Dans un composant fortement chargé, de nombreuses fibres sont orientées dans la direction de la charge. Puisque l'allongement à la rupture des fibres est souvent plus faible. [23]

Tableau 04 : Récapitulatif de quelques propriétés des résines

Propriété	Polyester	Vinylester	Époxy
Rigidité [GPa]	2,4 – 4,6	3 - 3,5	3,5
Résistance ultime [MPa]	40 – 85	50 – 80	60 – 80
Déformation ultime [%]	1,2 – 4,5	5	3– 5
Densité [kg/m³]	1150 – 1250	1150 – 1250	1150– 1200
Retrait au durcissement [%]	6 – 8	5 – 7	< 2

Les résines s'étireront jusqu'au point de rupture des fibres. La résistance ultime des fibres est toutefois beaucoup plus élevée, et comme les fibres sont plus rigides que les résines, elles absorberont la majeure partie des contraintes. [23]

La ténacité des résines (non indiquée dans le tableau) joue un rôle important, particulièrement en ce qui concerne l'impact et la fatigue. Le retrait est également crucial : lors d'un fort « retrait au durcissement », une nappe composite se rétracte davantage dans la direction transversale aux fibres que dans la direction des fibres. Dans le cas d'une structure laminée asymétrique, cela peut provoquer une déformation indésirable au durcissement. Des « contraintes de retrait » ou « contraintes résiduelles » apparaissent dans une nappe et un laminate en raison d'un retrait inégal lors du durcissement, car la résine se rétracte mais pas les fibres. Notez que les résines époxydes subissent un retrait volumique plus important lors du durcissement que la valeur indiquée dans le tableau (environ 5%). En raison d'un mécanisme de durcissement différent, un époxyde se rétracte fortement alors qu'il est encore liquide, limitant ainsi l'effet sur les contraintes résiduelles. Cela explique pourquoi les composites époxydes présentent de bonnes propriétés en fatigue. [23]

I.3. Les méthodes de moulages du composite

La fabrication de composites FRP implique la réalisation de préformes de fibres, suivies de leur renforcement par le matériau matriciel via diverses techniques. Les préformes de fibres consistent en le tissage, le tricotage, le tressage et la couture de fibres sous forme de nappes longues ou de structures en mat [25–27]. Les préformes permettent d'atteindre un haut niveau d'automatisation avec l'assistance de la robotique, qui offre un contrôle sur l'angle des fibres et la teneur en fibres dans chaque zone de la pièce à mouler. [28]

I.3.1. Procédés de mise en œuvre conventionnels

Les préimprégnés sont une combinaison de fibres et de résine non polymérisée, enrobée d'une résine thermoplastique ou thermodurcissable, qui ne nécessite que la température pour être activée. Ces préimprégnés sont des matériaux prêts à l'emploi où les couches pré-imprégnées sont découpées et déposées dans le moule ouvert. [28].

Dow Automotive Systems a développé VORAFUSE, une technique combinant résine époxyde et fibre de carbone pour des applications de préimprégnés, afin d'améliorer la manipulation des matériaux et le temps de cycle dans le moulage par compression des structures composites. En collaboration avec diverses entreprises automobiles, ils ont réalisé une réduction de poids significative, conduisant à une fabrication efficace des structures composites CFRP. [29]

La figure 11 présente le procédé de stratification manuelle, qui est le procédé de fabrication composite en moule ouvert le plus courant et le plus largement utilisé. Initialement, les préformes fibreuses sont placées dans un moule où une fine couche de revêtement antiadhésif est appliquée pour faciliter l'extraction. Le matériau résineux est versé ou appliqué au pinceau sur le renfort, et un rouleau est utilisé pour forcer la résine dans les tissus afin d'assurer une interaction renforcée entre les couches successives de renfort et de matrice [30–32].

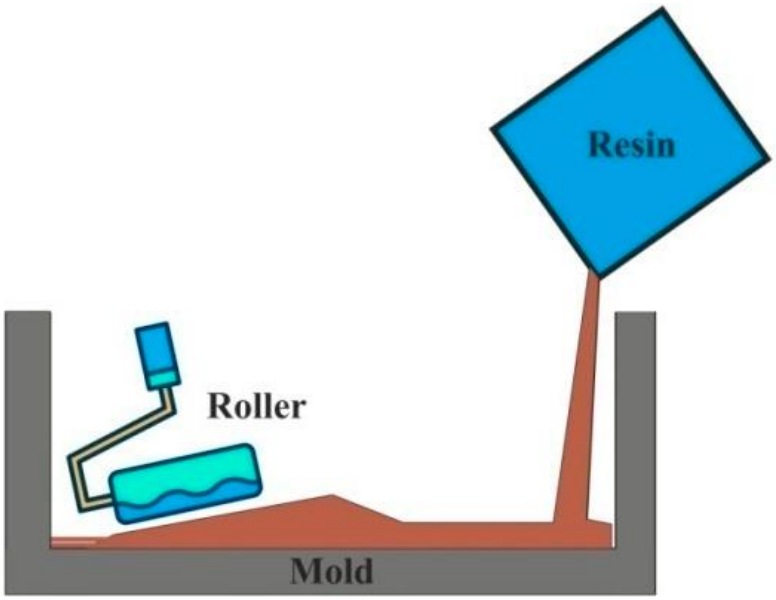


Figure 11 : Procédé de stratification manuelle. [69]

La technique de projection (spray-up) ne diffère pas fondamentalement de la stratification manuelle. Elle utilise toutefois un pistolet qui projette simultanément de la résine et des fibres coupées sur un moule, tandis qu'un rouleau assure leur intégration dans le matériau matriciel. Ce procédé, illustré à la figure 12, est un type de technique en moule ouvert où les fibres coupées offrent une bonne conformabilité et une vitesse d'exécution supérieure à celle de la stratification manuelle. [33, 34]

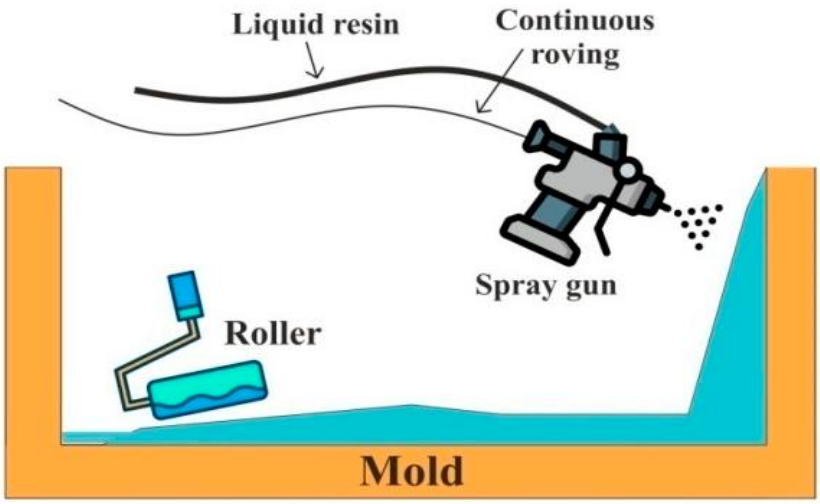


Figure 12 : Procédé de projection (spray-up). [69]

Le moulage sous sac à vide utilise un film souple en matériau tel que le nylon, le polyéthylène ou le poly (alcool vinylique) (PVA) pour enfermer et sceller la pièce vis-à-vis de l'air extérieur. La technique de moulage sous sac à vide est souvent réalisée en combinaison avec la stratification manuelle. Le stratifié est d'abord réalisé par stratification manuelle, puis placé entre le sac à vide et le moule pour assurer une bonne infusion des fibres dans le matériau matriciel. [35, 36]

L'air entre le moule et le sac à vide est ensuite extrait par une pompe à vide tandis que la pression atmosphérique comprime la pièce. Le procédé est bien illustré à la figure 13. Des composites hiérarchiques ont été préparés avec des renforts multichaux de fibres de carbone par procédé de mise en sac sous vide, éliminant les risques de porosité détectable et d'imprégnation incorrecte des doubles renforts, avec des augmentations des propriétés en flexion et en cisaillement interlaminaire de 15% et 18% respectivement. [37]

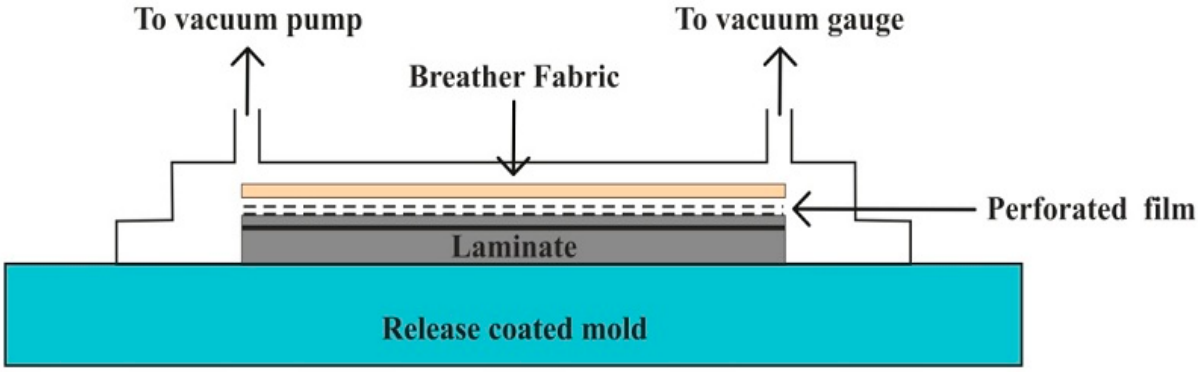


Figure 13 : Procédé de moulage sous sac à vide. [69]

Le tapis de renfort fibreux préforme ou le roving tissé est disposé dans la moitié inférieure du moule, et la résine préchauffée est injectée sous pression par un injecteur [32]. Le mécanisme du procédé de moulage par transfert de résine (RTM) est illustré à la figure 14. Une variété de combinaisons de matériaux fibreux avec leurs orientations, y compris des renforts 3D, peut être obtenue par RTM [38, 39]. Ce procédé produit des pièces structurales composites de haute qualité et haute résistance, avec une qualité de surface correspondant à celle du moule [40].

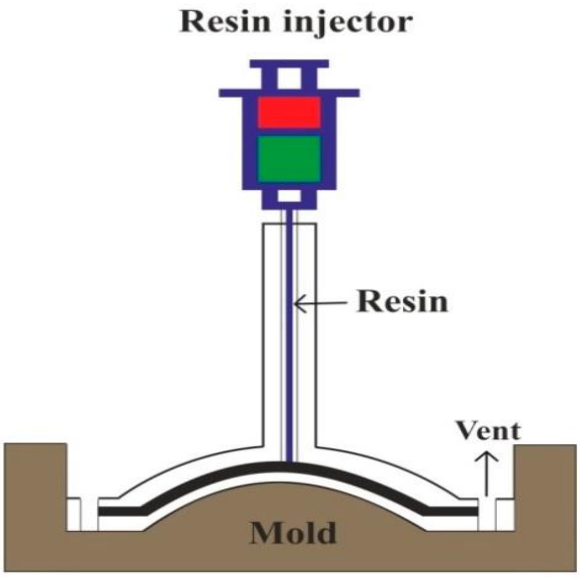


Figure 14 : Procédé de moulage par transfert de résine (RTM). [69]

L'infusion sous vide ou moulage par transfert de résine assisté par vide (VARTM) est un développement récent où les fibres préformées sont placées sur un moule et un tube perforé est positionné entre le sac à vide et le réservoir de résine. La force du vide aspire la résine à travers les tubes perforés sur les fibres pour consolider la structure stratifiée, comme illustré à la figure 15. Ce procédé élimine tout excès d'air dans la structure composite, ce qui le rend populaire pour la fabrication d'objets volumineux comme les coques de bateaux et les pales d'éoliennes [41, 42]. Pour améliorer la résistance des composites textiles, les fibres naturelles sont traitées en surface. Un composite à base de fibres de lin traitées à l'alcali renforcé de résine époxy acrylate fabriqué par technique VARTM a présenté une amélioration de la résistance à la traction de 19,7% [43].

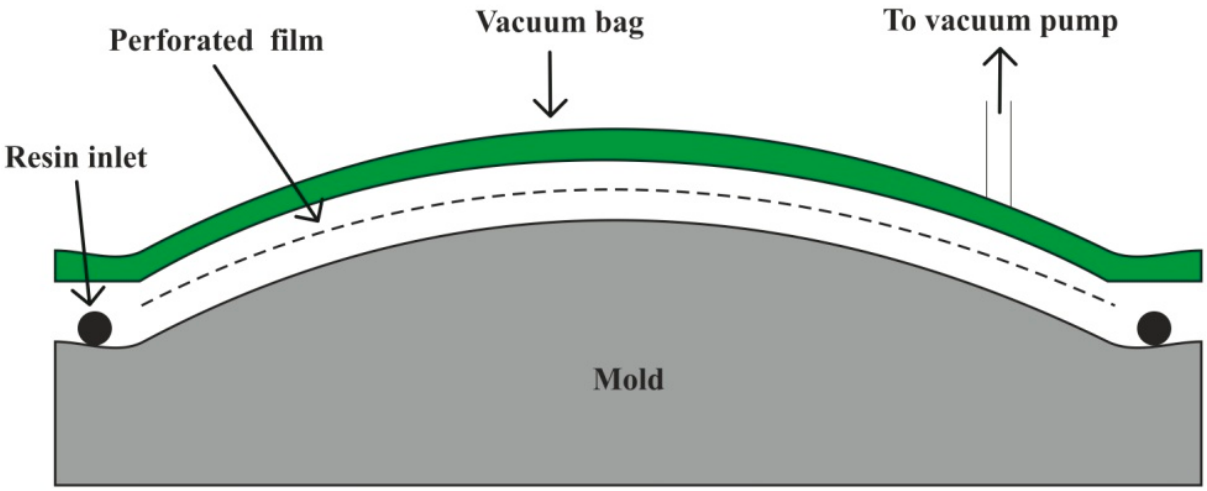


Figure 15 : Procédé d'infusion sous vide. [69]

Nous utilisons des moules préchauffés montés sur une presse hydraulique ou mécanique. Ainsi, nous préparons un paquet de renfort à partir de préimprégnés. Nous le plaçons ensuite entre les deux moitiés du moule. Puis, nous pressons les moitiés l'une contre l'autre. De cette façon, nous obtenons la forme désirée du moule.

La figure 16 représente le traitement étape par étape du moulage par compression. Il offre un temps de cycle court, un haut degré de productivité et une automation avec une stabilité dimensionnelle, ce qui lui permet de trouver des applications variées dans l'industrie automobile [44–46]. Une dispersion de 35% d'éléments de charge contenant des fibres de sisal et des particules de dioxyde de zirconium (ZrO_2) dans la matrice de polyesters insaturés (PI) a été obtenue par la technique de moulage par compression, qui a présenté des propriétés mécaniques optimales lors des tests effectués par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X et spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (47). Un composite à matrice polymère époxy renforcée par des fibres de jute a été fabriqué en utilisant la technique de mise en œuvre manuelle suivie du moulage par compression à une température de durcissement comprise entre 80 °C et 130 °C. Une amélioration des propriétés mécaniques a été observée, avec une résistance à la traction maximale de 32,3 MPa, une résistance à la flexion de 41,8 MPa et une ténacité à l'impact de 3,5 joules [48].

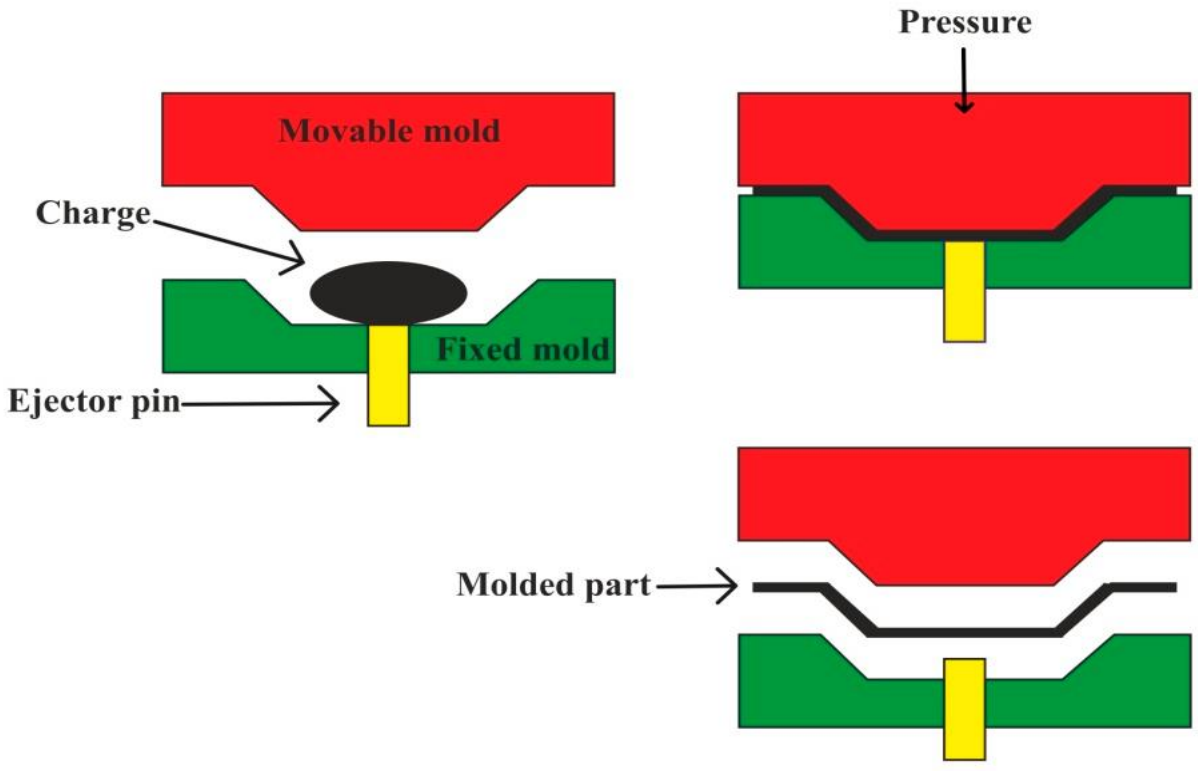


Figure 16 : Procédé de moulage par compression. [69]

Le procédé de pultrusion peut être expliqué (figure 17) comme suit : des brins de fibres continues sont tirés à travers un bain de résine, qui sont ensuite consolidés dans une matrice chauffée. Il s'agit d'un procédé continu, utile pour la fabrication de composites à section transversale constante et de longueur relativement plus importante ; il permet une production avec un haut degré d'automatisation et un coût de production réduit [49– 51].

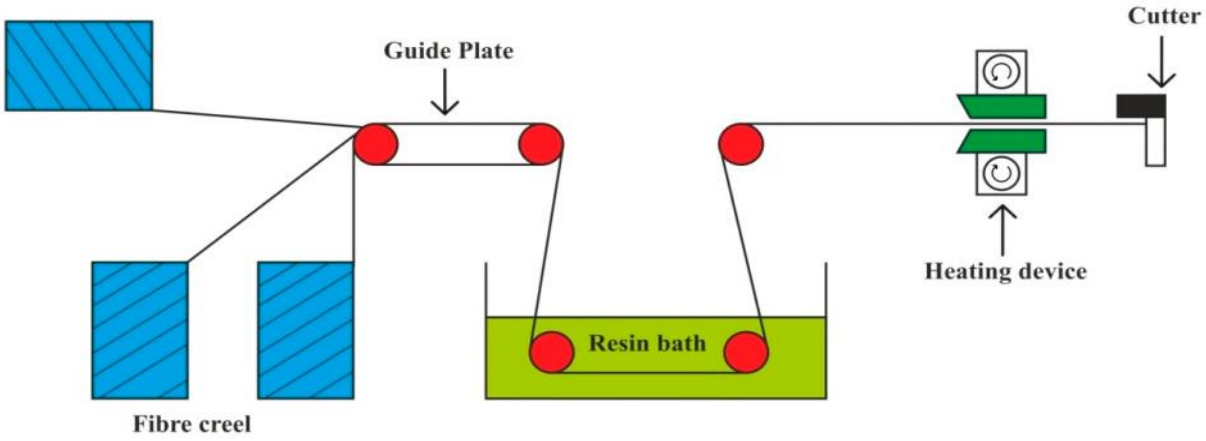


Figure 17 : Procédé de pultrusion. [69]

Le moulage par injection permet de fabriquer des pièces composites avec une haute précision et des temps de cycle très courts. Dans un procédé typique de moulage par injection, des composites fibreux sous forme de granulés sont alimentés par une trémie, puis convoyés par une vis dans un canon chauffé, comme illustré à la figure 18. Une fois la quantité requise de matériau fondue dans le canon, la vis injecte le matériau à travers une buse dans le moule, où il est refroidi et acquiert la forme désirée [52]. Le moulage par injection s'avère très efficace pour les encapsulations thermoplastiques de produits électroniques requis dans les industries médicales [53]. Une amélioration de la compatibilité fibre-matrice et de l'uniformité de la dispersion des fibres dans le matériau de matrice est obtenue lors des traitements de surface des biocomposites [54].

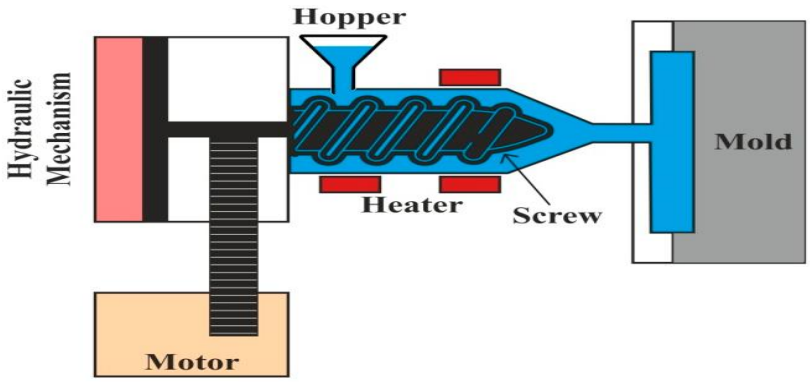


Figure 18 : Procédé de moulage par injection. [69]

I.3.2. Procédés de fabrication avancés

La nanotechnologie émergente a incité les chercheurs à explorer de nouvelles techniques de fabrication de fibres à l'échelle nanométrique pour la production de composites. Une technique de fabrication de fibres électrostatiques appelée électrofilage utilise des forces électriques pour générer des fibres continues de deux nanomètres à plusieurs micromètres. La solution polymère éjectée à travers une filière forme une fibre continue, qui est collectée au niveau du collecteur illustré à la figure 19. Elle offre des propriétés physiques et mécaniques améliorées, une flexibilité sur les paramètres de procédé, un rapport surface/volume élevé et une porosité élevée ; par conséquent, elle trouve des applications potentielles dans divers domaines biomédicaux tels que la cicatrisation des plaies, les échafaudages pour l'ingénierie tissulaire, la délivrance de médicaments, comme membrane dans les capteurs biologiques, l'immobilisation d'enzymes, les cosmétiques, etc. [55, 56].

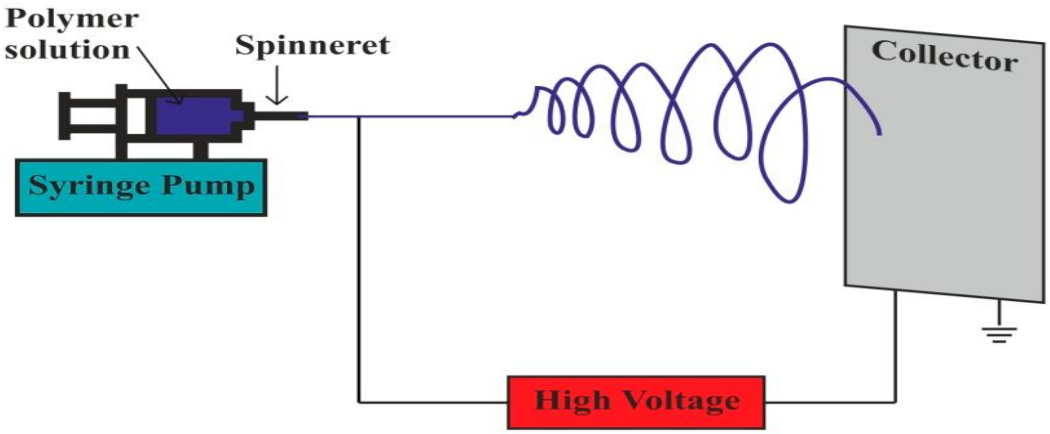


Figure 19 : Procédé d'électrofilage. [69]

La fabrication additive (FA) offre un haut niveau de complexité géométrique pour la fabrication d'objets entièrement personnalisés, car elle tire parti de la conception assistée par ordinateur et élimine le besoin de moules, ce qui permet d'économiser sur les coûts et le temps du procédé de fabrication [57, 58]. La FA est l'une des technologies de pointe en fabrication de composites, car elle offre une large gamme de choix pour le volume de fibres et l'orientation des fibres. Elle permet de transformer rapidement une idée de conception en produit final sans gaspillage de matériau ni de temps de cycle, ce qui la rend idéale pour le prototypage et la personnalisation [59– 61].

Techniques de fabrication spécialement développées : La fabrication de composites à matrice métallique renforcés par fibres de carbone (CF-MMC) implique la métallurgie des poudres, le collage par diffusion, l'agitation de fusion, le coulage par pression, l'infiltration

liquide, le dépôt ionique et le projection plasma. Chacune de ces techniques offre des avantages distincts pour la fabrication des CF-MMC. La métallurgie des poudres et l'agitation de fusion étant les plus simples et les plus économiques ; le collage par diffusion utilise des outils spécialement conçus, où des préformes de fibres de carbone sont préparées par infiltration dans un liant polymère puis empilées avec des tôles métalliques. Le coulage en slurry est réalisé à la température de solidification du matériau de matrice métallique, éliminant la probabilité de réactions interfaciales et de dégradations de l'interface [62].

I.3.3. Techniques de fabrication automatisées

Il s'agit d'un procédé continu qui offre une auto-automatisation, conduisant à une réduction des coûts. Le bobinage filamentaire est utile pour créer des pièces composites axisymétriques, ainsi que certaines pièces non axisymétriques, telles que des coudes de tuyaux [63]. Actionnés par plusieurs poulies, des nappes continues de préimprégnés, des rovings et des monofilaments sont faits passer à travers un bain de résine et collectés sur un mandrin rotatif, comme illustré à la figure 20. Ensuite, après application d'un nombre suffisant de couches, le mandrin, qui possède la forme désirée du produit, est mis en cure à température ambiante [64.65]. La technique récemment développée de bobinage filamentaire robotisé (RFW) est équipée d'un robot industriel doté d'un système d'alimentation et de dépôt. Elle offre des avantages en termes de contrôle du procédé, de répétabilité et de temps de fabrication en remplaçant l'opérateur humain [66].

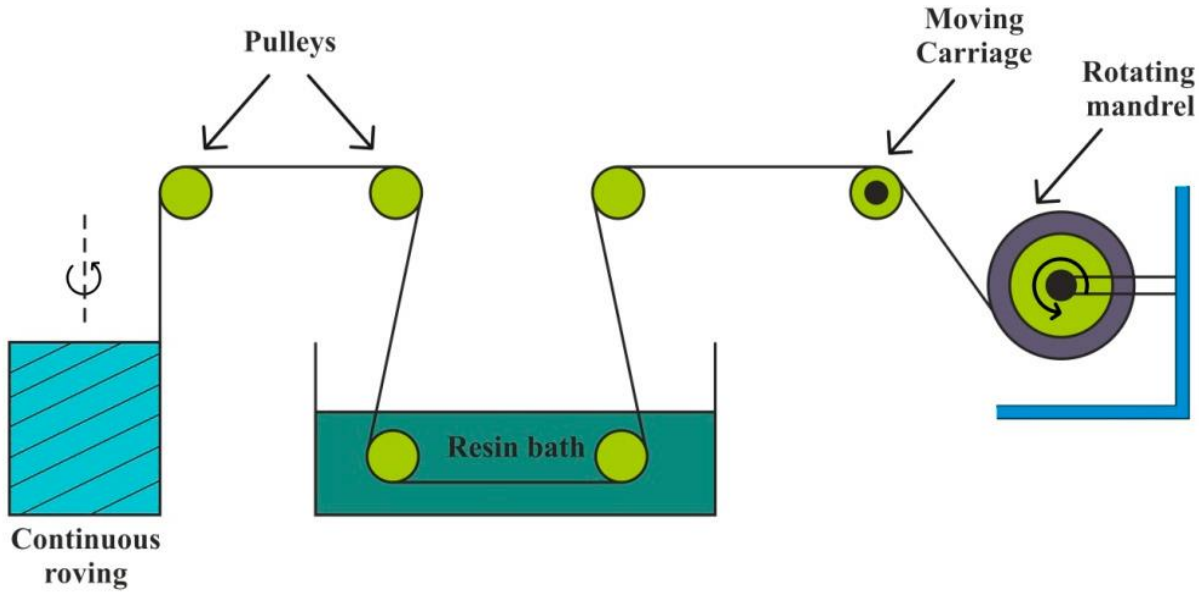


Figure 20 : Bobinage filamentaire. [69]

Les techniques de mise en œuvre automatisée de bandes (ATL) et de pose automatisée de fibres (AFP) sont efficaces pour les grandes structures composites planes ou à courbure simple, car elles utilisent l'assistance d'un robot articulé multi-axes, où le matériau est déposé conformément à un trajet défini par commande numérique par ordinateur (CNC).

Le procédé AFP implique la mise en œuvre individuelle de préimprégnés en laminés sur un mandrin à l'aide d'une machine de pose de fibres à commande numérique, qui sont ensuite retirés en tirant sur des bobines de retenue [67].

Les structures composites sont fabriquées rapidement et avec précision, mais les coûts liés à l'emploi d'équipements spécialisés rendent ces technologies inaccessibles aux fabricants de petite et moyenne échelle [68].

I.4. Lois de mélange des composites

Les propriétés d'un composite dépendent des propriétés des phases constituantes ainsi que de leurs proportions relatives, taille, forme, distribution et orientation de la phase dispersée. Ces caractéristiques sont illustrées à la Figure 21.

La proportion des constituants peut être exprimée soit en fraction massique, soit en fraction volumique. La fraction massique est pertinente pour la fabrication tandis que la fraction volumique est couramment utilisée dans les calculs des propriétés. Les fractions massique et volumique sont liées entre elles par la densité(ρ). [70]

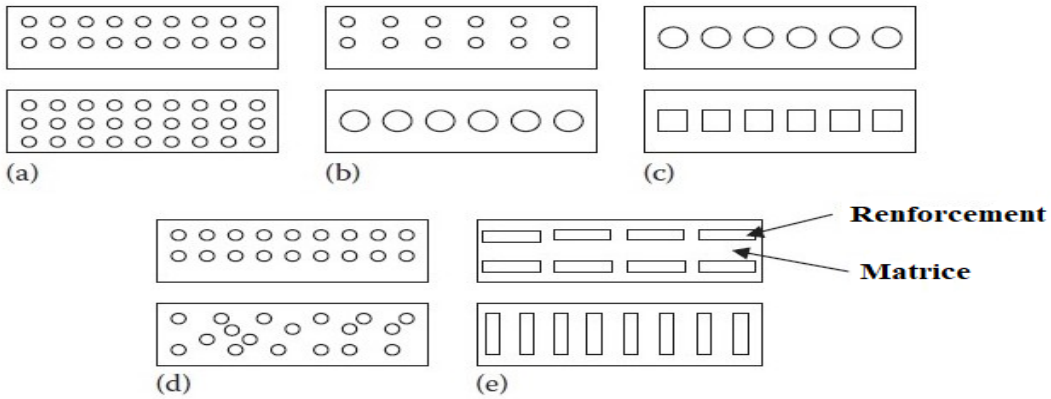


Figure 21 : Schéma des caractéristiques géométriques et spatiales des renforts dans les composites : (a) concentration, (b) taille, (c) forme, (d) distribution, (e) orientation. [70]

Équation (1)

$$W_r = \frac{w_r}{w_c} = \frac{\rho_r}{\rho_c} V_r$$

Où les indices *r* et *c* désignent le renfort et le composite ; *W* et *V* sont les fractions massique et volumique ; *w* est la masse ; ρ est la masse volumique.

De même,

Équation (2)

$$W_m = \frac{w_m}{w_c} = \frac{\rho_m}{\rho_c} V_m$$

Où l'indice m désigne la matrice.

La densité peut être déterminée si les fractions volumiques ou massiques des constituants sont connues. Lorsque les fractions volumiques sont connues, alors :

Équation (3)

$$\rho_c = \rho_r V_r + \rho_m V_m$$

Équation (4)

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{W_r}{\rho_r} + \frac{W_m}{\rho_m}$$

L'équation (3) donne la densité du composite par la somme des densités des constituants pondérées par leurs fractions volumiques. Cette équation s'applique non seulement à la densité mais, sous certaines conditions, à d'autres propriétés des composites. Une forme généralisée de cette équation est :

Équation (5)

$$X_c = X_r V_r + X_m V_m$$

où X représente une propriété particulière, et les indices c, r, et m désignent respectivement le composite, le renfort, et la matrice.

Cette équation est connue sous le nom de règle des mélanges ou loi des mélanges.

I.4.1. Modèle parallèle

Pour estimer la rigidité longitudinale (c'est-à-dire dans la direction des fibres), on utilise le modèle parallèle (voir Figure 22). Dans ce modèle, un composite est schématisé

comme un « bloc » de matériau fibreux juxtposé à un bloc de matériau résineux. La rigidité du composite est alors calculée comme indiqué ci-après. Ce calcul est analogue au couplage électrique en parallèle, par exemple. Dans les équations, les symboles E, F, A, v, σ et ε (les lettres grecques sigma et epsilon) désignent respectivement le module d'élasticité, la force, la surface, la fraction volumique, la contrainte et la déformation. Noter que la fraction volumique dans ces sections prismatiques est équivalente à une fraction surfacique. Les indices c, f et m correspondent au composite, à la fibre et à la résine (matrice). [71]

Équation (6)

$$F = \sigma_c A_c = \sigma_c\left(A_f + A_m\right) = F_f + F_m = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m$$

Équation (7)

$$\sigma_C = \frac{\sigma_f A_f + \sigma_m A_m}{A_C} = v_f \sigma_f + v_m \sigma_m$$

Les valeurs de déformation des fibres et de la matrice sont égales.

Équation (8)

$$\varepsilon_f = \frac{\sigma_f}{E_f} = \varepsilon_m = \frac{\sigma_m}{E_m} = \varepsilon_c = \frac{\sigma_c}{E_c}$$

Équation (9)

$$\varepsilon_f = \frac{v_f \sigma_f + v_m \sigma_m}{E_c}$$

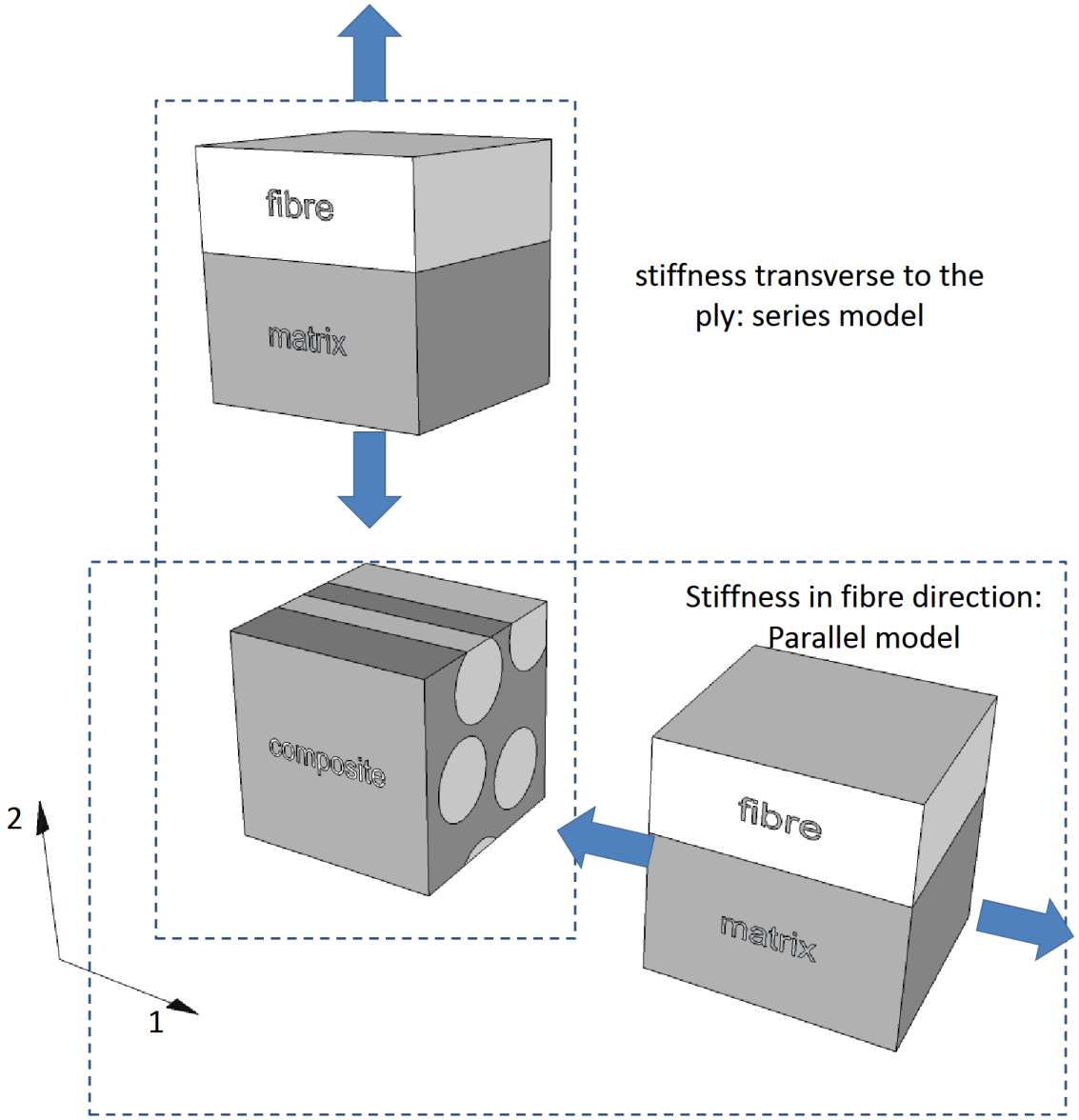


Figure 22 : Composite simplifié en un modèle série et parallèle. [71]

Équation (10)

$$E_c = \frac{v_f\sigma_f + v_m\sigma_m}{\varepsilon_c} = \frac{v_f\sigma_f}{\varepsilon_f} + \frac{v_m\sigma_m}{\varepsilon_m} = v_f E_f + v_m E_m$$

I.4.1. Modèle série

Le modèle le plus simple permettant de déterminer la rigidité transversale est le **modèle série** (voir Figure 22). Dans ce modèle, la situation est telle que les contraintes doivent être égales :

Équation (11)

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f$$

Équation (12)

$$E_c\varepsilon_c = E_m\varepsilon_m = E_f\varepsilon_f$$

Équation (13)

$$\sigma_c = E_c(v_m\varepsilon_m + v_f\varepsilon_f)$$

Équation (14)

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\varepsilon_c}{\sigma_c} = \frac{v_m + v_f}{\sigma_c} = \frac{v_m}{\sigma_m} + \frac{v_f}{\sigma_f}$$

Équation (15)

$$\frac{1}{E_c} = \frac{v_m}{E_m} + \frac{v_f}{E_f}$$

En pratique, il n'est pas justifié de se fier aux valeurs prédites telles que celles dérivées ci-dessus. Le modèle série en particulier n'est pas entièrement cohérent avec les situations réelles. Pour cette raison, de nombreux modèles améliorés ont été développés, par exemple la méthode de **Halpin-Tsai**. Les expériences fournissent souvent une compréhension plus précise des propriétés de rigidité d'un matériau spécifique. [71]

I.5. Avantages et limites du GFRP dans les applications industrielles

Les matériaux composites GFRP (Glass Fiber Reinforced Polymer) offrent un excellent rapport poids/résistance dans les applications industrielles, mais présentent des limites en termes de recyclage et de résistance à la compression. [72]

a. Avantages du GFRP

- **Mécaniques** : Haute résistance à la traction (1000-3500 MPa), excellente rigidité en flexion et fatigue, légèreté (densité ~2,5 g/cm³, ¼ de l'acier). [74]
- **Performance** : Résistance supérieure à la corrosion (eau salée, produits chimiques), isolation électrique/thermique, durabilité >75 ans sans entretien. [75]
- **Économiques** : Coût cycle de vie bas (réduction maintenance 80%), fabrication rapide (pultrusion), réduction coûts transport/manutention jusqu'à 75%. [76]
- **Environnementaux** : Faible énergie de production (3,1 MJ/kg vs 18 MJ/kg acier), empreinte CO_2 réduite de 90%, poids léger diminue consommation carburant en transport. [74]

b. Limites du GFRP

- **Mécaniques** : Faible résistance compression/impact, module d'élasticité bas (30-40 GPa), fragilité sous vibrations ou charges dynamiques. [72]
- **Performance** : Sensibilité UV/chaleur (>200°C), usinage difficile (poussière abrasive), comportement anisotrope (propriétés directionnelles).
- **Économiques** : Coût initial élevé (équipements spécialisés), pénurie main-d'œuvre qualifiée, standardisation limitée. [73]
- **Environnementaux** : Recyclage complexe (séparation fibre-résine), déchet fin de vie polluants, dépendance ressources non renouvelables (verre, pétrole).

c. Comparaison avec acier et aluminium

Tableau 05 : Comparaison des propriétés du GFRP, de l'acier et de l'aluminium dans les applications industrielles. [72-74]

Critère	GFRP	Acier	Aluminium
Densité (g/cm³)	2,5 (léger, ¼ acier)	7,8 (lourd)	2,7 (moyen)
Résistance traction (MPa)	1000-3500 (haute)	~400-500 (moyenne)	~300 (moyenne)
Résistance corrosion	Excellente (non rouille)	Mauvaise (rouille)	Bonne (mais salinité)
Coût initial	Moyen-élevé	Bas	Moyen
Coût cycle de vie	Bas (maintenance nulle)	Élevé (entretien)	Moyen (entretien modéré)
Énergie production (MJ/kg)	3,1	18	Élevée (similaire acier)
Empreinte CO_2 (t/t)	0,18	1,8	Moyenne
Recyclabilité	Limitée	Excellente	Excellente

Le GFRP surpasse l'acier en corrosion et poids pour les environnements agressifs (marin, ponts), mais l'acier domine en compression et coût initial ; l'aluminium offre un compromis poids/corrosion, mais GFRP excelle en durabilité longue terme. [75, 76]

CHAPITRE II : RENFORCEMENT PAR NANOPARTICULES DANS LES MATRICES POLYMÈRES

Chapitre II : Renforcement par nanoparticules dans les matrices polymères

II.1. Introduction aux nanocomposites polymères

II.1.1. Nanotechnologie

La nanotechnologie est l'ingénierie au niveau atomique ou moléculaire. C'est le terme collectif pour une large gamme de technologies, techniques de traitement et mesures qui impliquent la manipulation de la matière à l'échelle la plus petite (de 1 à 100 nanomètres). Le préfixe nano provient du mot grec νᾶνος ou du mot latin nannus, tous deux signifiant nain. Il a été adopté comme préfixe officiel du SI signifiant 10^{-9} d'une unité de base du SI.

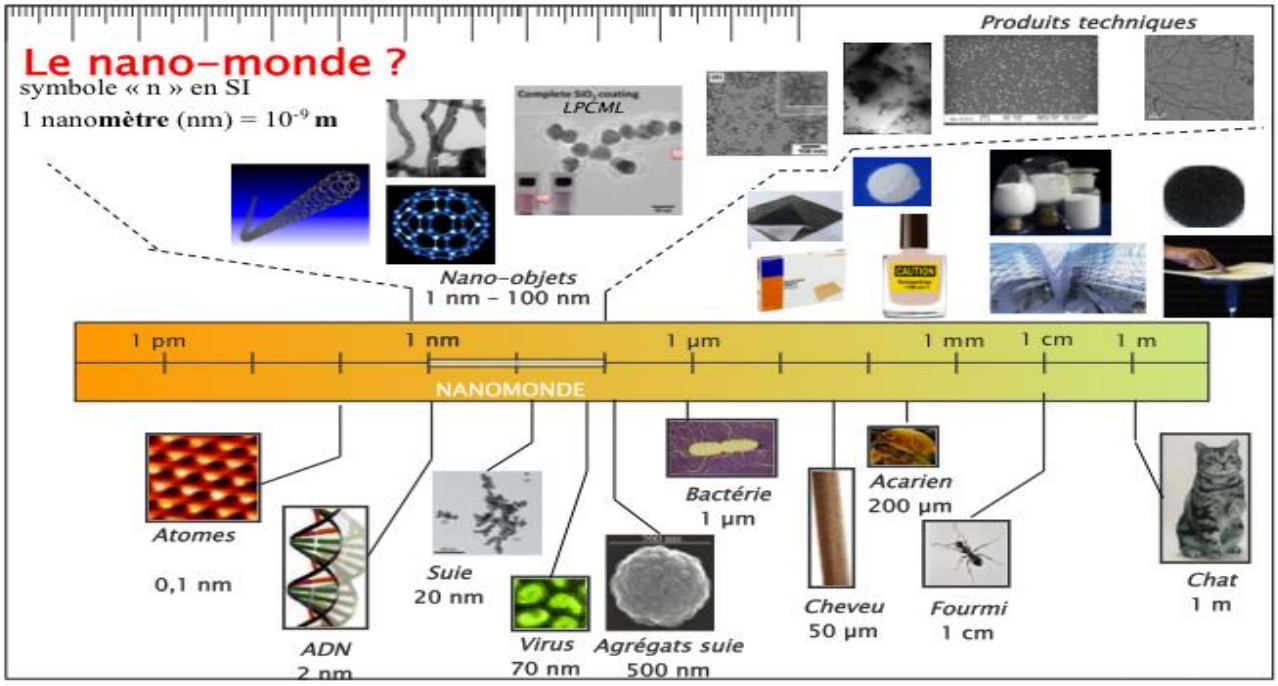


Figure 23 : Échelle comparative des longueurs : de l'atome au macroscopique. [81]

La nanotechnologie est l'étude du contrôle de la matière au niveau atomique et moléculaire. En général, la nanotechnologie traite des structures et composants dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres dans au moins une dimension, et implique le développement, la création ou la modification de matériaux ou dispositifs à cette échelle de longueur.

La nanotechnologie concerne la création de particules et de matériaux aux dimensions nanométriques. Ces particules et matériaux sont respectivement appelés nanoparticules et

nanomatériaux, et ils présentent des propriétés inhabituelles et exotiques qui ne sont pas présentes dans les matériaux massiques traditionnels.

La nanotechnologie peut être définie comme des systèmes ou processus qui fournissent des biens et/ou services obtenus à partir de la matière au niveau nanométrique, c'est-à-dire à partir de tailles de l'ordre d'un milliardième de mètre [77, 78].

II.1.2. Classification des nanomatériaux

La classification des nanomatériaux repose sur le nombre de dimensions situées à l'échelle nanométrique (≤ 100 nm).

a. Nanomatériaux 0D

Les nanomatériaux 0D présentent toutes leurs dimensions à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire aucune dimension n'excède 100 nm. L'exemple le plus courant est la nanoparticule, qui peut être cristalline ou amorphe, métallique, céramique ou polymérique.

b. Nanomatériaux 1D

Les nanomatériaux 1D possèdent au moins une dimension à l'échelle nanométrique, ce qui donne des structures de forme aciculaire avec une dimension nanométrique. Ils incluent les nanoplaquettes, les nanorods, les nanoclays et les nanosheets.

c. Nanomatériaux 2D

Les nanomatériaux 2D ont deux dimensions à l'échelle nanométrique. Ils comprennent les nanofibres, les nanotubes, les nanorods et les whiskers. Les nanotubes de carbone en constituent un bon exemple.

d. Nanomatériaux 3D

Les nanomatériaux 3D présentent leurs trois dimensions à l'échelle nanométrique. Ils incluent les nanogranules, les nanoclays et les nanoparticules équiaxes. Ces nanomatériaux peuvent être cristallins, amorphes ou polycristallins, composés d'éléments chimiques monophasés ou multiphasés, et se présentent sous diverses formes et morphologies : métalliques, céramiques ou polymériques. [79]

II.1.3. Nanoparticules

Une nanoparticule est un composant fondamental dans la fabrication d'une nanostructure ayant des dimensions comprises entre 1 et 100 nm. Les nanoparticules sont généralement les produits finaux d'une série de processus chimiques, physiques et biologiques [80]. Les nanoparticules métalliques présentent des propriétés chimiques et physiques différentes de leurs homologues massifs (par exemple, des températures de fusion plus basses, des propriétés spécifiques, une grande surface spécifique, une résistance mécanique élevée, etc.). Ces propriétés sont très attractives pour diverses applications industrielles. Un nanomatériau (dimension < 100 nm) peut prendre de nombreuses formes telles que particule, fil, tube, tige et sphère. Les produits nanoparticulaires incluent généralement des oxydes métalliques, des « points quantiques », du dioxyde de silicium, des dendrimères et certaines structures lamellaires. Ces dernières années, le développement de nouvelles nanoparticules a connu une croissance rapide. [79]

II.2. Le graphène

II.2.1. Généralités sur le Graphene

Les atomes de carbone sont agencés pour former le graphène selon une structure hexagonale. Il s'agit d'un réseau triangulaire possédant deux bases atomiques, plutôt qu'un réseau de Bravais [82]. Cet intérêt provient principalement de la multifonctionnalité du cristal atomique bidimensionnel, qui combine des propriétés remarquables, telles qu'une conductivité thermique d'environ 5000 W/m.K [83]. Même lorsque les concentrations de porteurs de charge approchent zéro, la conductivité du graphène ne descend jamais en dessous d'une valeur minimale équivalente à l'unité quantique de conductance. À température ambiante, le graphène présente une excellente fluidité électronique (250 000 $cm^2/V.s$) [84], une grande surface spécifique (2630 m^2/g) [85], et un module d'élasticité élevé ($\sim$ 1 TPa).

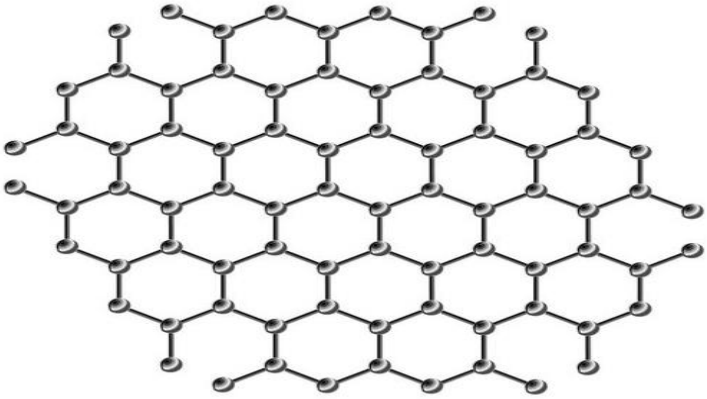


Figure 24 : La structure du graphène.

II.2.2. Les domaine d'applications du Graphene

Le graphène, allotrope bidimensionnel du carbone caractérisé par une hybridation sp^2, suscite un intérêt scientifique et industriel majeur en raison de ses propriétés physico-chimiques exceptionnelles. Sa haute mobilité électronique, sa conductivité thermique supérieure et sa résistance mécanique (module de Young ~1 TPa) en font un candidat idéal pour une multitude d'applications technologiques [86].

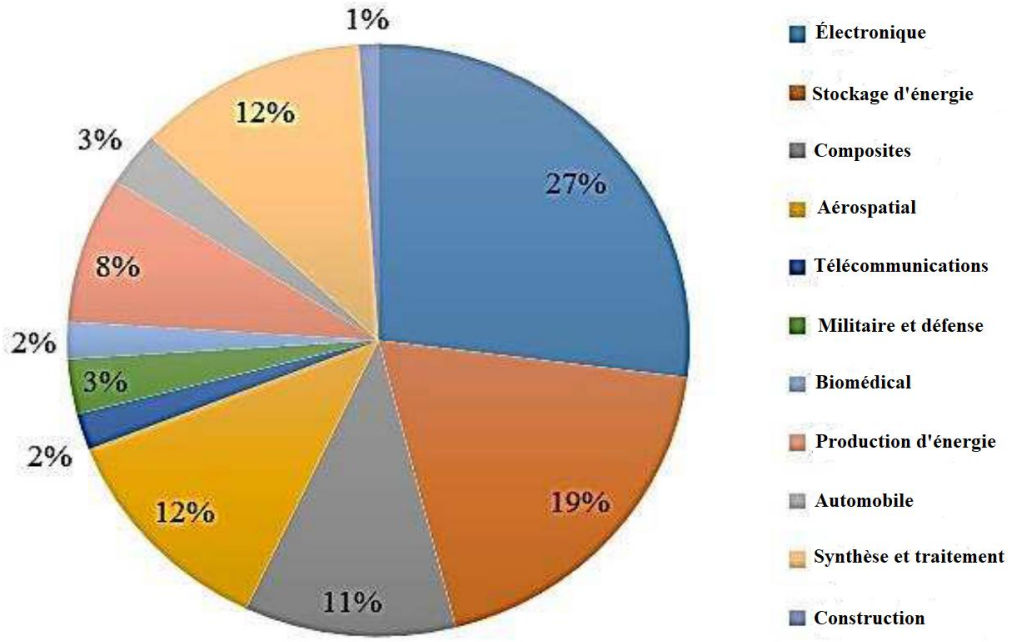


Figure 25 : Les applications industrielles à base de graphène s'appuient sur les différents secteurs de production [89].

a. Électronique et Télécommunications

Le secteur de l'électronique, représentant 27 % des parts de marché, constitue le domaine d'application dominant. L'utilisation du graphène y est motivée par la nécessité de dépasser la loi de Moore, notamment via le développement de transistors à effet de champ (FET) à haute fréquence et de circuits intégrés flexibles. Les télécommunications (2 %) bénéficient également de ces propriétés pour la conception d'antennes nanométriques et de modulateurs optiques ultra-rapides nécessaires aux réseaux 5G et futurs 6G [87].

b. Stockage et Production d'Énergie

Le stockage d'énergie (19%) représente le second pôle majeur. La surface spécifique théorique élevée du graphène (2630 m^2/g) permet d'optimiser les performances des supercondensateurs et des anodes pour batteries lithium-ion, favorisant une densité de puissance accrue et une cinétique de charge accélérée. Parallèlement, la production d'énergie (8 %) exploite la transparence optique et la conductivité du matériau pour les électrodes transparentes des cellules photovoltaïques et les revêtements anti-corrosion des éoliennes [88].

c. Ingénierie des Matériaux et Aérospatial

Les secteurs de l'aérospatial (12 %) et des composites (11 %) tirent parti du ratio résistance/poids exceptionnel du graphène. L'intégration de nanoplaquettes de graphène dans des matrices polymères permet de concevoir des fuselages d'aéronefs plus légers, réduisant ainsi l'empreinte carbone, tout en offrant des propriétés de dégivrage thermique et de protection contre la foudre. L'industrie automobile (3 %) adopte progressivement ces composites pour l'allègement structurel et l'amélioration de la dissipation thermique des systèmes de freinage.

d. Synthèse, Traitement et Autres Applications

Le segment synthèse et traitement (12 %) souligne l'importance critique des procédés de fabrication (ex : dépôt chimique en phase vapeur - CVD, exfoliation liquide) pour l'obtention de graphène de haute pureté à l'échelle industrielle. Enfin, des domaines de niche mais à haute valeur ajoutée émergent, tels que le biomédical (2 %) pour la vectorisation de médicaments et les biocapteurs enzymatiques, ainsi que le secteur militaire (3 %) pour le blindage balistique et l'optoélectronique de défense.

II.2.3 Préparation des nanoparticules de graphène

La synthèse du graphène est un procédé de fabrication ou d'extraction adapté à la taille, à la pureté et au rendement désirés du produit. Au stade initial, différentes techniques pour produire de petites feuilles graphitiques ont été identifiées. Dès la fin des années 1970, le carbone a été précipité sur des surfaces métalliques sous forme de couches minces de graphite [90, 91]. Le graphène se définit au mieux comme une unique couche atomique de graphite, cette substance molle et friable utilisée dans les mines de crayon. Le graphite est un allotrope de l'élément carbone, ce qui signifie qu'il est composé des mêmes atomes, mais organisés différemment, conférant à la substance des caractéristiques variées. Par exemple, le diamant et le graphite sont tous deux des formes de carbone, mais elles diffèrent grandement. Le graphite, bien qu'apparence fragile, présente une résistance exceptionnelle. Dans le diamant cependant, les atomes de carbone adoptent une structure hexagonale. Il est remarquable de noter que, lorsqu'on isole le graphite en une seule couche, il acquiert des propriétés remarquables. Il s'agit alors d'une structure monodimensionnelle, la première substance bidimensionnelle jamais découverte. Des efforts continus visent à produire du graphène de haute qualité, tant pour la recherche que pour des applications potentielles à grande échelle. Les méthodes de préparation du graphène peuvent être classées en approches "bottom-up" et "top-down" [92]. Comme illustré à la Figure 26, les petites tailles de feuilles (< 10 μm) nécessitent le développement d'approches alternatives pour générer du graphène de dimensions suffisamment grandes afin de couvrir les applications pratiques dans le domaine des transistors. L'exfoliation mécanique reste, à ce jour, la méthode de référence pour les mesures de transport sur des feuilles de graphène monocouche et multicouche de haute qualité. Cependant, de nombreuses méthodes de production permettent désormais d'obtenir du graphène de haute qualité sur des surfaces de plus en plus étendues et avec une qualité accrue [94].

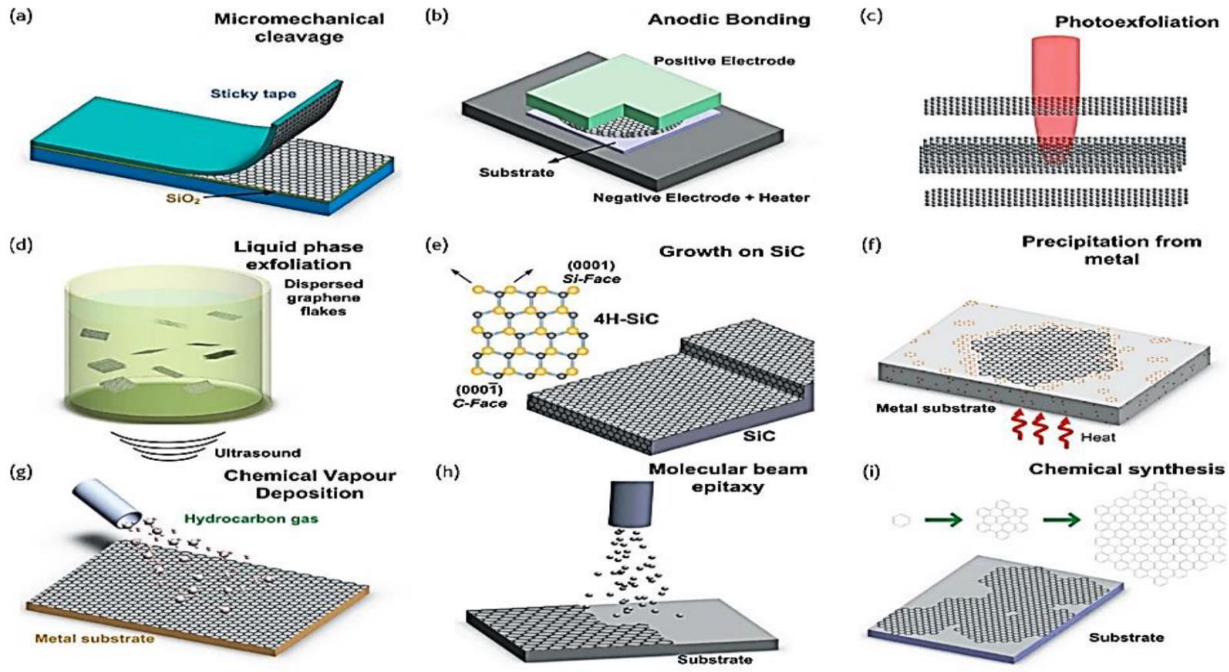


Figure 26 : Les étapes du procédé de la production du graphène.[93]

Les principales méthodes de synthèse du graphène sont :

a) **Clivage micromécanique** : Méthode Scotch tape pour obtenir des monocouches de haute qualité.
b) **Collage anodique** : Liaison électrostatique pour transfert sur substrat.
c) **Exfoliation photo-induite** : Séparation des couches par irradiation lumineuse.
d) **Exfoliation en phase liquide** : Dispersion ultrasonique dans un solvant pour exfoliation chimique.
e) **Croissance sur SiC** : À haute température T, les atomes de Si s'évaporent (flèches), laissant une surface enrichie en carbone qui se réorganise en feuilles de graphène. Les sphères dorées et grises représentent respectivement les atomes de Si et de C.
f) **Ségrégation/précipitation à partir de substrat métallique** : Diffusion et précipitation du carbone dissous dans un métal (ex. : Ni, Cu).
g) **Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)** : Croissance catalytique par décomposition de précurseurs gazeux.
h) **Épitaxie par jets moléculaires (MBE)** : Dépôt atomique contrôlé sous vide ultra-poussé.
i) **Synthèse chimique** : Utilisation du benzène comme bloc de construction moléculaire.

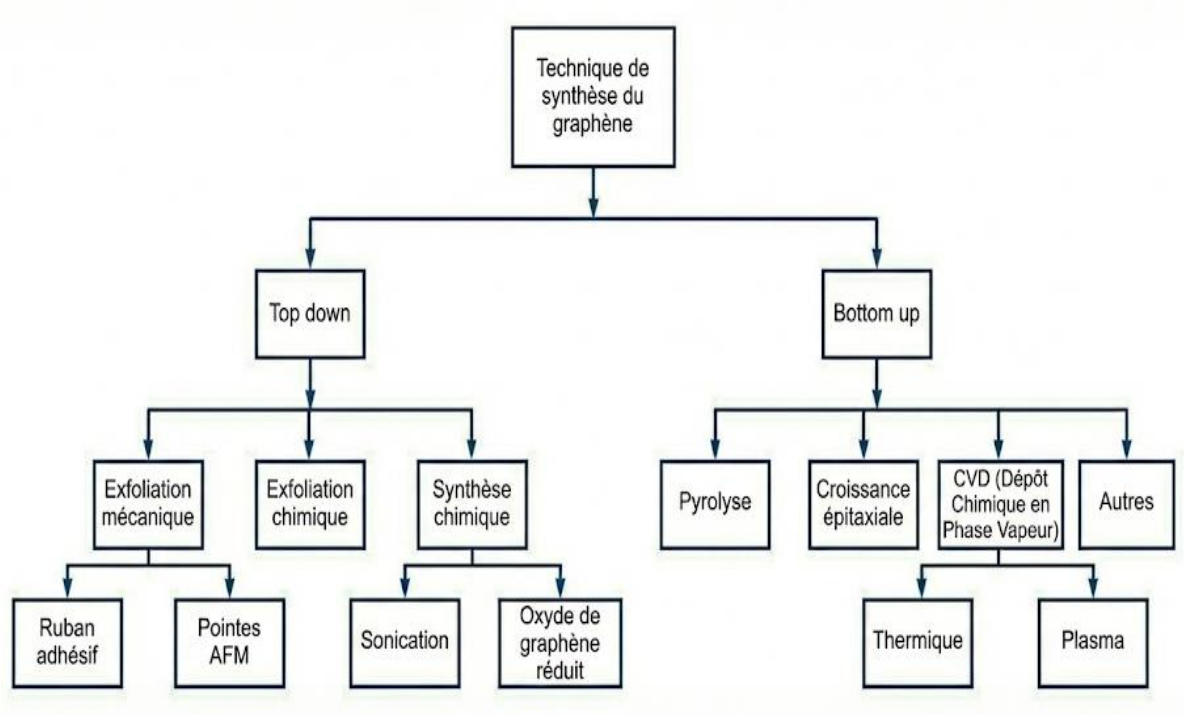


Figure 27 : Schéma des différentes techniques de synthèse du graphène : approche top-down par réduction chimique du graphite oxydé (rGO). [89]

a. Approche top-down

Ces approches top-down sont plus faciles à mettre en œuvre à grande échelle et présentent des coûts inférieurs, il n'est donc pas surprenant que la majorité du graphène commercialisé utilise des techniques top-down. Cependant, la production mondiale actuelle de graphène reste limitée en raison des coûts élevés de production. Par conséquent, il reste d'une importance cruciale pour une commercialisation réussie et une acceptation industrielle de développer de nouvelles méthodes et d'améliorer les procédés top-down existants [95].

La production de graphène repose généralement sur la réduction ou l'exfoliation à partir de graphite en poudre [96]. Un exemple de procédure de synthèse top-down est la méthode primant le prix Nobel d'exfoliation mécanique développée par Novoselov et al. (2004), qui utilise du ruban adhésif domestique pour délaminer mécaniquement des monocouches de graphène (SLG) à partir de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) de taille micrométrique [97]. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode de Hummers modifiée pour la synthèse chimique du l'oxyde de graphène réduit (rGO).

II.3. Propriétés des nanoparticules du Graphène

Le graphène, monocouche atomique de carbone en réseau hexagonal sp^2, se distingue par ses propriétés mécaniques exceptionnelles surpassant l'acier en résistance et légèreté, tout en offrant une rigidité et une flexibilité remarquables [98]. Ses caractéristiques électroniques, gouvernées par des quasi-particules de Dirac, confèrent une conductivité électrique et une mobilité des porteurs inégalées, idéales pour la nanoélectronique [100-103]. Thermiquement, il excelle comme supraconducteur de chaleur [105-112].

Tableau 06 : Les propriétés mécaniques, électroniques et thermiques du graphène.

Catégorie	Propriété spécifique	Valeur quantitative typique	Description détaillée	Références
Mécaniques	Résistance à la traction	~130 GPa (200x acier structural)	Module de Young ~1 TPa ; résistance à la rupture 42-130 GPa ; élasticité exceptionnelle (retour à 25% déformation).	[98, 99, 109]
	Rigidité et Flexion	Module de Young 1 TPa	Structure sp^2 hexagonale confère rigidité théorique limite.	[98, 109]
Électroniques	Mobilité des porteurs	>200 000 $cm^2/V.s$(suspensions)	Conductivité ~10^6 S/m minimale.	[100, 103, 110, 111]
	Conductivité / Impédance	Hall quantique à RT ; réponse micro-ondes anormale	Transparence conductrice (σ/α ~1100x Cu) ; limite extrinsèque substrat phonon.	[101, 104]
Thermiques	Conductivité thermique	3000-5300 W/m.K (>> Cu 400 W/m.K, diamant 2200)	Il dépend épaisseur/multicouche ; interfaces thermiques avancées.	[106-108]
	Capacité thermique	~0.71 J/g.K (RT)	Une stabilité jusqu'à 2600°C vide.	[112]

II.4. Les Applications des nanoparticules de graphène

Les nanoparticules de graphène, dérivées de ce matériau carboné à structure bidimensionnelle unique, suscitent un vif intérêt scientifique grâce à leurs propriétés exceptionnelles telles que la conductivité électrique et thermique élevée, une surface spécifique importante et une grande stabilité mécanique [113]. Leur polyvalence permet une intégration dans de nombreux domaines technologiques, où elles améliorent significativement les performances des matériaux et dispositifs existants [114]. Ces applications exploitent pleinement leur potentiel pour répondre aux défis actuels en innovation et durabilité [115].

II.4.1. Les Applications du graphène dans l'énergie

Les architectures de nanomatériaux à base de graphène tridimensionnels (3D) préservent la structure tout en améliorant la processabilité, offrant des qualités améliorées qui présentent des avantages notables par rapport au graphène 2D [118]. Les nanomatériaux hybrides graphène-métal jouent un rôle important sur le marché mondial en tant qu'alternatives pour les piles à combustible électriques [119]. La figure 28 illustre l'utilisation du graphène dans divers secteurs, tels que les microprocesseurs et puces électriques, les photocatalyseurs, les super-batteries lithium-ion, les cellules solaires supercapteurs, les applications micro-ondes et les supercondensateurs [120].

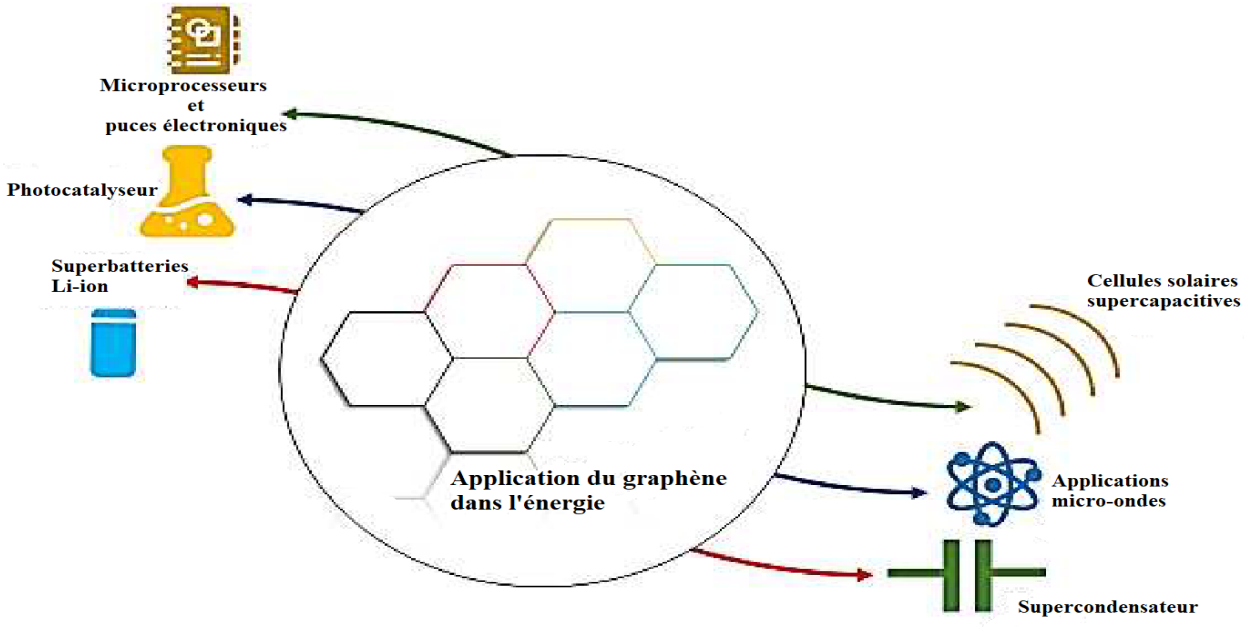


Figure 28 : Les Différents types d'applications du graphène dans l'énergie. [89]

II.4.2. Les applications du graphène en médecine

Le graphène est un matériau attractif et délicat pour diverses applications en raison de ses propriétés extraordinaires et sélectives. La préparation et la conservation du graphène bidimensionnel (2D) à toutes les échelles sont difficiles en raison de sa tendance innée au restockage des couches. Les architectures de nanomatériaux à base de graphène tridimensionnels (3D) préservent la structure tout en améliorant la façonnabilité, offrant des qualités améliorées qui présentent des avantages remarquables par rapport au graphène 2D [121]. Grâce à sa surface ultra-élevée et sa fonctionnalisation de surface aisée, le graphène monocouche a été intensivement étudié pour la délivrance de médicaments et de gènes. En exploitant leur absorbance intrinsèque élevée dans le proche infrarouge, le graphène et ses dérivés se révèlent excellents candidats pour des thérapies multimodales guidées par imagerie, combinant photothermique anticancéreuse, chimiothérapie et/ou photothérapie dynamique. Néanmoins, les études toxicologiques et métaboliques à long terme des nano-graphènes demeurent légitimes et nécessitent davantage d'efforts avant une utilisation clinique [122].

Le graphène peut également détecter les cellules malignes aux stades précoces de la maladie. De plus, il peut empêcher leur prolifération ultérieure dans de nombreux types de cancers en inhibant la croissance de la tumeur ou en induisant l'autophagie, ce qui conduit à la mort des cellules malignes [123]. Les avancées récentes ont démontré que la nanotechnologie pourrait offrir de nouvelles approches efficaces pour combattre le cancer.

À ce jour, de nombreuses études ont rapporté l'utilisation de métaux nano-dimensionnés, d'oxydes métalliques et de nanoparticules à base de carbone pour le traitement et l'imagerie du cancer. Récemment, l'allotrope du carbone bidimensionnel qu'est le graphène s'est révélé être un excellent candidat pour les plateformes de délivrance de médicaments et l'hyperthermie, grâce à ses propriétés physico-chimiques uniques, notamment une fonctionnalisation aisée et une bonne biocompatibilité, un grand rapport surface/volume, de fortes propriétés d'absorption de la lumière, et une préparation relativement simple [124].

Le graphène et ses dérivés possèdent des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles qui en font des vecteurs prometteurs pour le traitement du cancer basé sur la photothermie (PTT), comme indiqué dans le Tableau 07. Dotés de propriétés d'absorption biologique dans le proche infrarouge (NIR), les nanomatériaux à base de graphène peuvent être utilisés pour la PTT et d'autres thérapies, en particulier en thérapie combinée, afin d'assurer une ablation thermique efficace des cellules malignes. Au cours de l'année écoulée,

les progrès dans la PTT à base de graphène ont permis un contrôle tumoral efficace et performant grâce à la conception nanométrique des matériaux et à diverses fonctionnalisations des nanocomposites dérivés du graphène. Les nano-systèmes à base de graphène présentent des propriétés multifonctionnelles utiles pour les applications en PTT, incluant l'amélioration des multimodalités, l'imagerie ciblée, la chimiothérapie renforcée et une PTT à faible puissance mais efficace pour une efficacité thérapeutique optimale [125].

Tableau 07 : Les nanoparticules de graphène et leurs avantages en médecine.[89]

Nanocomposites	**Avantages**
Nano-GO conjugué au Pt (IV)	Amélioration de l'efficacité thérapeutique des médicaments à base de Pt (platine)
QGDs (quantum Graphene dots, points quantiques de graphène)	Imagerie cellulaire et libération synchrone de médicaments ciblés
GO conjugué à la chlorotoxine	Ciblage précis de la délivrance de doxorubicine anticancéreuse
Nanostars or–GO	Détection Raman à diffusion de surface améliorée et vectorisation médicamenteuse
Polymères chitosane/GO modifiés par RGD (Arg-Gly-Asp, motif tripeptidique arginine–glycine–acide aspartique)	Vectorisation médicamenteuse et imagerie biologique ciblée
Nanohybrides GO décorés par acide hyaluronique	Libération anticancéreuse pH-dépendante
Nanocomposites Fe_3O_4/SiO_2/graphène–CdTe QDs (quantum dots, points quantiques) /chitosane	Vectorisation médicamenteuse précise
Dendrimère polyamide et graphène fonctionnalisé à l'acide oléique	Vecteurs biocompatibles et efficaces de transfert génique
Nanocomposite rGO–polyéthylénimide	Libération d'ADN photothermiquement contrôlée
Nano-GO	Détection du cancer et délivrance de médicaments
Nano-GO	Administration orale de flavonoïdes

Nanocomposites	Avantages
Graphène fonctionnalisé à l'amidon	Détection du pH et libération médicamenteuse guidée par l'amidon
Nanohybrides GO/magnétite de manganèse	IRM, thérapie photothermique et vectorisation médicamenteuse
Hydrogel hybride peptide–GO	Libération médicamenteuse déclenchée par vibration
Nanoparticules de silice mésoporeuse enrobées de GO	Libération médicamenteuse déclenchée par vibration

Le graphène détecte le glucose en le prélevant dans le liquide interstitiel présent entre les cellules. Cela pourrait non seulement mettre fin aux méthodes douloureuses de surveillance glycémique sanguine, mais aussi améliorer la précision des résultats [126-138].

La dialyse est un procédé de séparation universel en préparation biochimique et en recherche biologique. Les membranes de dialyse de pointe actuelles consistent en une couche polymère relativement épaisse avec des pores complexes et souffrent d'un faible taux de diffusion, entraînant des temps de processus très longs (souvent plusieurs jours) et une faible sélectivité, particulièrement dans la gamme de poids moléculaires de 0 à 1000 Da. Ici, la fabrication de membranes nanoporeuses, moléculairement minces (NATMs) de grande surface (cm^2) est rapportée, par transfert de graphène mixte obtenu par dépôt chimique en phase vapeur assisté (CVD) sur des supports de polycarbonate gravés par traces.

Après correction des défauts introduits lors du transfert/manipulation par polymérisation interfaciale, une gravure plasma d'oxygène douce est utilisée pour créer des pores de taille spécifique (≤ 1 nm) dans le graphène CVD [139].

Le graphène est également utilisé dans les implants osseux et dentaires [140], l'ingénierie tissulaire, la thérapie cellulaire, comme réalisé par Shin et al. [130], les biocapteurs, les capteurs UV [141, 142], le cerveau [143] et la contraception [144].

II.4.3. Les applications du graphène en électronique

Le graphène optimise les capteurs tactiles capacitifs pour dispositifs mobiles et tablettes. Il accélère les circuits intégrés des PC et inaugure une génération novatrice d'appareils électroniques. Les semi-conducteurs à base de graphène exhibant des fréquences

de coupure intrinsèques supérieures à 300 GHz s'intègrent hétérogènement avec composants passifs [145]. Les propriétés conductrices améliorent la photovoltaïque organique, l'optoélectronique et la photoconversion [146], via interfaces bio-hybrides photosensibles pour implants rétiniens [147]. Le capteur tactile capacitif à géométrie mince opère en modes contact/non-contact (tab 08), détectant distance et morphologie d'objets sur substrats déformables [148]. Les circuits imprimés haute résolution via jet d'encre sur textiles minimisent déchets [149], tandis que prétraitement hydrophobe NP1 renforce la conductivité interfaciale des e-textiles [150].

Tableau 08 : Les avantages et les utilisations des nanoparticules de graphène dans le domaine de l'électronique.

Nanocomposites	**Avantages**
G-PVP	Haute sensibilité image.jpg
G-GPt	Haute sensibilité à la détection abrupte d'analyses en solution composée image.jpg
rGO-Au	Stabilité catalytique élevée et forte activité catalytique en pile à combustible image.jpg
G-$NiMoO_4$	Stabilité catalytique élevée en pile à combustible image.jpg
G-Si-PO_4	Stabilité et performance efficace en capacité de stockage pour batteries Li-ion image.jpg
G-SnO_2	Haute capacité de charge et de décharge en batteries Li-ion image.jpg
G-TiO_2	Haute capacité de charge, de décharge et flexibilité image.jpg

II.4.4. Les applications du graphène en construction

L'intégration du graphène dans les composites cimentaires révolutionne le secteur de la construction en améliorant simultanément les propriétés mécaniques, la durabilité et les fonctionnalités intelligentes. Les nanomatériaux graphène agissent comme sites de nucléation, accélérant l'hydratation du ciment pour une microstructure plus dense avec des gains de résistance à la compression jusqu'à 46,8% (GO 0,02 - 0,08 %), à la flexion de 83 % et à la traction de 67 - 132 % (MLG 0,033 %). La porosité réduite limite la pénétration des ions chlorures de 26 mm à 5 mm (GO 0,03 %), protégeant l'armature contre la corrosion, tandis que les GNPs (2,4 - 3,6 % vol.) créent un seuil de percolation électrique (10^4 à 1 kΩ.cm) pour l'autosurveillance des fissures en temps réel via SHM. Le rGO optimise la gestion thermique en homogénéisant le flux de chaleur et en réduisant le retrait de séchage de 27,4 % (FLG), évitant les microfissures thermiques. Les GNPs confèrent une ductilité exceptionnelle (+1700% énergie de rupture), transformant le comportement fragile du béton.[151]

II.5. Revue bibliographique des études récentes sur les GFRP nano-renforcés

La fonctionnalisation de l'oxyde de graphène (GO) ajoute des groupes oxygénés (hydroxyle, époxy, carboxyle) par oxydation de Hummers, assurant une dispersion optimale à 0,5 mg/mL (UV-Vis) et des liaisons covalentes (amidation) avec la matrice polyester qui boostent la résistance interfaciale de 30 – 50 % [152], tandis que le greffage sur fibres de verre élève l'ILSS (Résistance au Cisaillement Interlaminaire) de 42 % [153].

D’un coutes mécanique, 0,2 % en masse d'hybrides graphène/MWCNT optimise les gains : +36 % traction, +56 % fatigue, +28 % flexion et +927 % absorption d'énergie, mais >0,3% provoque agglomération [154, 155].

La conductivité thermique atteint 2,5 W/m.K (vs 0,3 pur) et résistivité 10^3 Ω.cm (semi-conducteur) [155].

Enfin, le moulage par compression (50 % fibres) atteint percolation à 3– 5 % tandis que La pulvérisation aérographe (0,05 – 0,1 %) améliore la flexion de 25 % [156].

Tableau 09 : Comparaison des propriétés mécaniques, thermiques et électriques du matériau GFRP avec des métaux.

Propriétés	GFRP (Polyester)	GFRP+0,2 pds% (GO)	Aluminium (6061-T6)	Acier (AISI 1045)	Références
Résistance à la Traction (MPa)	300 – 500	410 – 680 (+36 %)	310	565 – 655	[154, 155]
Module de Young (GPa)	20 – 30	25 – 38 (+28 %)	69	200 – 210	[154, 155]
Résistance à la Flexion (MPa)	400–600	500 – 750 (+25%)	310	965	[155, 156]
ILSS (Résistance au Cisaillement Interlaminaire) (MPa)	20 – 30	28 – 43 (+42 %)	N/A (isotrope)	N/A (isotrope)	[153]
Conductivité Thermique (W/m.K)	0,3 – 0,5	1,5 – 2,5 (+400 – 700 %)	167 – 180	46 – 51	[155]
Résistivité Électrique (Ω.cm)	$>10^{12}$ (isolant)	10^{3}– 10^{5} (Semi-conducteur)	3,5 – 4,5 $\times 10^{-6}$	18 – 25 $\times 10^{-6}$	[155, 156]

CHAPITRE III : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE DE SYNTHÈSE DES GFRP NANO-RENFORCÉS

Chapitre III : Méthodologie expérimentale de synthèse des GFRP nano-renforcés

III.1. Introduction

Ce chapitre décrit en premier lieu les matériaux utilisés et les protocoles de synthèse des échantillons, en particulier :

- La production de graphène par la méthode modifiée de Hummers.
- L'élaboration de composites GFRP avec différentes fractions de résine (68 – 90 %), fibres de verre (10 – 25 %) et nanoparticules de graphène (0,4 - 1.2 % en volume).

Dans un second lieu, nous présentons les méthodes de caractérisation :

- Mécanique (les essais de traction).
- Morphologique (DRX pour cristallinité appliquées aux échantillons obtenus).

Cette section inclut des rappels théoriques sur ces méthodes, exposant leurs principes physiques, leurs protocoles opératoires et les informations spécifiques qu'elles fournissent pour l'analyse des composites.

L'objectif principal est de quantifier l'impact des nanoparticules de graphène avec les différentes fractions des fibres de verre et résine polyester sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des GFRP. À cet effet, les techniques citées permettent d'évaluer la microstructure, la composition chimique, la décomposition thermique et la réponse mécanique sous charge.

III.2. Matériel et réactifs

III.2.1. La liste des équipements et instruments

- Agitateur magnétique
- Agitateur mécanique
- Balance analytique
- Centrifugeuse
- Etuve
- Machine tamiseuse
- Micro pipette
- Moule en acier inoxydable
- Papier filtre de diamètre 0,47 micromètre
- pH-mètre
- Pinceau
- Pipette PASTEUR
- Pied à coulisse
- Un mortier
- Verrerie (éprouvette, bécher, entonnoir, etc.)

III.2.2. Réactifs chimiques et caractéristiques

- Acétone
- Acide ascorbique
- Acide chlorhydrique (HCl) (37 %)
- Acide sulfurique (H_2SO_4)(98 %)
- Durcisseur (peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP))
- Eau distillée
- Éthanol absolu (96 %)
- Fibre de verre type E
- Graphite (forme allotropique du **carbone**)
- Peroxyde d'oxygène (H_2O_2 (30%))
- Permanganate de potassium($KMnO_4$)
- Résine polyester

III.3. Synthèse du graphène

Couche atomique unique de graphite appelée graphène [157]. Le graphène peut être produit à partir de graphite par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), par voie mécanique ou chimique [158, 159].

III.3.1. Préparation de l'oxyde de graphène par la méthode modifiée de Hummers

Le procédé de Hummers modifié utilise du permanganate de potassium ($KMnO_4$) dans un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) pour oxyder le graphite, produisant un oxyde de graphène à haut rendement avec une oxydation contrôlée et une préservation partielle de la structure graphitique [160].

a. Le protocole expérimental de préparation de l'oxyde de graphène par la méthode modifiée de Hummers

La partie 01 : Préparation de la poudre de graphite fine

Nous visons à obtenir une poudre de graphite fine à partir de barres de graphite commercial par un procédé de broyage mécanique et de tamisage, en vue de son utilisation ultérieure dans la synthèse d'oxyde de graphite. À cette fin, nous utilisons des barres de graphite commercial de qualité analytique, un broyeur mécanique (mortier), et un tamis de maille 150 µm (taille nominale 100-200 µm). La procédure débute par la pesée de la masse initiale des barres de graphite (m_0), suivie du broyage progressif dans le mortier jusqu'à obtention d'une poudre fine et homogène, en évitant la surchauffe par des pauses intermittentes ; la masse post-broyage (m_{post}) est ensuite déterminée. La poudre est tamisée à travers le tamis de 150 µm pour séparer la fraction fine des agglomérats grossiers, et les deux fractions (poudre fine passant au tamis et résidu retenu) sont recueillies séparément pour analyse ou retraitement éventuel.

Les résultats obtenus :

Nous avons obtenu 42 g de poudre de graphite fine (fraction passant au tamis de 150 µm), contre 7 g de résidu, à partir d'une masse initiale de 50 g. Le rendement en poudre fine s'élève ainsi à 84%, calculé selon la formule $\boldsymbol{\eta = \left(\frac{m_{\text{fine}}}{m_{\text{initiale}}}\right) \times 100}$, démontrant l'efficacité du procédé de broyage et tamisage pour produire une poudre homogène adaptée à la synthèse d'oxyde de graphite.

La partie 02 : Synthèse d'oxyde de graphite (GO) par méthode de Hummers modifiée

Nous visons à synthétiser de l'oxyde de graphite (GO) à partir de la poudre de graphite fine préparée en Partie 01, via une oxydation forte en milieu acide selon une méthode modifiée de Hummers. À cette fin, nous utilisons 11 g de poudre de graphite fine (sur 13,25 g disponibles), 250 mL d'acide sulfurique concentré (98%), 30 g de permanganate de potassium ($KMnO_4$), 500 mL + 1 L d'eau distillée refroidie, 50 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2, 30%), 100 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 10%), de l'eau désionisée (DI) pour lavages, ainsi qu'un bain de glace, un agitateur magnétique, un bécher de 2 L, une centrifugeuse, un filtre et une étuve. La phase de réaction débute par la préparation d'un bain de glace (~0 °C) dans lequel nous plaçons un bécher de 2 L contenant 250 mL d'acide sulfurique concentré (98%).

Nous introduisons ensuite 11 g de poudre de graphite fine sous agitation magnétique pendant 5 min (formation d'une suspension noire), puis ajoutons lentement 30 g de $KMnO_4$ tout en maintenant T < 20 °C. Nous agitons le mélange pendant 3 h à température contrôlée (évolution de la couleur vers le vert foncé), après nous diluons goutte à goutte avec 500 mL d'eau distillée froide (~0 °C) jusqu'à obtention d'une couleur marron foncé, en suit nous ajoutons 1 L d'eau distillée refroidie, et arrêtons la réaction par 50 mL de H_2O_2 50% (passage à une couleur marron-jaune, laisser refroidir à température ambiante). La phase de purification et séchage consiste à centrifuger à 3000 rpm pendant 20 min, disperser le précipité dans 100 mL de HCl 10% suivi de lavages répétés à l'eau désionisée jusqu'à pH neutre, filtrer la suspension, et sécher le solide à l'étuve à 60 °C pendant 24 à 48 h.

Les résultats obtenus :

Nous avons obtenu 9,5 g d'oxyde de graphite (GO) après séchage, à partir de 11 g de poudre de graphite fine initiale, correspondant à un rendement massique de 86% calculé selon la formule $\boldsymbol{\eta = \left(\frac{m_{GO}}{m_{graphite}}\right) \times 100}$, attestant de l'efficacité de la méthode d'oxydation modifiée de Hummers.

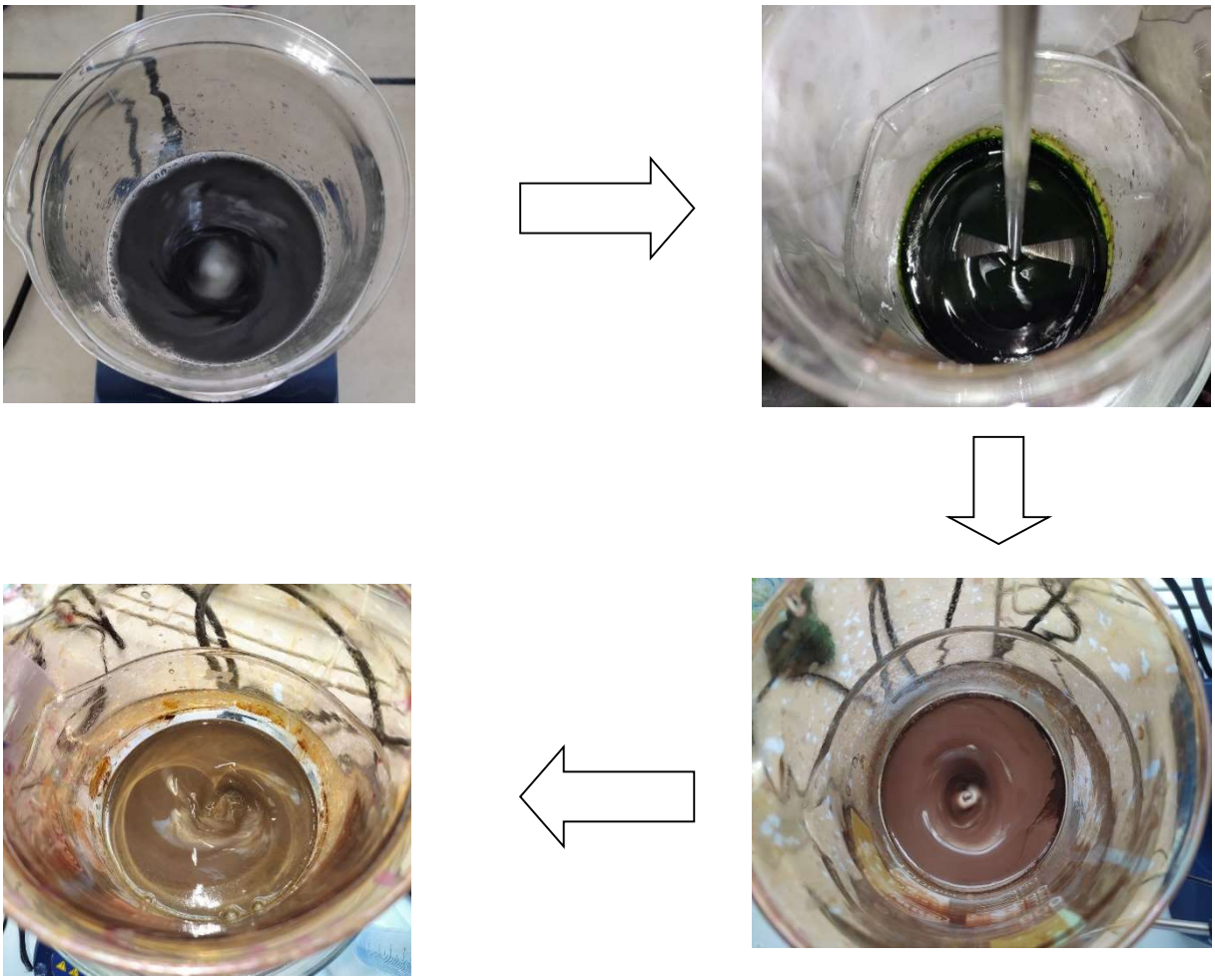


Figure 29 : Suivi colorimétrique de la transition chimique du graphite vers l'oxyde de graphite.

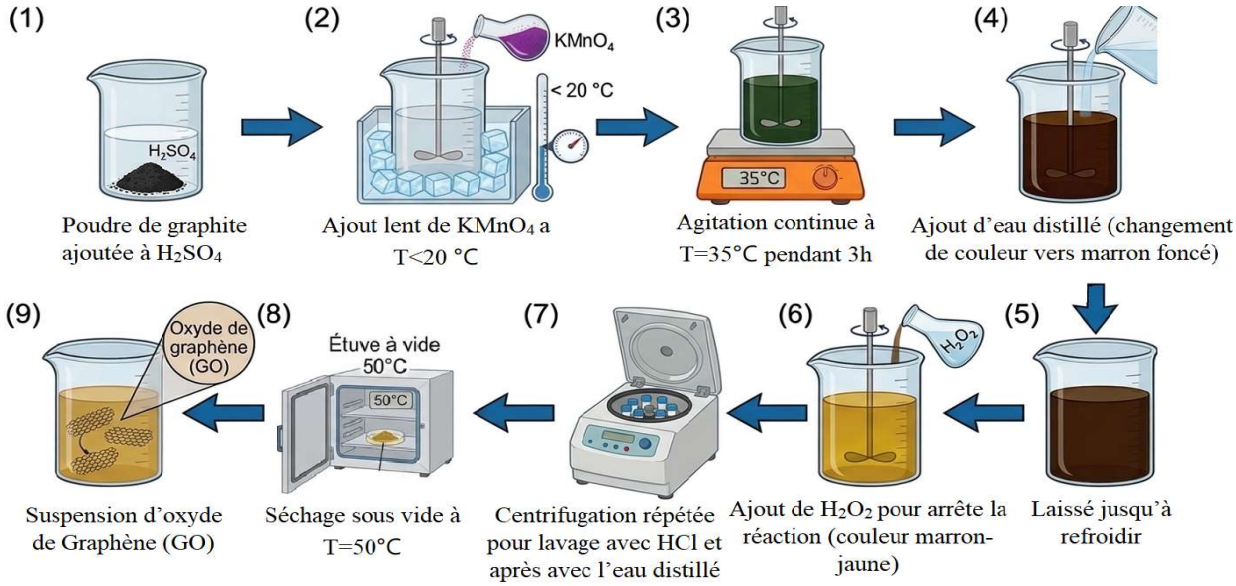


Figure 30 : Protocole de synthèse de l'oxyde de graphène (GO) par la méthode de Hummers modifiée.

III.3.2. Réduction chimique du l'oxyde de Graphène par l'acide ascorbique

La réduction verte de l'oxyde de graphène (GO) repose sur l'utilisation de l'acide ascorbique (Appelé vitamine C) comme agent réducteur naturel [161, 162].

Cette approche constitue une alternative écologique et sécuritaire majeure face aux méthodes traditionnelles qui emploient des produits chimiques hautement toxiques et nocifs pour l'environnement, tels que l'hydrazine [161]. Lors de la réaction, l'acide ascorbique permet d'éliminer efficacement les groupements fonctionnels oxygénés (hydroxyles, époxydes, carboxyles) fixés sur les feuillets de GO. Ce processus de désoxygénation restaure en grande partie le réseau carboné conjugué (hybridation sp^2), transformant ainsi un matériau hydrophile et isolant en oxyde de graphène réduit **(rGO)**, qui retrouve sa couleur noire caractéristique et d'excellentes propriétés de conductivité électrique [163], le tout en respectant les principes de la chimie durable.

a. Le protocole expérimental de la préparation du l'oxyde de graphène réduit (rGO) par réduction chimique

Nous visons à réduire l'oxyde de graphène (GO) en oxyde de graphène réduit (rGO) en utilisant l'acide ascorbique comme agent réducteur écologique selon une voie "verte". À cette fin, nous utilisons 10 g d'oxyde de graphène (GO), 0,5 L + 100 mL d'eau désionisée (DI), 24 g d'acide ascorbique (vitamine C), une solution de NaOH à 10 g/100 mL pour ajustement de pH, 300 mL d'éthanol, ainsi qu'un agitateur magnétique chauffant, un bécher, un pH-mètre, une centrifugeuse, un filtre et une étuve. La phase de dispersion et activation débute par la mise en solution de 10 g de GO dans 0,5 L d'eau DI, suivie d'une exfoliation thermique sous agitation magnétique à 80 °C pendant 1 h, puis d'une neutralisation progressive à pH 7-8 par addition de solution de NaOH (10%). Nous préparons ensuite le réducteur en dissolvant 24 g d'acide ascorbique dans 100 mL d'eau DI chauffée, l'introduisons dans la dispersion de GO, et maintenons l'agitation à 70 °C pendant 3 h (évolution de la couleur de jaune/brun à noir, indiquant la restauration du réseau sp^2, avec pH final de 3-5). La phase de précipitation et purification consiste à refroidir à température ambiante, ajouter goutte à goutte 300 mL d'éthanol pour précipiter les feuillets de rGO, laisser reposer 30 min, centrifuger à 3000 rpm pendant 20 min, laver/centrifuger deux fois pour éliminer les résidus d'acide ascorbique, et filtrer le produit ; enfin, nous séchons le rGO à l'étuve à 50 °C pendant 24 h jusqu'à obtention d'une poudre ou d'un film sec.

Les résultats obtenus

Nous avons obtenu 9 g d'oxyde de graphène réduit (rGO) sous forme de poudre noire hydrophobe, à partir de 10 g d'oxyde de graphène (GO) initial, correspondant à un rendement de réduction de 90% calculé selon la formule $\eta = \left(\frac{m_{rGO}}{m_{GO}}\right) \times 100$, confirmant l'efficacité de la réduction verte par acide ascorbique.

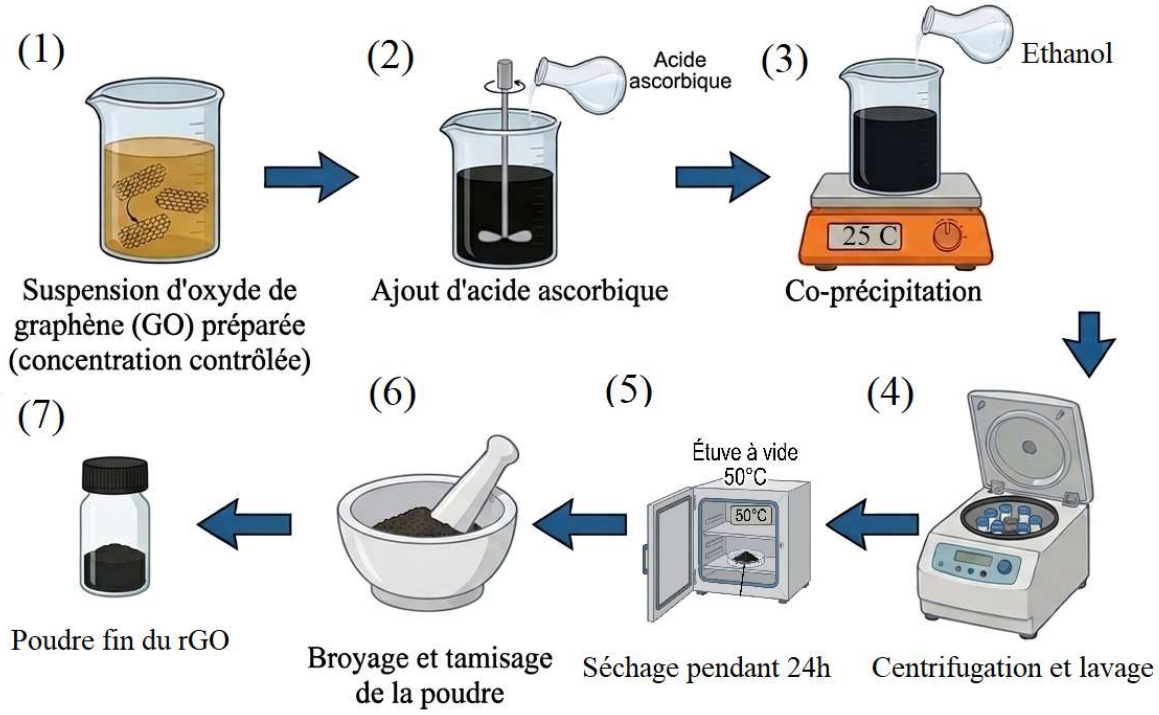


Figure 31 : Protocole de synthèse de l'oxyde de graphène réduit (rGO) par l'acide ascorbique comme agent réducteur écologique.

III.4. Préparation des composites GFRP

III.4.1. Description de la matrice et des renforts

La matrice utilisée est une résine polyester insaturée, reconnue pour sa facilité de mise en œuvre et ses bonnes propriétés mécaniques dans les composites GFRP. Les renforts consistent en fibres de verre de type E, offrant une excellente résistance à la traction et une bonne adhésion avec la matrice. Des fractions de graphène réduit (rGO), synthétisé in situ, sont incorporées à des concentrations variant de 0% à 1% en masse.

III.4.2 Méthode de stratification manuelle (hand lay-up)

a. Préparation du moule

Nous commençons par nettoyer le moule à l'aide d'un solvant organique, dans notre cas l'acétone, afin d'éliminer les résidus de polymère ou de mouillage antérieur et d'assurer une surface propre et dégraissée. Ensuite, nous appliquons une couche mince et uniforme de vaseline sur les parois du moule à l'aide d'un pinceau doux, ce qui joue le rôle d'agent de démoulage en limitant l'adhésion du matériau composite. Enfin, nous laissons le moule reposer pendant 5 à 10 minutes pour permettre une adhésion optimale et une bonne répartition de la couche de vaseline avant le coulage de la résine ou du composite.

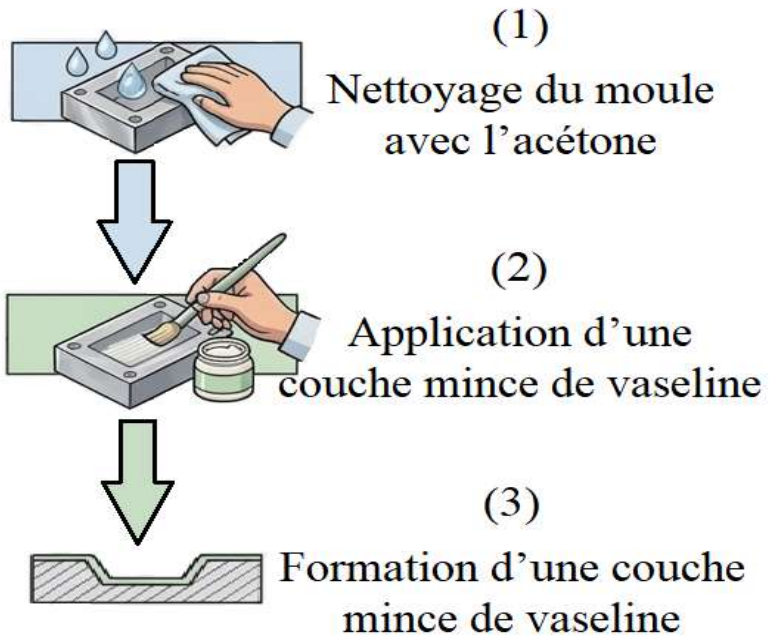


Figure 32 : Les étapes de préparation du moule.

b. Préparation du GFRP (0% rGO)

Nous nettoyons et préparons le moule en appliquant de la vaseline comme agent démoulant, afin de faciliter le retrait des pièces après durcissement. Ensuite, nous découpons des mats de fibres de verre de type E et les disposons en couches successives dans le moule avec l'application d'une couche de résine polyester catalysée (1–2% de durcisseur MEKP) entre les de fibre de verre à l'aide d'un rouleau, ce qui assure une couverture homogène et permet d'éliminer les bulles d'air. Enfin, nous laissons le composite durcir à température ambiante pendant 24 à 48 heures afin d'obtenir une matrice polymère bien réticulée et un renfort fibres-résine stable.

c. Préparation du GFRP avec rGO

Nous nettoyons d'abord le moule et nous appliquons une fine couche de vaseline comme agent démoulant. Ensuite, une masse de rGO est dispersée dans l'acétone et agitée pendant 5 minutes pour obtenir une suspension homogène. Cette suspension est ajoutée à la résine polyester et maintenue sous agitation jusqu'à l'évaporation de l'acétone, puis le durcisseur MEKP est incorporé. Une couche de résine chargée en rGO est appliquée dans le moule, suivie d'un mat de fibres de verre de type E, et cette alternance résine-mat est répétée selon les fractions indiquées dans le tableau 10. Enfin, le composite est laissé à durcir à température ambiante pendant 24 à 48 heures.

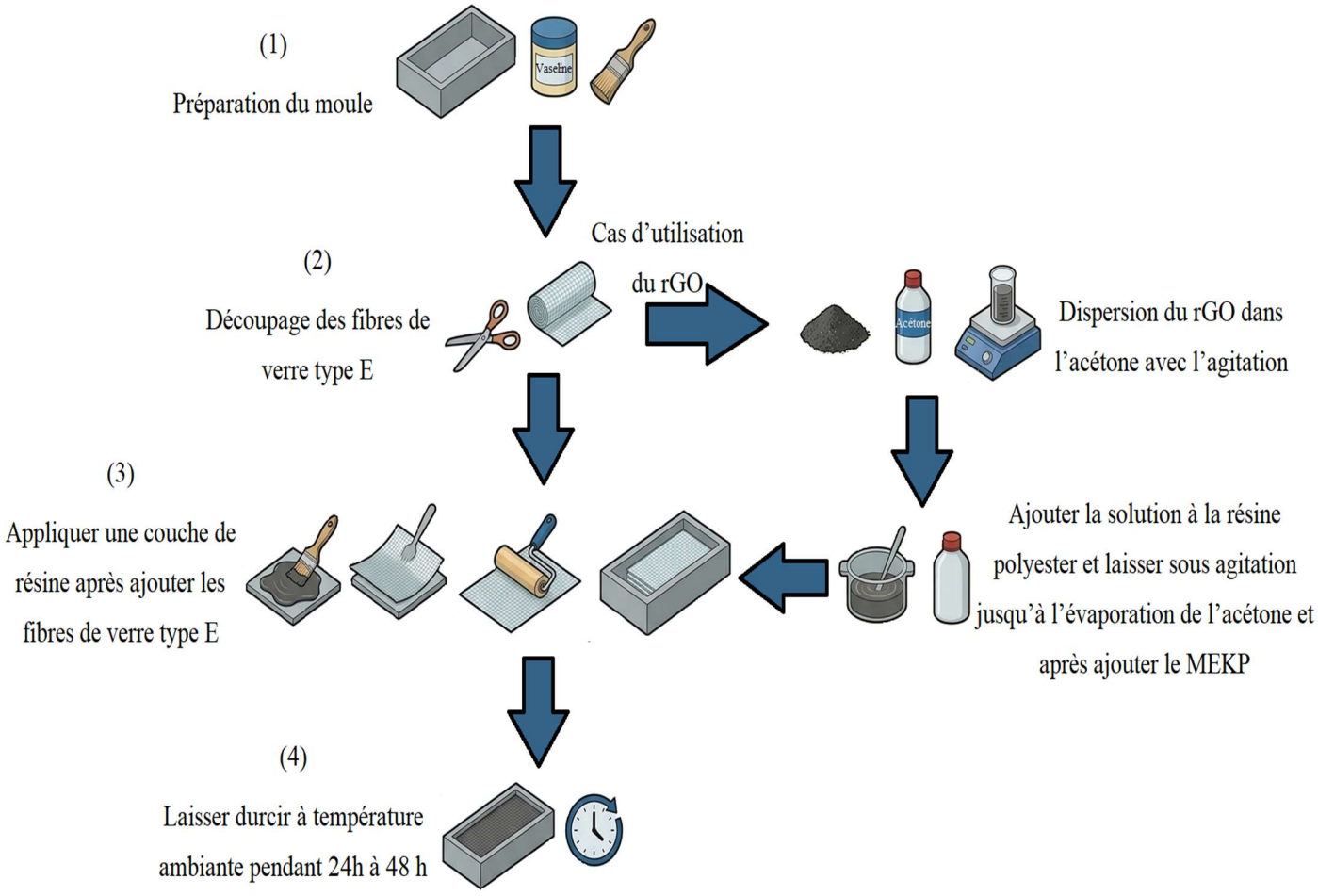


Figure 33 : Procédure de stratification manuelle (hand lay-up).

Remarque :

Les figures (30 – 33) sont un travail personnel avec l'utilisation de l'intelligence artificielle.

Tableau 10 : Les fractions volumique de résine polyester, le mat de fibre de verre et l'oxyde de graphène réduit.

Essai	$V_{résine}$ (%)	V_{fibre} (%)	V_{rGO} (%)
1	98.00	00.00	2.00
2	94.60	00.00	5.40
3	90.30	00.00	9.70
4	85.30	00.00	14.70
5	76.30	18.40	5.30
6	70.50	19.90	9.70
7	64.00	21.60	14.40
8	57.30	23.50	19.20
9	100	00.00	00.00
10	92.40	7.60	00.00
11	86.00	14.00	00.00
12	77.30	22.70	00.00
13	76.40	32.60	00.00

III.5. Préparation des éprouvettes

La norme ASTM E8/E8M-15a constitue la référence internationale pour les essais de traction sur les matériaux métalliques et polymères, définissant des procédures standardisées de préparation d'éprouvettes, de mise en charge et d'analyse des propriétés mécaniques telles que la limite élastique, la résistance ultime à la traction et l'allongement. Principalement destinée aux métaux ductiles, elle s'étend aux composites polymères renforcés comme les

GFRP dans sa variante sous-standard, particulièrement adaptée aux échantillons de petite taille issus de plaques laminées où les volumes limités imposent des géométries compactes minimisant les concentrations de contraintes.[164]

Nous avons préparé les éprouvettes de traction conformément à cette norme, en adoptant une géométrie plate adaptée aux composites polymères renforcés de fibres de verre, avec découpe exclusive par machine CNC laser pour garantir des bords nets et précis.

III.5.1. Découpage des éprouvettes par la machine CNC laser (King laser HS-1610T)

La machine CNC King Laser HS-1610T est un graveur et découpeur CO_2 haute performance conçu principalement pour l'usinage de matériaux non-métalliques, doté d'une zone de travail de 1600 × 1000 mm et d'un tube laser scellé de puissance 100-150 W. Elle se distingue par sa précision de positionnement de 0,01 mm, sa structure robuste avec table en nid d'abeille ou à lattes, et son système de contrôle DSP compatible « Ruida », associé à des logiciels tels que : « LaserCut, LightBurn, AutoCAD et CorelDraw ».

Équipée d'un refroidisseur d'eau industriel (type CW5200) et d'options comme la double tête laser ou la caméra CCD, elle excelle dans la découpe de matériaux épais tels que l'acrylique (jusqu'à 25-30 mm), le MDF ou le bois (jusqu'à 15-20 mm), ainsi que le cuir, les tissus, le verre et la pierre, avec une vitesse de gravure élevée adaptée à la production industrielle.



Figure 34 : La machine CNC King laser HS-1610T qui a servie à la présente étude.

Nous avons réalisé la découpe des éprouvettes de traction à partir de plaques composites GFRP en utilisant la machine CNC laser King Laser HS-1610T (tube CO_2 150 W, zone de travail 1600 × 1000 mm, contrôleur Ruida), conformément à la géométrie subsize de la norme ASTM E8/E8M-15a. Le procédé a débuté par la préparation du fichier DXF dans LaserCut, suivi de la fixation de la plaque sur la table nid d'abeille avec alignement laser et zérotage à 2 - 4 mm d'épaisseur, activation du refroidisseur CW5200 et de l'aspiration des poussières. Les paramètres de découpe ont été optimisés à 150 W de puissance, vitesse 2000 mm/min, gaz azote (10-15 bars), focale 2 - 4 mm et fréquence 20 kHz pour un passage unique, permettant la production de 10 éprouvettes espacées en 3-5 minutes par unité sans carbonisation excessive des bords. Après refroidissement, les éprouvettes ont subi un contrôle visuel (Ra < 10 µm), une mesure dimensionnelle au pied à coulisse (±0,05 mm) et une finition abrasive légère si nécessaire, garantissant ainsi l'absence de zones altérées thermiquement et une rectilinéité conforme aux exigences normatives pour des essais de traction fiables.

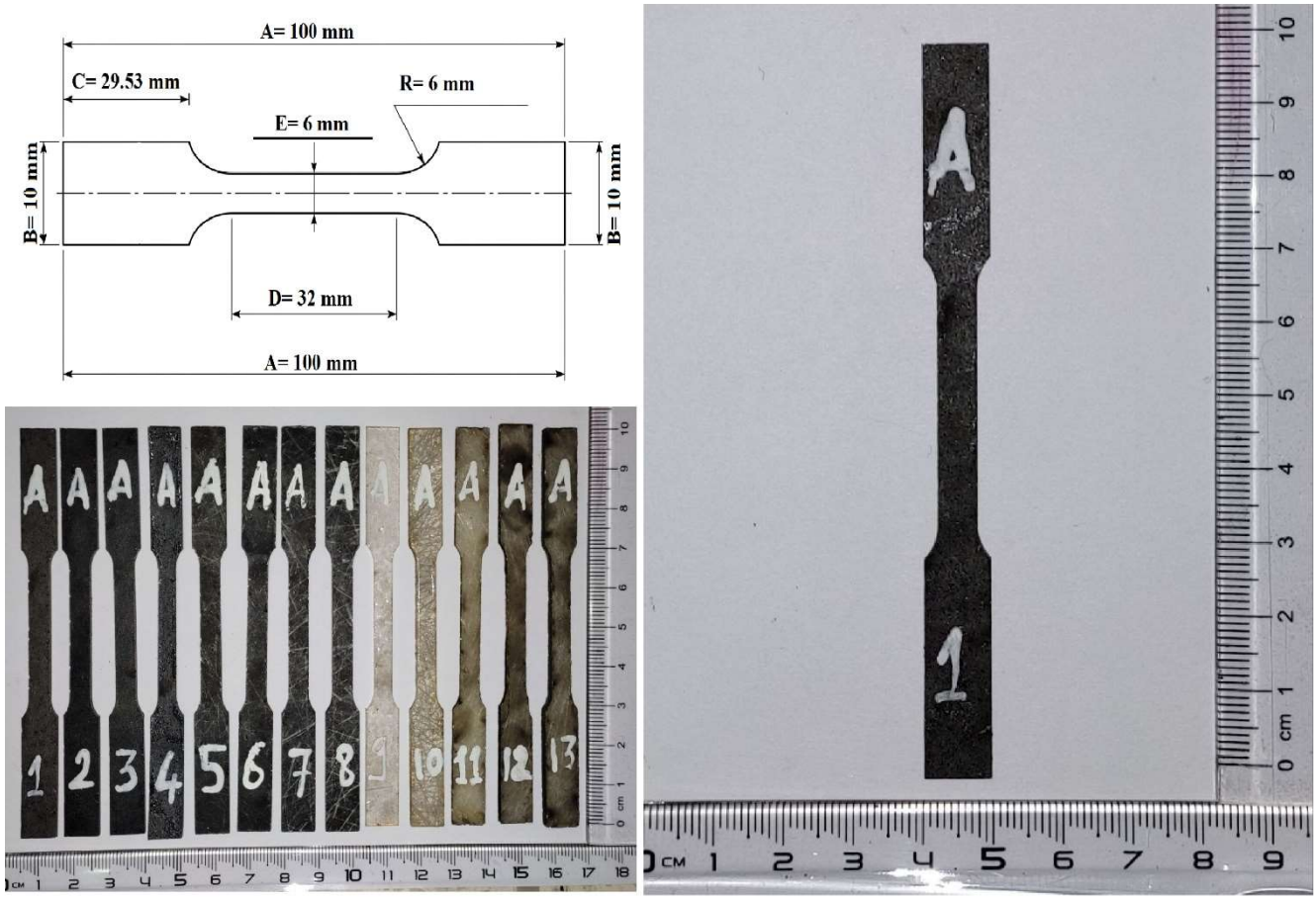


Figure 35 : Éprouvettes de nos échantillons qui ont servis aux essais de traction uniaxiale.

III.6. Caractérisations mécaniques

Dans le cadre de ce travail pratique concernent aux essais mécaniques de matériaux composites renforcés de fibres de verre (GFRP) et nanoparticules de rGO, nous utilisons l'appareil de traction universelle MTS Criterion Model 45 doté d'une capacité maximale de 100 kN.

Pour les GFRP/rGO ces essais évaluent l'amélioration des propriétés mécaniques induite par les nanoparticules – typiquement une augmentation du module d'élasticité et de la résistance à la traction, grâce à une meilleure dispersion et une interface fibre-matrice optimisée. L'analyse des courbes contrainte-déformation est essentiels pour valider l'efficacité du renfort rGO synthétisé et optimiser les formulations polyester/rGO/fibres de verre (0,5-2 pds% rGO).

III.6.1. Les essais de traction uniaxiale

Les essais de traction constituent l'épreuve mécanique fondamentale pour caractériser les propriétés des composites GFRP renforcés de rGO sur la machine universelle MTS Criterion Model 45 (capacité 100 kN), un système hydraulique électromécanique à cadre bimâchoire rigide de 45 kN nominal, avec course de 565 mm (vérin principal) et vitesse maximale de 1 000 mm/min.

Les échantillons sont fixés dans les mâchoires hydrauliques auto-alignantes à serrage automatique équipées de cellules de charge haute précision (±0,5% de la pleine échelle, typiquement 50-100 kN) et de jauges extensométriques non-contact ou clip-on (précision déformation ±0,1% sur jauge de 25-50 mm).

Pilotée par le logiciel TestSuite™ avec contrôle PID asservi en force/déplacement, la machine applique une vitesse constante de 1-5 mm/min jusqu'à rupture, acquérant en temps réel à 100-1000 Hz les courbes contrainte-déformation via interfaces USB/Ethernet, révélant le module d'élasticité initial, la résistance ultime et l'allongement à la rupture. Cette configuration avancée met en évidence l'effet bénéfique des nanoparticules rGO sur la rigidité et la ténacité …etc.



Figure 36 : La machine de traction/compression MTS Criterion Model 45.

III.6.2. Les propriétés de traction

On utilise souvent la courbe contrainte-déformation (Figure 37) comme version normalisée de la courbe charge-déformation pour étudier le comportement mécanique d'un matériau d'emballage. Cette courbe montre la relation entre la contrainte appliquée et la déformation subie par un échantillon.

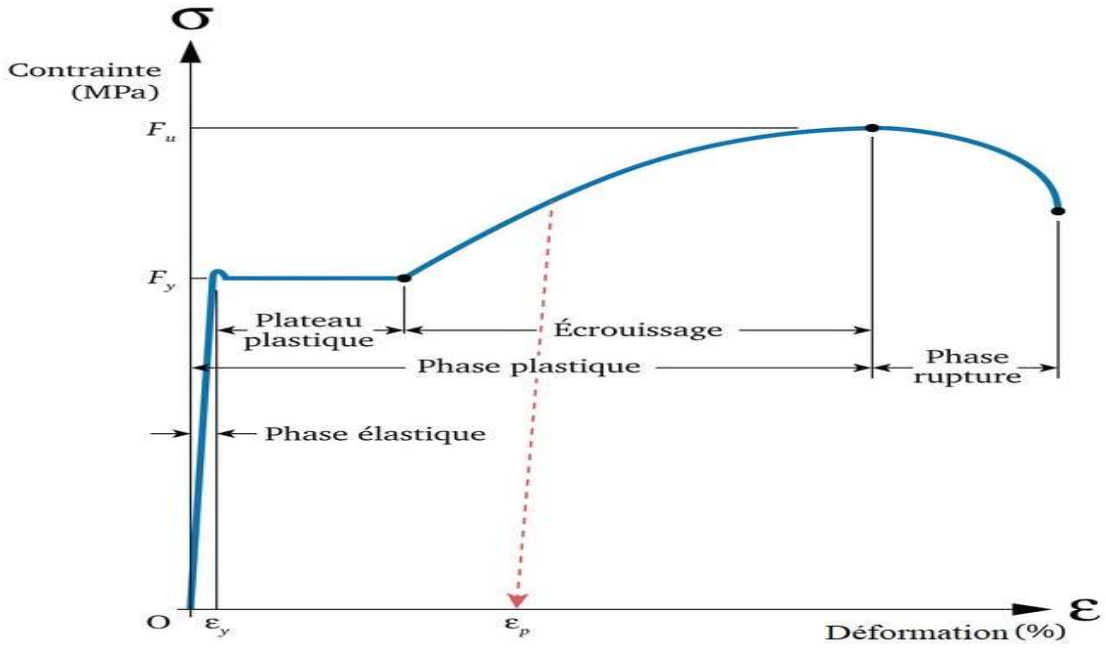


Figure 37 : La courbe contrainte-déformation.

Les performances mécaniques d'un composite GFRP renforcé par des nanoparticules de graphène réduit (rGO) dépendent principalement de la qualité de la dispersion des nanoparticules dans la matrice polyester et de l'adhésion interfaciale à l'interface fibre-résine-nanoparticule. Une dispersion homogène et une forte liaison chimique ou physique interfaciale favorisent un transfert efficace des contraintes des fibres verre vers la matrice, améliorant ainsi les propriétés liées à la rigidité et à la résistance intrinsèque, notamment le module d'élasticité en traction, la limite d'élasticité (Re) et la résistance ultime à la traction (Rm). Inversement, l'incorporation de rGO induit une rigidification excessive de la matrice, qui restreint la mobilité des chaînes polymères et réduit la capacité d'absorption d'énergie, entraînant une diminution des propriétés ductiles telles que l'allongement à la rupture (ε %) et la résilience aux chocs, particulièrement en présence d'agglomérats ou d'une interfacialité faible.



Figure 38 : L'éprouvette utilisé pour étudie les propriétés mécaniques avant et après la rupture.

III.6.3. Les calculs du contrainte, déformation et module d'Young

Les calculs des propriétés mécaniques de traction du composite GFRP renforcé de nanoparticules de rGO ont été effectués à partir des données expérimentales issues des essais normalisés **ASTM E8/E8M-15a**.

La contrainte d'ingénierie (σ) a été déterminée par la formule $\boldsymbol{\sigma = F / A_0}$, où F représente la force appliquée (kN) et A_0 la section initiale de l'éprouvette (mm^2). La déformation d'ingénierie (ε) a été calculée comme $\boldsymbol{\varepsilon = \Delta L / L_0}$, avec ΔL la variation de longueur dans la jauge de référence et L_0 la longueur initiale de jauge.

La résistance maximale à la traction (Rm), ou contrainte ultime, correspond au maximum de la courbe σ-ε, soit Rm = Fmax / A_0 [164].

La limite d'élasticité conventionnelle (Re) a été obtenue par la méthode de l'offset de 0,2%, traçant une droite parallèle à la branche linéaire du module d'élasticité avec une intersection à ε = 0,2% définissant Re [165].

La détermination du module de Young (E) du composite GFRP renforcé de nanoparticules de rGO a été réalisée à partir de la courbe contrainte-déformation obtenue lors des essais de traction normalisés **ASTM E8/E8M-15a**. Dans le domaine élastique initial (généralement entre 0,05% et 0,25% de déformation). Le module d'élasticité a été calculé comme le rapport entre la contrainte d'ingénierie (σ) et la déformation (ε), soit

$$\boldsymbol{E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\Delta F / A_0}{\Delta L / L_0}}$$

Où ΔF est la variation de force dans la plage linéaire, A_0 la section initiale, ΔL la variation de longueur et L_0 la longueur de jauge initiale.

Cette pente a été déterminée par régression linéaire sur la branche rectiligne de la courbe σ-ε, excluant les zones non linéaires initiale et finale, conformément aux recommandations des normes et fabricants d'équipements [164, 166].

III.7. Analyse FT-IR des nanoparticules de graphène réduit (rGO)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des nanoparticules de graphène réduit (rGO) a été conduite à l'aide du spectromètre FTIR-8400 de Shimadzu. C'est un instrument de haute performance fonctionnant selon le principe de l'interférométrie à double faisceau avec source lumineuse à laser He-Ne, permettant la génération d'un interférogramme dont la transformée rapide de Fourier (FRF) fournit un spectre d'absorption précis des vibrations moléculaires dans le domaine infrarouge moyen (4000-400 cm^{-1}).

La préparation des échantillons a suivi la méthode classique des pastilles de KBr anhydre : 1 à 2 mg de poudre de rGO finement micronisée (taille particulaire <50 µm pour éviter la diffusion) ont été intimement mélangés à 100-200 mg de KBr spectralement pur par broyage prolongé (10-15 min) dans un mortier, puis transférés dans une presse hydraulique à évacuation appliquant une pression uniaxiale de 8-12 tonnes pendant 2 à 3 minutes sous vide partiel (~10^{-1} mbar) afin d'obtenir une pastille transparente homogène de 1 mm d'épaisseur et 13 mm de diamètre.

Les spectres ont été acquis en mode transmission à résolution spectrale de 4 cm^{-1}, avec 32 scans cumulés et une vitesse de miroir optique de 0,32 cm/s, après calibration automatique sur fond de référence KBr pur. [167 - 169]



Figure 39 : Le système de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) couplé à une presse hydraulique manuelle.

III.8. Analyse DRX du matériau GFRP renforce avec rGO

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du matériau oxyde de graphène réduit (rGO) a été réalisée à l'aide du diffractomètre Malvern Panalytical Empyrean de troisième génération, équipé d'un générateur de rayons X de 4 kW (60 kV, 100 mA max.), d'un goniomètre vertical θ-θ à rayon de 240 mm (linéarité $2\theta \geq \pm 0{,}01°$; plage de mesure de -111° à +168°) et d'optiques modulaires PreFIX/MultiCore permettant d'obtenir une haute résolution et une reconfiguration automatisée sans intervention manuelle. Les dimensions de l'instrument

(1 400 x 1 162 x 1 947 mm ; 1 150 kg) et son accès par grandes portes facilitent son utilisation par plusieurs utilisateurs pour des échantillons variés (poudres, films minces, nano-objets) en modes DRX, SAXS/WAXS, GIXRD et XRR, garantissant ainsi une caractérisation précise de la structure cristalline du rGO dans le cadre de ce projet de fin d'études.[170]



Figure 40 : Analyseur diffractomètre.[170]

CHAPITRE IV : ÉVALUATION EXPÉRIMENTALE DES PROPRIÉTÉS DU GFRP NANO-RENFORCÉ

Chapitre IV : Évaluation expérimentale des propriétés du GFRP nano-renforcé

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de caractérisation mécanique et morphologique des composites GFRP renforcés par des nanoparticules d'oxyde de graphène réduit (rGO), dont la synthèse a été confirmée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) révélant les modifications fonctionnelles du graphite vers le GO puis le rGO. Les essais de traction, conduits selon la norme ASTM E8/E8M, ont quantifié l'évolution des propriétés mécaniques (contrainte ultime, module d'élasticité et allongement à la rupture) en fonction des teneurs en rGO (0,5%, 1% et 2% en masse). Les analyses morphologiques et structurales par diffraction des rayons X (DRX) mettent en évidence la dispersion des nanoparticules, la cristallinité et les interfaces fibre-matrice-rGO.

La discussion qui suit interprète ces données en lien avec les mécanismes de renforcement, les phénomènes d'agglomération et les gains de performance par rapport aux composites GFRP non renforcés, en confrontation avec la littérature existante.

IV.2. Interprétation des spectres FTIR

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier, enregistrés en transmittance (%), ont permis la caractérisation vibrationnelle des transitions fonctionnelles au cours de l'oxydation chimique du graphite en oxyde de graphène (GO) puis la réduction chimique en oxyde de graphène réduit (rGO).

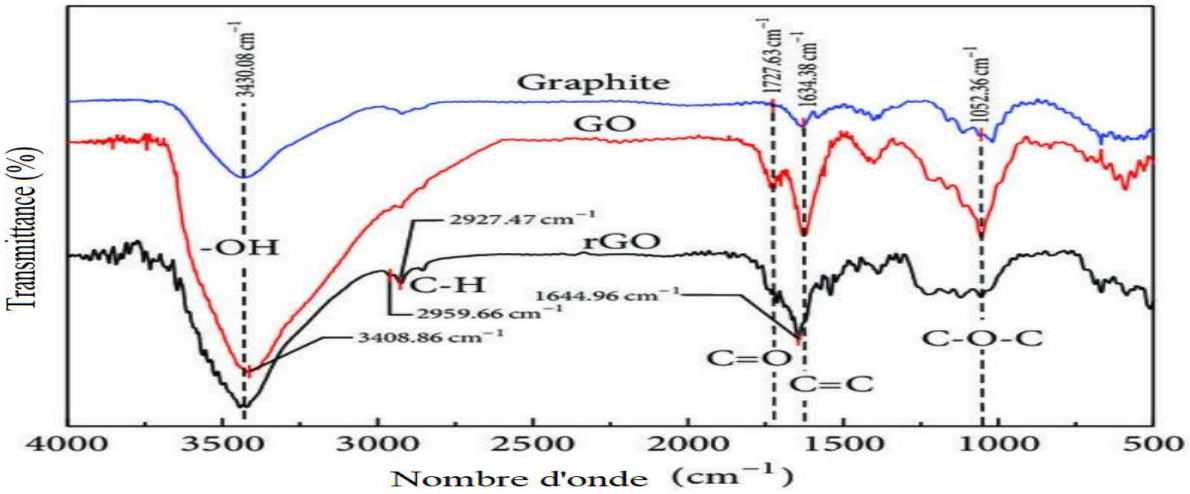


Figure 41 : Spectre de transmission FTIR du graphite, GO et rGO.[171]

IV.2.1. Analyse vibrationnelle par spectroscopie FTIR du rGO

L'analyse du spectre FTIR du graphite pur met en évidence un pic d'absorption à 1635 cm^{-1}, caractéristique des liaisons doubles C=C du réseau sp^2.

Dans le cadre de l'analyse par spectroscopie infrarouge, l'oxydation du composé par la méthode Hummers modifiée a révélé l'émergence de nouvelles bandes à 1050 cm-1 (C-O) et 1720 cm-1 (C=O). Cette oxydation a également entraîné une intensification significative de la bande O-H à 3400 cm-1. Ces modifications spectrales sont des indicateurs de la présence de groupes hydroxyles, carbonyles et éthériques, suggérant ainsi la formation de l'oxyde de graphène (GO).

La réduction subséquente par acide ascorbique (vitamine C) se traduit par une atténuation drastique des bandes O–H (3400 cm-1), C=O (1720 cm-1) et C–O (1050 cm-1), démontrant l'efficacité de la désoxygénation et la production de l'oxyde de graphène réduit (rGO).

IV.3. Analyse du diffractogramme du matériau GFRP renforcés avec rGO

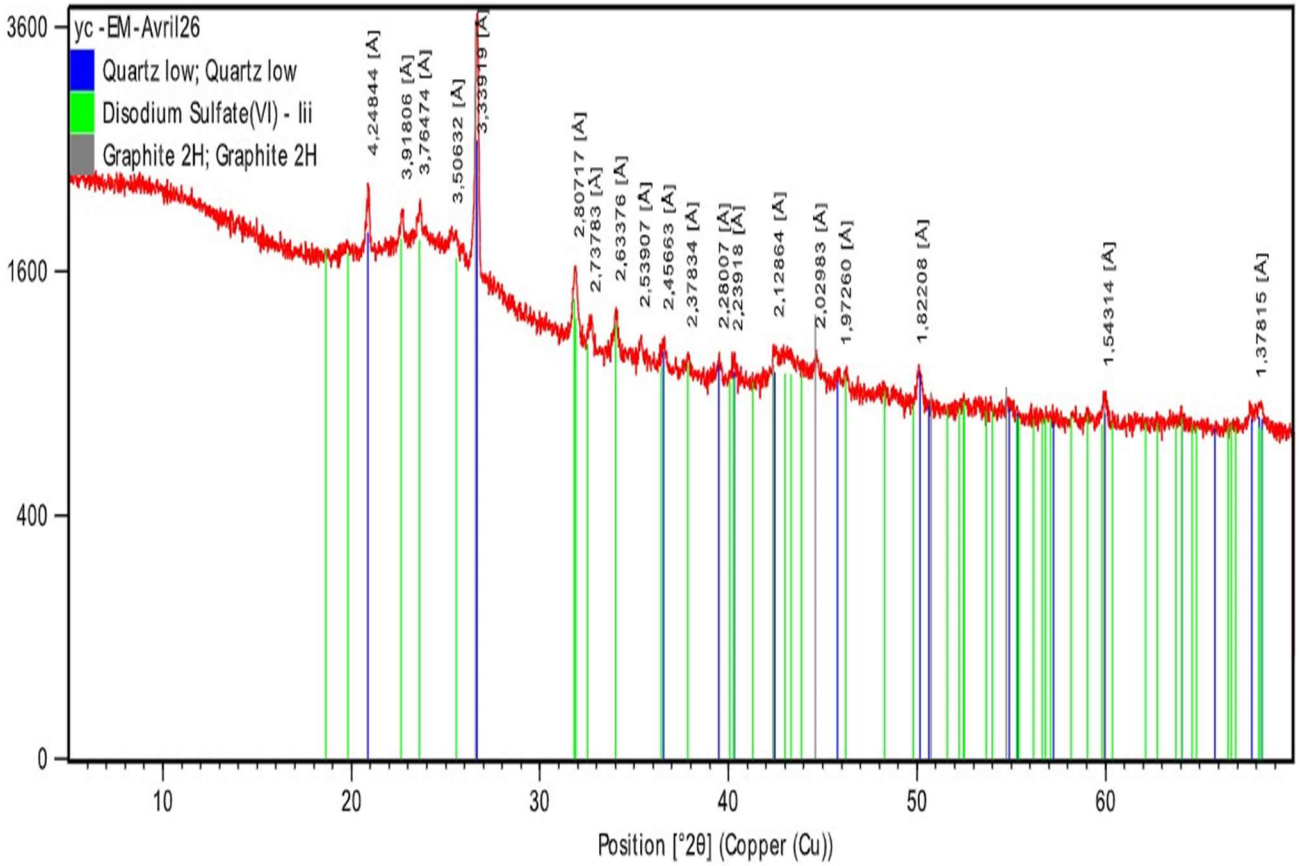


Figure 42 : Diffractogramme du matériau GFRP renforcés avec rGO.

L'analyse du diffractogramme du composite GFRP renforcé par oxyde de graphène réduit (rGO, obtenu par réduction verte avec acide ascorbique), réalisé sur le diffractomètre Malvern Panalytical Empyrean (Cu Kα, λ = 1,5406 Å ; plage 5-80° 2θ, pas 0,02°), met en évidence une faible cristallinité typique des matrices polymères nano-renforcées.

- Le pic dominant large et asymétrique à ~25° (2θ), correspondant au plan (002) du rGO avec un espacement inter-réticulaire d ≈ 0,35-0,36 nm (loi de Bragg), confirme la restauration partielle du réseau sp^2 hexagonal après réduction efficace de l'GO (absence du pic GO à ~11°, d ≈ 0,8 nm), avec une taille de cristallite estimée <10 nm via la formule de Scherrer (élargissement dû à l'exfoliation et défauts résiduels).
- Les pics nets à 20,9° (quartz 100), 26,6° (quartz 101, chevauchant partiellement rGO), 29,9° et 31,9° (sulfate disodique Na_2SO_4) correspondent à la composition standard des fibres de verre E-glass (52-56% SiO_2/cristobalite, traces Na_2O/SO_3 du procédé de filage), validant l'intégrité structurelle du composite où ces phases minéralogiques des fibres contribuent mécaniquement sans interférer avec la nano-dispersion du rGO.

IV.4. Les essais de traction uniaxiale

La démarche méthodologique que nous avons suivie pour la conduite des essais de traction uniaxiale a été rigoureusement conforme à la norme internationale ASTM E8/E8M-22. Nous avons utilisé 13 groupes d'éprouvettes, élaborés à partir de composites à matrice polyester renforcée de fibres de verre (GFRP), incorporant des nanoparticules de graphène oxyde réduit (rGO). Afin de procéder à une investigation systématique des effets synergiques des constituants, nous avons stratifié ces groupes en quatre catégories distinctes. Les échantillons de rGO (G1-G4) ont été caractérisés par une variation progressive de la fraction volumique de rGO à résine fixe. Les échantillons de rGO (G5-G8) ont été analysés en fonction de la variation de rGO avec résine et fibres de verre simultanément fixées. L'échantillon de référence (G9) a été constitué à partir d'une résine pure à 100%. Enfin, les échantillons de rGO (G10-G13) ont été analysés en fonction de la variation des proportions relatives de fibres de verre et de résine, en l'absence totale de rGO. Les compositions détaillées sont consignées dans le Tableau 10 du chapitre 3.

Dans le cadre de l'expérimentation, nous avons adopté une approche méthodique. Nous avons testé chaque formulation à l'aide de trois éprouvettes répliquées jusqu'à rupture. Cette méthodologie nous a permis d'assurer une fiabilité statistique par le biais du calcul de moyennes arithmétiques et d'écarts-types. Nous avons dérivé les courbes contrainte-

déformation des enregistrements charge-déplacement à partir de la section initiale des éprouvettes A_0 selon la relation suivante :

$$\boldsymbol{\sigma = P / A_0} \text{ et } \boldsymbol{\epsilon = \Delta L / L_0}$$

Cette démarche a permis de caractériser de manière exhaustive le comportement mécanique. Cela a notamment permis d'identifier le module d'élasticité (**E**), la contrainte (**σ**) et la déformation à rupture (**€**).

Les résultats de l'étude mettent en évidence l'effet modulateur du rGO sur les propriétés mécaniques des matériaux, notamment leur rigidité et leur ductilité. Ces résultats ouvrent ainsi la voie à une optimisation de la formulation des matériaux pour leurs applications dans le domaine structurale.

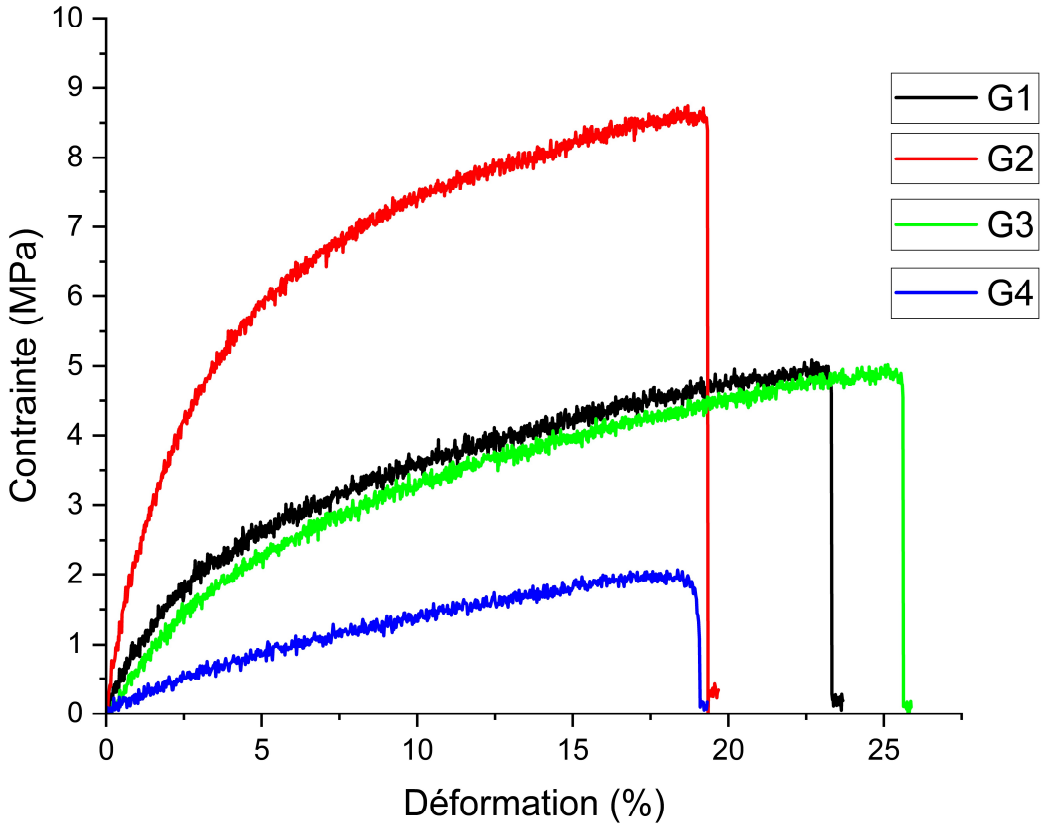


Figure 43 : La courbe contrainte déformation des éprouvettes (G1-G4).

- Les résultats obtenus à partir des courbes précédentes se résument sur le tableau suivant :

Tableau 11 : Récapitulatif des tests de traction uniaxiale du matériau élaboré avec une résine polyester et renforcé avec oxyde de graphène réduit (rGO).

Eprouvette	Épaisseur (mm)	Force max (KN)	Déformation au pic (%)	ΔL (mm)	L_0 (mm)	Pic de contrainte (MPa)
G1	1.75	0.053	23.67	7.42	6	5.1
G2	1.90	0.100	19.67	7.18	6	8.7
G3	2.00	0.060	25.87	7.55	6	5.0
G4	2.25	0.028	19.32	7.16	6	2.1
Moyenne	1.975	0.060	22.132	7.328	6	5.225
Écart type	0.210	0.030	3.178	0.190	00	2.702

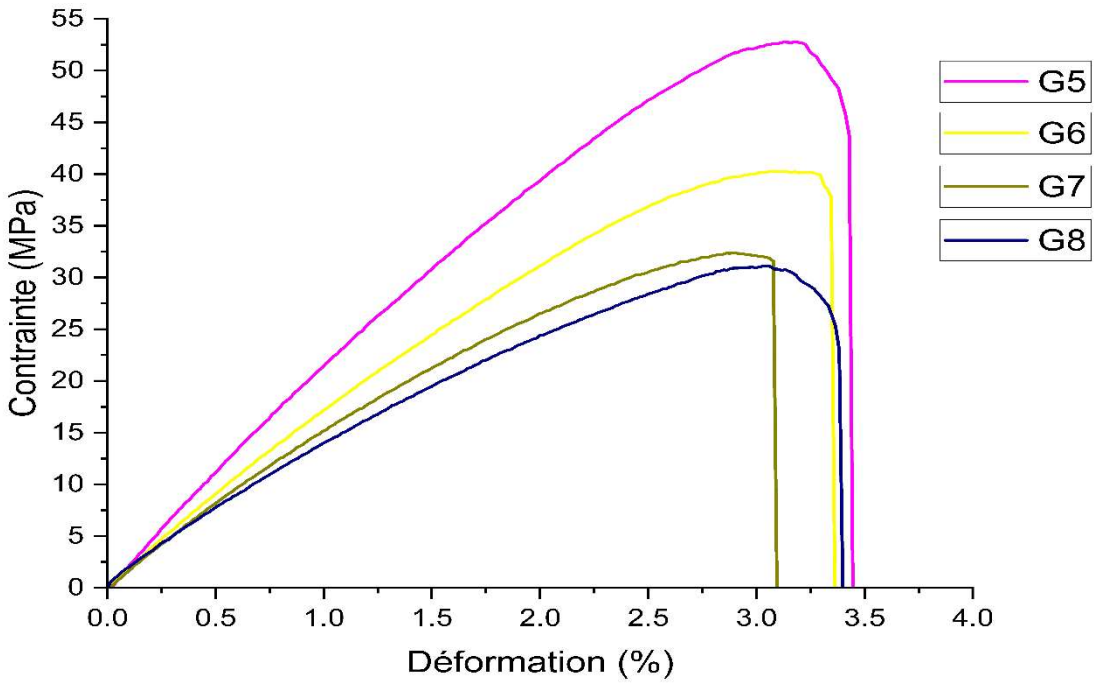


Figure 44 : La courbe contrainte déformation des éprouvettes (G5-G8).

- Les résultats obtenus à partir des courbes précédentes se résument sur le tableau suivant :

Tableau 12 : Récapitulatif des tests de traction uniaxiale du matériau élaboré avec une résine polyester et renforcé avec des fibres de verre et oxyde de graphène réduit (rGO).

Eprouvette	Épaisseur (mm)	Force max (KN)	Déformation au pic (%)	ΔL (mm)	L_0 (mm)	Pic de contrainte (MPa)
G5	2.80	0.886	3.56	6.21	6	52.8
G6	3.05	0.737	3.62	6.22	6	40.3
G7	3.05	0.593	4.31	6.26	6	32.4
G8	3.10	0.570	3.68	6.20	6	31.1
Moyenne	3.000	0.696	3.792	6.222	6	39.150
Écart type	0.135	0.146	0.348	0.026	00	9.967

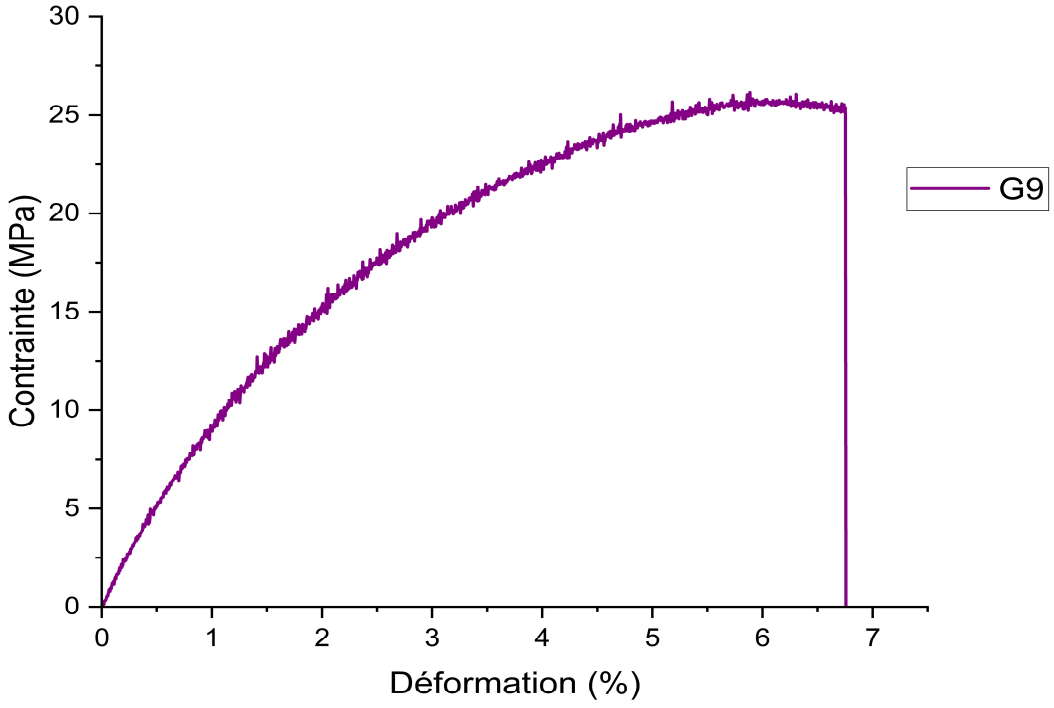


Figure 45 : La courbe contrainte déformation d'éprouvette G9 (éprouvette de référence).

➢ Les résultats obtenus à partir de courbe précédente se résument sur le tableau suivant :

Tableau 13 : Récapitulatif des tests de traction uniaxiale du matériau élaboré avec une résine polyester (100%) « **matériau de référence** ».

Eprouvette	Épaisseur (mm)	Force max (KN)	Déformation au pic (%)	ΔL (mm)	L_0 (mm)	Pic de contrainte (MPa)
G9	1.75	0.275	6.99	6.42	6	26.2
Moyenne	1.75	0.275	6.99	6.42	6	26.2
Écart type	00	00	00	00	00	00

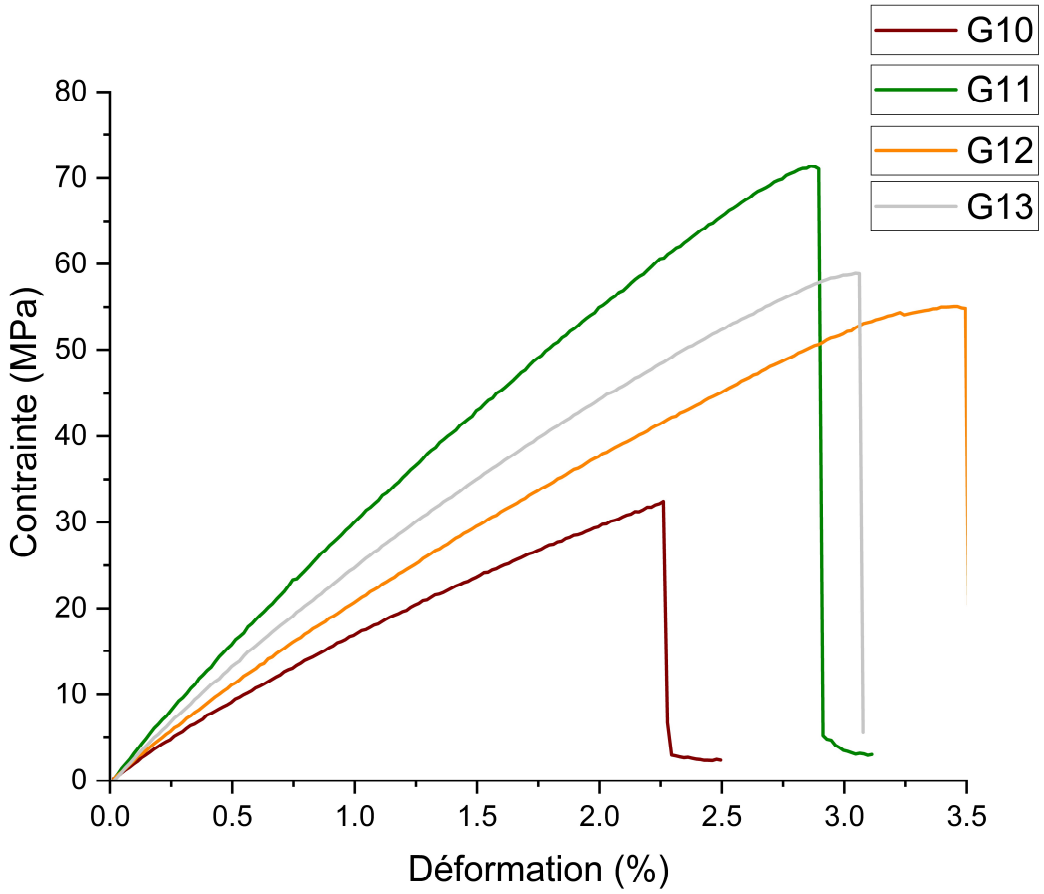


Figure 46 : La courbe contrainte déformation des éprouvettes (G10-G13).

- Les résultats obtenus à partir des courbes précédentes se résument sur le tableau suivant :

Tableau 14 : Récapitulatif des tests de traction uniaxiale du matériau élaboré avec une résine polyester et renforcé avec des fibres de verre.

Eprouvette	Épaisseur (mm)	Force max (KN)	Déformation au pic (%)	ΔL (mm)	L_0 (mm)	Pic de contrainte (MPa)
10	2.45	0.477	2.49	6.15	6	32.4
11	1.60	0.685	3.11	6.19	6	71.4
12	2.60	0.859	3.72	6.22	6	55.1
13	3.55	1.255	3.07	6.18	6	58.935
Moyenne	2.550	0.819	3.098	6.185	6	54.459
Écart type	0.799	0.330	0.502	0.029	00	16.269

L'interprétation de ces courbes est cruciale pour comprendre le comportement des matériaux sous charge, car elles fournissent des informations détaillées sur les propriétés mécaniques, telles que la limite d'élasticité, la résistance à la traction et la ductilité. Elles révèlent également le comportement de dispersion des nanomatériaux renforçateurs, comme les nanoparticules d'oxyde de graphène réduit (rGO) dans les composites GFRP, et permettent de comprendre les effets des phénomènes d'agrégation sur les propriétés globales.

Une dispersion homogène améliore la rigidité et l'énergie d'absorption en favorisant un transfert efficace de la charge, tandis qu'une agrégation excessive provoque l'apparition de points faibles, réduisant ainsi la résistance à la traction et favorisant une rupture fragile par délaminage ou microfissuration.

IV.4.1. Interprétation des courbe (contrainte-déformation) uniaxiale

Afin d'éviter la redondance des calculs et des représentations graphiques, une étude approfondie a été menée sur le matériau G5, Les résultats de l'ensemble des compositions sont synthétisés dans le tableau 15.

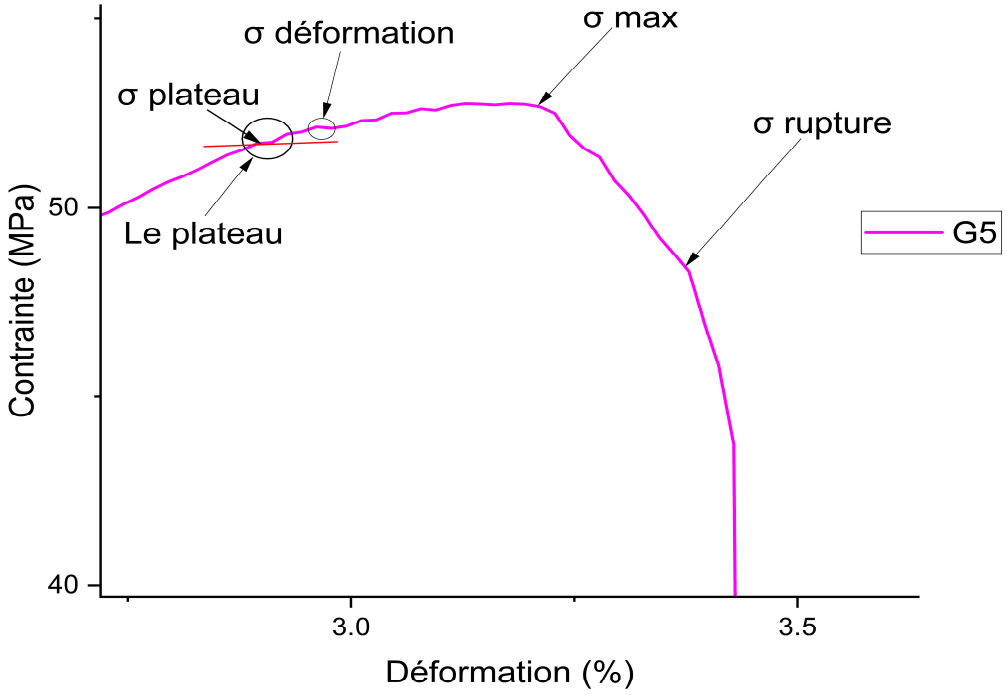


Figure 47 : Courbe contrainte-déformation en traction du composite G5, montrant le plateau de contrainte, le pic de contrainte $\boldsymbol{\sigma_{max}}$ et la contrainte à la rupture $\boldsymbol{\sigma_{rupture}}$.

a. Détermination du module d'Young apparent :

Le module de Young est déterminé à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation.

Il est défini par la relation $\boldsymbol{E = \sigma/\varepsilon}$, où

- $\boldsymbol{E}$: désigne le module de Young, exprimée en MPa ou GPa,
- $\boldsymbol{\sigma}$ **:** la contrainte appliquée, exprimée en Pa, MPa ou kN/mm^2,
- $\boldsymbol{\varepsilon}$ **:** la déformation, sans dimension.

Lorsque ce paramètre est évalué graphiquement à partir de la courbe contrainte-déformation, il est généralement qualifié de **module d'Young apparent (E')**.

$$E' = 2324.925 \text{ MPa}$$

b. Détermination du contrainte de plateau, contrainte de rupture, contrainte d'élasticité et le pic de contrainte

La contrainte de plateau ($\sigma_{plateau}$) : c'est intersection entre la ponte de la zone élastique et la ponte de la zone plastique (plasticité parfaite).

D'après les données :

$$\sigma_{plateau} = 52.28 \text{ MPa}$$

La contrainte de rupture ($\sigma_{rupture}$) : c'est la contrainte maximale supportée par le matériau avant sa rupture, déterminée au point final de la courbe contrainte-déformation.

$$\sigma_{rupture} = 52.755 \text{ MPa}$$

La contrainte d'élasticité **(σ_e) :** c'est la contrainte à partir de laquelle le matériau quitte le domaine élastique et commence à se déformer de manière permanente.

$$\sigma_e = 34.035 \text{ MPa}$$

Le pic de contrainte **(σ_{max})** : c'est la valeur maximale de la contrainte atteinte sur la courbe contrainte-déformation avant l'amorçage de la rupture.

$$\sigma_{max} = 52.8 \text{ MPa}$$

c. L'Energie d'absorption

L'énergie d'absorption représente la capacité d'un matériau à absorber de l'énergie et à se déformer plastiquement avant la rupture. Sur une courbe contrainte-déformation, elle correspond à l'aire sous la courbe jusqu'au point de rupture, ce qui en fait un indicateur global du comportement mécanique du matériau.

$$Ea = 110.67704 \text{ KJ/m}^3$$

Tableau 15 : Récapitulatif des tests de traction uniaxiale du matériau élaboré avec une résine polyester et renforcé avec des fibres de verre et nanoparticule d'oxyde de graphène réduit (rGO).

Eprouvette	Module de Young (MPa)	$\sigma_{élasticite}$ (MPa)	$\sigma_{rupture}$ (MPa)	σ_{Max} (MPa)	$\sigma_{plateau}$ (MPa)	Energie d'absorption (KJ/m^3)
G1	97.193	0.821	5.088	5.1	4.83	82.18673
G2	259.283	2.331	8.737	8.7	8.49	128.63583
G3	70.676	0.770	5.020	5.0	4.53	86.92729
G4	22.119	0.560	2.066	2.1	1.95	23.99133
G5	2324.925	34.035	52.755	52.8	52.28	110.67704
G6	1846.913	26.003	40.263	40.3	39.17	83.84682
G7	1694.448	19.865	32.378	32.4	31.85	62.02098
G8	1476.871	18.955	31.123	31.1	30.90	66.58362
G9	1031.485	10.517	26.150	26.2	25.77	124.10334
G10	1904.404	21.686	32.418	32.4	31.73	41.00988
G11	3257.391	45.325	71.361	71.4	71.13	115.30535
G12	2233.036	30.803	55.079	55.1	55.01	112.7285
G13	2759.610	33.623	58.914	58.935	58.71	104.08822

IV.4.2. Analyse des résultats

Dans cette partie, nous présentons une analyse comparative détaillée des résultats obtenus à partir d'essais de traction uniaxiale, afin d'évaluer l'effet respectif des renforts à base de graphène réduit (rGO) et de fibres de verre sur les propriétés mécaniques du composite à matrice polyester. Notre objectif est d'identifier la formulation optimale pour maximiser la rigidité, la résistance et l'énergie d'absorption de notre matériau.

a. Propriétés de matériau de référence (G9)

Les caractéristiques mécaniques de base sont les suivantes :

- Module de Young : E' = 1031,485 MPa ;
- Contrainte élastique : $\sigma_{élasticité}$ = 10,517 MPa ;
- Contrainte de rupture : $\sigma_{rupture}$ = 26,15 MPa ;
- Contrainte maximale : σ_{max} = 26,2 MPa ;
- Energie d'absorption : Ea = 124,103 kJ/m.³

b. Groupe 1 (G1-G4)

L'incorporation exclusive de rGO (2 à 14,7% en vol) induit une dégradation générale des propriétés par rapport à G9.

- G1 (2% rGO en vol) : Une diminution des propriétés par rapport à le matériau de référence G9.
- G2 (5,4% rGO en vol) : nous avons obtenue des performances relativement optimale par rapport le matériau G1, avec que c'est le seul matériau qu'il une augmentation dans l'énergie d'absorption jusqu'à +3.6 % Ea=128,63 kJ/m³.
- G3 et G4 (9.7% et 14,7% rGO en vol) : Une diminution des propriétés par rapport au matériau G2 à cause de l'effet de l'agglomération des nanoparticules de rGO dans la résine polyester, donc il provoque un effet néfaste sur les propriétés mécaniques du matériau.

c. Groupe 2 (G5 - G8)

La fixation de la masse des fibres de verre (**m_{fibre} = 18,75 g)** permette d'étude l'effet de deux renforts sur le matériau élaboré, l'ajout de rGO (5,3 % à 19,2 % en vol) améliore les propriétés par rapport au matériau G9.

- G5 (5,3% rGO en vol) : nous avons gains le maximum des propriétés de ce groupe pour le module d'Young et le pic de contrainte avec la contrainte de rupture jusqu'à plus de 100 % et jusqu'à plus de 200 %.
- G6, G7 et G8 (9.7 % - 19,2% rGO en vol) : nous avons gains des propriétés par rapport au matériau de référence mais l'effet d'agglomération du rGO réduisant les propriétés par rapport au matériau G5.
- Pour ce groupe (G5-G8) l'énergie d'absorption a été diminué par rapport le matériau de référence.

d. Groupe 3 (G10-G13)

Ce groupe nous avons fait une variation de la masse des fibres de verre (6.25g - 25g) avec l'absence de rGO (00 % en vol), cette composition permette d'améliorer les propriétés mais avec une faible diminution d'énergie d'absorption.

- G10 (7.6 % fibre de verre en vol) : cette composition permette d'obtenue une bonne augmentation dans les propriétés sauf l'énergie d'absorption est la plus mauvaise composition dans ce groupe.
- G11 (14 % fibre de verre en vol) : dans cette composition nous avons obtenu l'optimale et le maximum d'augmentation dans les propriétés avec le minimum effet sur l'énergie d'absorption (Ea = -7 %).
- G12 et G13 (22.7 %-32.6 % de fibre de verre en vol) : Une faible diminution dans les propriétés que le matériau précédent G11, mais il reste une augmentation par rapport au matériau de référence G9.

Tableau 16 : Récapitulatif des augmentation ou diminution des propriétés des matériaux élaboré par rapport un matériau de référence G9.

	Variation des paramètres				
Eprouvette	**Module d'Young (%)**	**Pic de contrainte (%)**	**Contrainte d'élasticité (%)**	**Contrainte de rupture (%)**	**Energie d'absorption (%)**
G1	-90.58	-80.53	-92.19	-80.54	-33.78
G2	-74.86	-66.79	-77.84	-66.59	+3.65
G3	-93.15	-80.92	-92.68	-80.80	-29.96
G4	-97.86	-91.98	-94.68	-92.10	-80.67
G5	+125.40	+101.53	+223.62	+101.74	-10.82
G6	+79.05	+53.82	+147.25	+53.97	-32.44
G7	+64.27	+23.66	+88.88	+23.82	-50.02
G8	+43.18	+18.70	+80.23	+19.02	-46.35

Eprouvette	Module d'Young (%)	Pic de contrainte (%)	Contrainte d'élasticité (%)	Contrainte de rupture (%)	Energie d'absorption (%)
G10	+84.63	+23.66	+106.20	+23.97	-66.96
G11	+215.80	+172.52	+330.97	+172.89	-7.09
G12	+116.49	+110.31	+192.89	+110.63	-9.17
G13	+167.54	+124.94	+219.70	+125.29	-16.13

e. Synthèse Comparative

L'analyse comparative des différentes formulations, menée en prenant le matériau G9 comme référence, montre que l'évolution des propriétés mécaniques dépend fortement de la nature et de la teneur des renforts introduits. L'incorporation seule du rGO améliore peu les performances, voire les dégrade lorsque sa teneur augmente, en raison de l'agglomération des nanoparticules dans la matrice en polyester.

L'association du rGO aux fibres de verre ou l'augmentation de la fraction de ces fibres conduit à une amélioration notable du module d'Young, de la contrainte d'élasticité et de la contrainte de rupture. Parmi toutes les formulations étudiées, G11 apparaît comme la plus performante, avec les augmentations mécaniques les plus importantes et un impact limité sur l'énergie d'absorption. À l'inverse, les formulations G1 à G4 présentent une dégradation globale des propriétés par rapport à G9, confirmant ainsi que le rGO seul ne constitue pas un renfort suffisant dans ces conditions expérimentales.

Les résultats mettent ainsi en évidence le fait que les fibres de verre sont le renfort le plus efficace pour améliorer la rigidité et la résistance du composite, tandis que le rGO n'est intéressant qu'à faible teneur et à condition d'assurer une dispersion maîtrisée. L'énergie d'absorption, quant à elle, diminue dans la majorité des cas, révélant le compromis classique entre résistance mécanique et capacité d'absorption d'énergie.

IV.5. Analyse du comportement mécanique en fonction de la masse volumique du matériau élaboré

Les matériaux composites à matrice de résine polyester renforcés par du graphène oxydé réduit (rGO) présentent un intérêt croissant pour l'amélioration des propriétés mécaniques tout en maintenant une faible densité. Dans cette étude, des composites à base de résine polyester/rGO et fibre de verre ont été élaborés et caractérisés mécaniquement. Une relation linéaire a été mise en évidence entre le rapport de la contrainte du composite à celle d'un matériau de référence et le rapport correspondant des masses volumiques.

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = C \times f\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^n$$

Cette loi met en évidence un lien direct entre la densité relative et la résistance du composite, ce qui permet d'exploiter la **loi d'Ashby** pour le choix de matériaux optimisés selon le compromis résistance/masse volumique. L'objectif de cette étude est ainsi de fournir des bases expérimentales pour l'utilisation de cette approche de sélection de matériaux dans la conception de structures légères et performantes à partir de composites résine polyester/rGO.

Tableau 17 : Données expérimentales de la contrainte de plateau et de la masse volumique pour les composites élaboré.

Eprouvette	σ plateau (MPa)	σ/σ_0	ln (σ plateau/σ_0)	ρ	ρ/ρ_0	ln (ρ/ρ_0)
1	4.83	0.1874272	-1.674364557	1.102957	0.900305858	-0.105020731
2	8.49	0.3294529	-1.110322024	1.552941	1.267613011	0.237135613
3	4.53	0.1757858	-1.738489085	1.188	0.969723954	-0.030743832
4	1.95	0.0756694	-2.581381652	1.219333	0.995300287	-0.004710791
5	52.28	2.0287156	0.707402864	1.44576	1.180124666	0.165620082
6	39.17	1.5199845	0.418700123	1.624	1.32561591	0.281877189
7	31.85	1.2359333	0.211826357	1.449882	1.183489602	0.168467364
8	30.9	1.1990687	0.181545159	1.463217	1.19437454	0.177622651
9	25.77	1	0	1.225091	1	0
10	31.73	1.2312767	0.208051581	1.126	0.919115465	-0.084343523
11	71.13	2.7601863	1.015298164	1.531	1.249703176	0.222906064
12	55.01	2.1346527	0.758303962	1.38975	1.13440561	0.126108822
13	58.71	2.2782305	0.823399045	1.507565	1.230574161	0.207480858

- **σ_0= 25.77 MPa**
- **ρ_0=1.225091 g/cm^3**

Nous avons linéarisé l'équation afin de déterminer graphiquement les grandeurs caractéristiques C et n. Nous exprimons la relation sous la forme logarithmique :

$$ln\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right) = \ln(C) + n \times ln\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)$$

Nous avons représenté ln(σ/σ₀) en fonction de ln(ρ/ρ₀). L'ajustement linéaire de ces points expérimentaux a permis d'identifier la pente n et l'ordonnée à l'origine ln(C).

Cette approche graphique constitue la base pour exploiter la loi d'Ashby dans le choix de matériaux optimisés selon le compromis entre la résistance et la masse volumique.

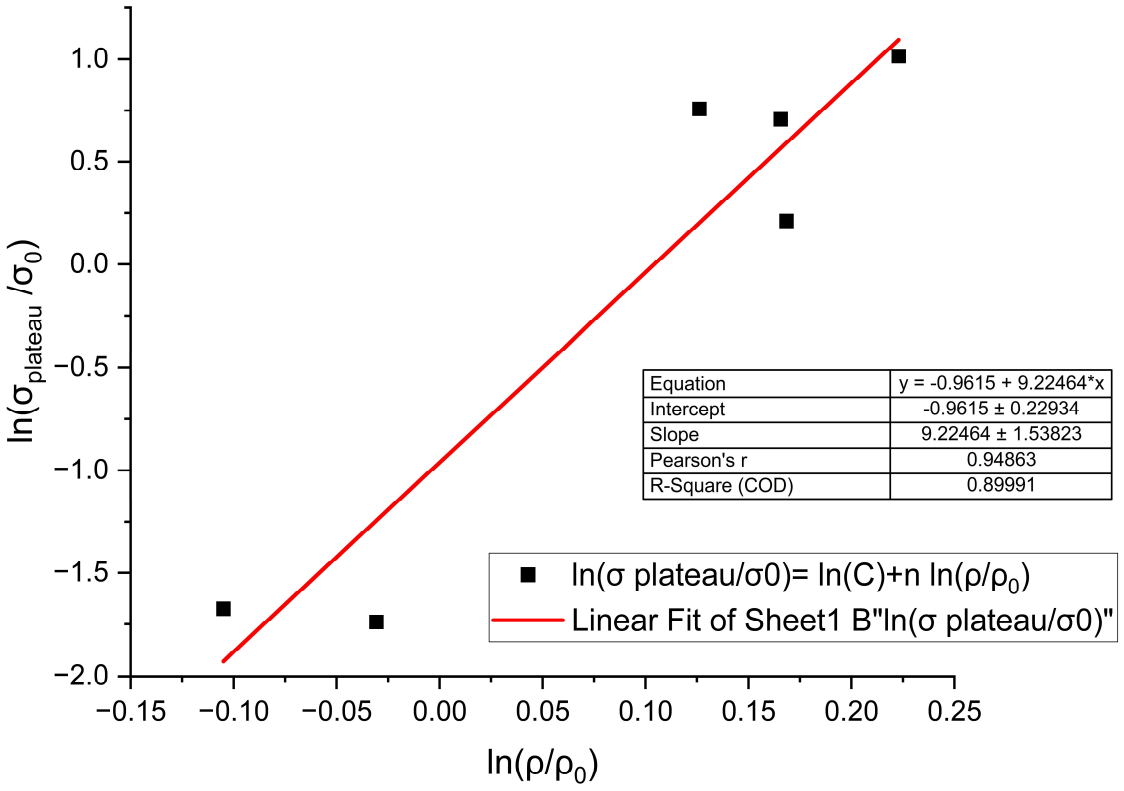


Figure 48 : La courbe du rapport de contrainte en fonction des masses volumique.

- Le graphe est donné par l'équation suivante :

$$y = -0.9615 + 9.22464 * X$$

Donc, par identification :

- L'ordonnée à l'origine :

$$\mathbf{Ln\ (C) = -\ 0{,}9615 \Rightarrow \quad C = e^{-0{,}9615} \approx 0{,}382}$$

- La pente :

$$\boldsymbol{n = 9{,}22464}$$

Ce qui donne la loi complète sous forme exponentielle :

$$\boldsymbol{\sigma_0 / \sigma = 0{,}382 * (\rho_0 / \rho)^{9{,}22}}$$

IV.6. Analyse comparative du rapport module de Young/masse volumique

Dans le but de situer les performances mécaniques de notre matériau, nous avons choisi d'étudier le rapport module de Young/masse volumique (E/ρ), qui constitue un indicateur de rigidité spécifique.

Cette comparaison sera effectuée par rapport à la résine polyester comme un matériau de référence (G9), afin d'illustrer l'apport du renforcement sur l'évolution de la rigidité du système étudié.

Tableau 18 : Récapitulatif des résultats de calcul du rapport module d'Young/masse volumique.

Eprouvette	Module d'Young (MPa)	Masse volumique (g/cm3)	E/ρ
G1	97.193	1.102956522	88.12043
G2	259.283	1.552941176	166.9625
G3	70.676	1.188	59.49158
G4	22.119	1.219333333	18.14024
G5	2324.925	1.44576	1608.099
G6	1846.913	1.624	1137.262
G7	1694.448	1.449882353	1168.68
G8	1476.871	1.463217391	1009.331
G9 (référence)	1031.485	1.225090909	841.9661
G10	1904.404	1.126	1691.3
G11	3257.391	1.531	2127.623
G12	2233.036	1.38975	1606.79
G13	2759.61	1.507565217	1830.508

L'analyse porte sur le rapport spécifique E/ρ (en MPa·cm³/g), indicateur clé de l'efficacité structurale des matériaux composites qui mesure la rigidité par unité de poids. Les données expérimentales concernent trois groupes de composites à base de résine polyester : le groupe 1 (G1 à G4 : rGO 0,5 à 2 % en masse), le groupe 2 (G5 à G8 : rGO 0,5 à 2 % + fibre de verre fixe), le groupe 3 (G10 à G13 : résine polyester + fibre de verre) et le groupe 9 (référence). Les moyennes calculées révèlent une hiérarchie claire :

Groupe 3 (1 564,1) > Groupe 2 (1 231,1) > G9 (842,0) > Groupe 1 (83,2).

- Ces valeurs soulignent l'effet dominant des fibres de verre dans ce type de matériau composite.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion

Cette étude a démontré la faisabilité et l'intérêt technologique des composites GFRP renforcés par des nanoparticules d'oxyde de graphène réduit (rGO). La synthèse du GO par la méthode de Hummers modifiée a permis d'obtenir un rendement massique de 86 %, tandis que la réduction chimique « verte » par acide ascorbique a donné un rGO avec un rendement de 90 %. Cette méthode a ainsi permis de restaurer significativement l'hybridation sp2 du réseau graphitique tout en limitant l'utilisation de réactifs toxiques. Les analyses spectroscopiques (FTIR) ont confirmé la déplétion des groupes oxygénés et la diffraction des rayons X (DRX) a révélé une réorganisation partielle des plans graphitiques. L'incorporation simultanée de rGO et de renforts en fibres de verre a révélé un effet synergique : la formulation G5 (5,3 % en poids de rGO et de fibres de verre) a entraîné une augmentation du module d'Young de plus de 100 % et une élévation de la contrainte d'élasticité de l'ordre de 200 % par rapport à la résine polyester non chargée. En revanche, les formulations contenant exclusivement du rGO ont présenté une dégradation des propriétés mécaniques au-delà d'une teneur critique, phénomène imputable à l'agglomération de nanosheets et à la création d'initiateurs de fissuration. Par ailleurs, l'enrichissement en rGO et en fibres a amélioré la rigidité et la résistance à la traction, mais a diminué l’énergie d’absorption (énergie d'initiation et de propagation de la fissure), révélant ainsi un compromis entre la rupture et la ductilité qu'il reste à optimiser.

Perspectives

Optimisation de la dispersion : développer et comparer des méthodes de dispersion avancées (mélange à cisaillement élevé, sonication contrôlée, mélange triboélectrique), ainsi que l'utilisation d'agents surfactants ou dispersants compatibles avec la matrice polyester, afin de limiter l'agrégation du rGO et d'homogénéiser la distribution des feuillets.

Fonctionnalisation des surfaces : étudier des stratégies de modification chimique du rGO (ajout de groupes fonctionnels polaires, silanisation) et de greffage direct sur les fibres de verre afin d'améliorer l'interface fibre-matrice.

Industrialisation des procédés de mise en forme : évaluer des procédés semi- ou entièrement automatisés (VARTM, RTM, bobinage filamentaire robotisé) pour réduire la porosité, améliorer la qualité des joints interlaminaires et garantir la reproductibilité nécessaire à une montée en échelle.

Durabilité et performances en service : réaliser des campagnes d'exposition accélérée (UV, cycles humidité/température, vieillissement thermique) et des essais de tenue mécanique après vieillissement afin d'estimer la fiabilité à long terme et de définir des protocoles de maintenance ou des conditions d'usage.

L'implémentation de ces pistes permettra d'améliorer non seulement les performances mécaniques et la durabilité des composites GFRP contenant du rGO, mais aussi d'élargir leur gamme d'applications industrielles en exploitant des fonctionnalités additionnelles. Ces travaux constituent une base solide pour des développements ultérieurs visant à passer du laboratoire à l'industrie.

RÉFÉRENCES

Bibliographie

1. Priester M. Les matériaux - Histoire, science et perspectives. Société Française de Métallurgie, 2019.
2. Millenaire3. Évolution des matériaux : quels impacts sur les politiques publiques ? Grand Lyon, 2024.
3. Agarwal BD, Broutman LJ, Chandrashekhara K. Analysis and Performance of Fiber Composites. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 2006. doi: 10.1002/0470084798
4. Anderson JC, Lever KD, Leevers P, Rawlings RD. Materials Science for Engineers. Cheltenham (UK): Nelson Thornes; 2003. doi: 10.1201/9780203502768
5. ASM Handbook. Composites. Vol. 21. Materials Park (OH): ASM International; 2001. doi: 10.31399/asm.hb.v21.9781627081933
6. Biron M. Thermosets and Composites. Amsterdam: Elsevier; 2003. p. 41. doi: 10.1016/B978-185573570-6/50004-1
7. Callister WD Jr. Materials Science and Engineering: An Introduction. 7th ed. New York: John Wiley & Sons; 2007. doi: 10.1002/9781119405210
8. Campbell FC. Manufacturing Processes for Advanced Composites. Oxford (UK): Elsevier; 2004. doi: 10.1016/B978-185617415-2/50001-9
9. Chawla KK. Composite Materials: Science and Engineering. 3rd ed. New York: Springer; 2012. doi: 10.1007/978-0-387-44665-7
10. Hull D, Clyne TW. An Introduction to Composite Materials. 2nd ed. New York: Cambridge University Press; 1996. doi: 10.1017/CBO9780511802974
11. Krenchel H. Fiber Reinforcement: Theoretical and Experimental Investigations on the Interaction between Mortar and Reinforcement. Copenhagen: Akademisk Forlag; 1964. p. 33. doi: 10.1007/978-94-010-1167-0
12. Matthews FL, Rawlings RD. Composite Materials: Engineering and Science. Cambridge (UK): Woodhead Publishing Limited; 1994. doi: 10.1533/9781855739964

13. Agarwal BD, Broutman LJ, Chandrashekhara K. Analysis and Performance of Fiber Composites. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 2006. doi: 10.1002/0470084798
14. Chawla KK. Composite Materials: Science and Engineering. 3rd ed. New York: Springer; 2012. doi: 10.1007/978-0-387-44665-7
15. ASM Handbook. Composites. Vol. 21. Materials Park (OH): ASM International; 2001. doi: 10.31399/asm.hb.v21.9781627081933
16. Xiao GZ. Road Composite Materials. Beijing: China Communications Press; 1997.
17. Yao JL, Zhou ZG, Tang JJ. Composite Material for Highway Engineering and Its Application. Changsha: Hunan University Press; 2015.
18. Jones RM (1975) Mechanics of Composite Materials. Scripta Book Co Washington, D.C.,Washington.
19. Lopez FA, Martin MA, Alguacil FJ, et al. Thermolysis of fibreglass polyester composite and reutilisation of the glass fibre residue to obtain a glass ceramic material. J Anal Appl Pyrolysis. 2012;93:104-112.
20. Erden S, Sever K, Seki Y, et al. Enhancement of the mechanical properties of glass/polyester composites via matrix modification glass/polyester composite siloxane matrix modification. Fibers Polym. 2010;11:732-737.
21. Awan GH, Ali L, Ghauri KM, et al. Effect of various forms of glass fiber reinforcements on tensile properties of polyester matrix composite. J Faculty Eng Techno. 2009;16:33-39.
22. Alam S, Habib F, Irfan M, et al. Effect of orientation of glass fiber on mechanical properties of GRP composites. J Chem Soc Pak. 2010;32:265-269.
23. Yu Chen. Glass fiber-reinforced polymer composites for power equipment. Xi'an : School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University.
24. The world around us is full of polymer products [Internet]. [cité 26 janv 2026]. Disponible à : https://example-polymer-source.com/polymer-examples
25. Vereniging Kunststof Composiet Nederland. Kunststof composieten, een kennismaking. Disponible à : www.vkcn.nl. [consulté 26 janv 2026]
26. Nijssen RPL. *Composite Materials: an introduction*. 1re éd. anglais (basée sur la 3e éd. néerlandaise, ISBN 978-90-77812-51-8). VKCN ; 2015. Copyright © 2015 R.P.L. Nijssen, Inholland University of Applied Sciences. ISBN 978-90-77812-47-1.

27. Chung DDL. Polymer-matrix composites: Structure and processing. In: Carbon composites: composites with carbon fibers, nanofibers, and nanotubes. Amsterdam: Elsevier Science; 2017. p. 161-217.

28. Boisse P, éditeur. Advances in composites manufacturing and process design. Sawston (UK): Woodhead Publishing; Cambridge (UK); 2015.
29. Balasubramanian K, Sultan MTH, Rajeswari N. Manufacturing techniques of composites for aerospace applications. In: Sustainable composites for aerospace applications. Sawston (UK): Woodhead Publishing; Cambridge (UK); 2018. p. 55-67.
30. Gascons M, Blanco N, Matthys K. Evolution of manufacturing processes for fiber-reinforced thermoset tanks, vessels, and silos: A review. IIE Trans. 2012;44(6):476-89.
31. Holmes M. High volume composites for the automotive challenge. Reinf Plast. 2017;61(5):294-8.
32. Gunge A, Koppad PG, Nagamadhu M, Kivade S, Murthy KVS. Study on mechanical properties of alkali treated plain woven banana fabric reinforced biodegradable composites. Compos Commun. 2019;13:47-51.
33. Elkington M, Bloom D, Ward C, Chatzimichali A, Potter K. Hand layup: Understanding the manual process. Adv Manuf Polym Compos Sci. 2015;1(2):138-51.
34. Jamir MRM, Majid MSA, Khasri A. Natural lightweight hybrid composites for aircraft structural applications. In: Sustainable composites for aerospace applications. Sawston (UK): Woodhead Publishing; 2018. p. 155-70.
35. Perna AS, Viscusi A, Astarita A, Boccarusso L, Carrino L, Durante M, et al. Manufacturing of a metal matrix composite coating on a polymer matrix composite through cold gas dynamic spray technique. J Mater Eng Perform. 2019;28(6):3211-9.
36. Marques AT. Fibrous materials reinforced composites production techniques. In: Fibrous and composite materials for civil engineering applications. Sawston (UK): Woodhead Publishing; 2011. p. 191-215.
37. Ervina J, Ghaleb ZA, Hamdan S, Mariatti M. Colloidal stability of water-based carbon nanotube suspensions in electrophoretic deposition process: effect of applied voltage and deposition time. Compos Part A Appl Sci Manuf. 2018;117:1-10.
38. Carruthers J. Vacuum bagging process overview. Coventive Composites. 2018. Disponible à : https://coventivecomposites.com/explainers/what-is-vacuum-bagging/. Consulté le 13 juillet 2019.

39. Awan FS, Fakhar MA, Khan LA, Zaheer U, Khan AF, Subhani T. Interfacial mechanical properties of carbon nanotube-deposited carbon fiber epoxy matrix hierarchical composites. Compos Interfaces. 2018;25(7):681-99.
40. Meola C, Boccardi S, Carlomagno G. Composite materials in the aeronautical industry. In: Infrared thermography in the evaluation of aerospace composite materials: infrared thermography to composites. Amsterdam: Elsevier Science; 2017. p. 1-24.
41. Ahmad N, Bilal I, Khattak S. Polyester usage in manufacturing of electrical and mechanical products and assemblies. In: Polyester production, characterization and innovative applications. 2018.
42. Davis DC, Mensah TO. Fabrication and fatigue of fiber-reinforced polymer nanocomposites—a tool for quality control. In: Nanotechnology commercialization: manufacturing processes and products. Mensah TO, Wang B, Bothun G, Winter J, Davis V, éditeurs. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons; 2017.
43. Yalcinkaya MA, Guloglu GE, Pishvar M, Amirkhosravi M, Sozer M, Altan MC. Pressurized infusion (PI): a new and improved liquid composite molding process. J Manuf Sci Eng. 2018;141(1):011007.
44. Plummer CJG, Bourban PE, Manson JAE. Polymer matrix composites: matrices and processing. Ref Module Mater Sci Mater Eng. 2016.
45. Ishikawa H, Takagi H, Nakagaito AN, Yasuzawa M, Genta H, Saito H. Effect of surface treatments on the mechanical properties of natural fiber textile composites made by VaRTM method. Compos Interfaces. 2014;21(4):329-36.
46. Mitschang P, Hildebrandt K. Polymer and composite moulding technologies for automotive applications. In: Advanced materials in automotive engineering. Sawston (UK): Woodhead Publishing; 2012. p. 210-29.
47. Park CH, Lee WI. Compression molding in polymer matrix composites. In: Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs). Sawston (UK): Woodhead Publishing; 2012. p. 47-94.
48. Matveenko VP, Kosheleva NA, Shardakov IN, Voronkov AA. Temperature and strain registration by fibre-optic strain sensor in the polymer composite materials manufacturing. Int J Smart Nano Mater. 2018;9(2):99-110.
49. Biswas B, Hazra B, Sarkar A, Bandyopadhyay NR, Mitra BC, Sinha A. Influence of ZrO2 incorporation on sisal fiber reinforced unsaturated polyester composites. Polym Compos. 2018;40(7):2790-801.

50. Singh JIP, Singh S, Dhawan V. Effect of curing temperature on mechanical properties of natural fiber reinforced polymer composites. J Nat Fibers. 2017;15(5):687-96.
51. Ramôa Correia J. Pultrusion of advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites. In: Advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites for structural applications. Sawston (UK): Woodhead Publishing; 2013. p. 207-51.
52. Verma D, Joshi G, Dabral R, Lakhera A. Processing and evaluation of mechanical properties of epoxy-filled E-glass fiber–fly ash hybrid composites. In: Mechanical and physical testing of biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites. Sawston (UK): Woodhead Publishing; 2019. p. 293-306.
53. Joshi SC. The pultrusion process for polymer matrix composites. In: Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs). Sawston (UK): Woodhead Publishing; 2012. p. 381-413.
54. Leong YW, Thitithanasarn S, Yamada K, Hamada H. Compression and injection molding techniques for natural fiber composites. In: Natural fibre composites. Sawston (UK): Woodhead Publishing; 2014. p. 216-32.
55. Werner VMK, Krumpholz R, Rehekampff C, Scherzer T, Eblenkamp M. Thermoplastic encapsulations of a sensor platform by high-temperature injection molding up to 360 °C. Polym Eng Sci. 2019.
56. González-López ME, Pérez-Fonseca AA, Manríquez-González R, Arellano M, Rodrigue D, Robledo-Ortíz JR. Effect of surface treatment on the physical and mechanical properties of injection molded poly(lactic acid)-coir fiber biocomposites. Polym Compos. 2018;40(5):2132-41.
57. Bhardwaj N, Kundu SC. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. Biotechnol Adv. 2010;28(3):325-47.
58. Wang G, Yu D, Kelkar AD, Zhang L. Electrospun nanofiber: emerging reinforcing filler in polymer matrix composite materials. Prog Polym Sci. 2017;75:73-107.
59. Gonzalez-Henriquez CM, Sarabia-Vallejos MA, Rodriguez Hernandez J. Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: materials, methodologies, and biomedical applications. Prog Polym Sci. 2019;94:57-116.
60. Chua CK, Leong KF. 3D printing and additive manufacturing: principles and applications. 5e éd. Singapore: World Scientific Publishing; 2017.
61. Goh GD, Yap YL, Agarwala S, Yeong WY. Recent progress in additive manufacturing of fiber reinforced polymer composite. Adv Mater Technol. 2018;4(4):1800271.

62. Hu C, Sun Z, Xiao Y, Qin Q. Recent patents in additive manufacturing of continuous fiber reinforced composites. Recent Pat Mech Eng. 2019;12(1):25-36.
63. Parandoush P, Tucker L, Zhou C, Lin D. Laser assisted additive manufacturing of continuous fiber reinforced thermoplastic composites. Mater Des. 2017;131:186-95.
64. Shirvanimoghaddam K, Hamim SU, Akbari MK, Fakhrhoseini SM, Khayyam H, et al. Carbon fiber reinforced metal matrix composites: fabrication processes and properties. Compos Part A Appl Sci Manuf. 2017;92:70-96.
65. Mantell SC, Springer GS. Filament winding process models. Compos Struct. 1994;27(1-2):141-7.
66. Minsch N, Herrmann FH, Gereke T, Nocke A, Cherif C. Analysis of filament winding processes and potential equipment technologies. Procedia CIRP. 2017;66:125-30.
67. Hopmann C, Wruck L, Schneider D, Fischer K. Automated winding of preforms directly from roving. Lightweight Des Worldw. 2019;12(3):58-63.
68. Sorrentino L, Anamateros E, Bellini C, Carrino L, Corcione G, Leone A, et al. Robotic filament winding: an innovative technology to manufacture complex shape structural parts. Compos Struct. 2019;220:699-707.
69. Mouritz AP. Manufacturing of fibre–polymer composite materials. In: Introduction to aerospace materials. Sawston (UK): Woodhead Publishing; 2012. p. 303-37.
70. Frketic J, Dickens T, Ramakrishnan S. Automated manufacturing and processing of fiber-reinforced polymer (FRP) composites: an additive review of contemporary and modern techniques for advanced materials manufacturing. Addit Manuf. 2017;14:69-86.
71. Rajak DK, Pagar DD, Menezes PL, Linul E. Fiber-reinforced polymer composites: manufacturing, properties, and applications. Polymers. 2019;11(10):1667.
72. Reproduit de CRC Press, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742, © 2014 by Taylor & Francis Group, LLC. CRC Press est une marque de Taylor & Francis Group, une entreprise Informa. Aucun droit sur l'original U.S.
73. Vereniging Kunststof Composiet Nederland. Construeren in composieten. Ontwerp- et rekenmethodieken voor composieten ; klassieke laminatentheorie. Disponible à : www.vkcn.nl.
74. Daoudi FE, Ennaji M, Ellamti A, El Ouazouaz I, Rajana M, Tabaa H. Matériaux Composites : GFRP en Détail [Internet]. Scribd; 2025 [cité 31 janv 2026]. Disponible

sur: https://fr.scribd.com/document/829652654/RapportMateriauxComposites[dspace.univ-tissemsilt]

75. Composite-tech. L'impact des matériaux composites sur l'écologie et le développement durable [Internet]. 2024 Nov 11 [cité 31 janv 2026]. Disponible sur: https://composite-tech.com/fr/2024/11/11/the-impact-of-composite-materials-on-ecology-and-sustainable-development/[composite-tech]

76. Composite-tech. Barres d'armature en PRFV vs acier : coût, résistance et avantages à long terme [Internet]. 2025 Jul 4 [cité 31 janv 2026]. Disponible sur: https://composite-tech.com/fr/2025/07/04/gfrp-rebar-vs-steel-cost-strength-and-long-term-benefits-in-modern-construction/[composite-tech]

77. NHCFRP. GRP Sections vs Steel and Aluminum [Internet]. 2025 [cité 31 janv 2026]. Disponible sur: https://www.nhcfrp.com/GRP-Sections-vs-Steel-and-Aluminum-Which-Material-Performs-Best-for-Structures.html[nhcfrp]

78. SAIMEX Pultrusion. Matériau FRP – mieux que l'acier, l'aluminium et le plastique? [Internet]. 2024 Sep 30 [cité 31 janv 2026]. Disponible sur: https://saimex-pultrusion.fr/materiau-frp-mieux-que-lacier-laluminium-et-le-plastique/[saimex-pultrusion]

79. Drexler KE. Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation. New York: Wiley; 1992.
80. Feynman RP. There's plenty of room at the bottom. Eng Sci. 1960;23(5):22-36.
81. Khan WS, Hamadneh NN, Khan WA. Polymer nanocomposites – synthesis techniques, classification and properties. *Science and applications of Tailored Nanostructures*. 2019;50(4):52.
82. Aitken RJ, Creely KS, Tran CL. Nanoparticles: an occupational hygiene review. *HSE Research Report* 274. London: HSE; 2004.
83. Frejafon E. Nano-objets naturels, anthropiques ou produits intentionnellement - quels sont les risques ? *CultureSciences Physique*. Lyon: ENS de Lyon; 2015 oct. Figure 1. Disponible sur : https://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/risques-nanoparticules-Frejafon.xml[culturesciencesphysique.ens-lyon]
84. Gomes, P.V.R.; Azeredo, N.F.B.; Garcia, L.M.S.; Zambiazi, P.J.; Morselli, G.R.; Ando, R.A.; Otubo, L.; Lazar, D.R.R.; de Souza, R.F.B.; Rodrigues, D.F.; et al. Layered graphene/hexagonal boron nitride nanosheets (Gr/h-BNNs) applied to the

CO2 photoconversion into methanol. Appl. Mater. Today 2022, 29, 101605. [CrossRef]

85. Balandin, A.A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C.N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. Nat. Mater. 2008, 8, 902–907. [CrossRef]"
86. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Katsnelson, M.I.; Grigorieva, I.; Dubonos, S.; Firsov, A.A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. Nature 2005, 438, 197–200. [CrossRef].
87. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J.W.; Potts, J.R.; Ruoff, R.S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. Adv. Mater. 2010, 22, 3906–3924. [CrossRef]
88. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004;306(5696):666-9.
89. Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov KS, Roche S, Bøggild P, et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*. 2015;7(11):4598-810.
90. Pumera M. Graphene-based nanomaterials for energy storage. *Energy & Environmental Science*. 2011;4(3):668-74.
91. Yusaf T, Mahamude MRM, Kamarul H, et al. A comprehensive review on graphene nanoparticles: preparation, properties, and applications. *Sustainability*. 2022;14(19):12336. doi:10.3390/su141912336.
92. Singh, K.; Ohlan, A.; Dhawan, S.J. Polymer-graphene nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. Nanocompos.-New Trends Dev. 2012, 37–72. [CrossRef]
93. Bonaccorso, F.; Lombardo, A.; Hasan, T.; Sun, Z.; Colombo, L.; Ferrari, A.C.J. Production and processing of graphene and 2d crystals. Mater. Today 2012, 15, 564–589. [CrossRef]
94. Kitko, K.E.; Zhang, Q.J. Graphene-based nanomaterials: From production to integration with modern tools in neuroscience. Front. Syst. Neurosci. 2019, 13, 26. [CrossRef]
95. Raccichini, R.; Varzi, A.; Passerini, S.; Scrosati, B.J. The role of graphene for electrochemical energy storage. Nat. Mater. 2015, 14, 271–279. [CrossRef]

96. Kumar, N.; Salehiyan, R.; Chauke, V.; Botlhoko, O.J.; Setshedi, K.; Scriba, M.; Masukume, M.; Ray, S.S.J. Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. FlatChem 2021, 27, 100224. [CrossRef]
97. "Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.-E.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A.J. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science 2004, 306, 666–669."
98. "Zhang, Y.; Small, J.P.; Pontius, W.V.; Kim, P.J. Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. Appl. Phys. Lett. 2005, 86, 073104."
99. "Rao, C.; Maitra, U.; Matte, H.S.S. Synthesis, characterization, and selected properties of graphene. Acc. Chem. Res. 2013, 46, 149–159."
100. Papageorgiou DG, Kinloch IA, Young RJ. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. Prog Mater Sci. 2017;90:75-127.
101. Blees MK, Barnard AW, Rose PA, Roberts SP, McGill KL, Huang PY, Ruyack AR, Kevek JW, Kobrin B, Muller DA. Graphene kirigami. Nature. 2015;524:204-207.
102. Peres N, Guinea F, Neto ACJ. Electronic properties of disordered two-dimensional carbon. Phys Rev B. 2006;73:125411.
103. Gusynin V, Sharapov S, Carbotte JJ. Unusual microwave response of Dirac quasiparticles in graphene. Phys Rev Lett. 2006;96:256802.
104. Osváth Z, Deák A, Kertész K, Molnár G, Vértesy G, Zámbó D, Hwang C, Biró LP. The structure and properties of graphene on gold nanoparticles. Nanoscale. 2015;7:5503-5509.
105. Chen JH, Jang C, Xiao S, Ishigami M, Fuhrer MS. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO2. Nat Nanotechnol. 2008;3:206-209.
106. Jariwala D, Sangwan VK, Lauhon LJ, Marks TJ, Hersam MC. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. Chem Soc Rev. 2013;42:2824-2860.
107. Li JL, Tang B, Yuan B, Sun L, Wang XG. A review of optical imaging and therapy using nanosized graphene and graphene oxide. Biomaterials. 2013;34:9519-9534.
108. Shahil KM, Balandin AA. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials. Solid State Commun. 2012;152:1331-1340.
109. Bolotin KI, Sikes KJ, Hone J, Stormer H, Kim P. Temperature-dependent transport in suspended graphene. Phys Rev Lett. 2008;101:096802.

110. Naghibi S, Kargar F, Wright D, Huang CYT, Mohammadzadeh A, Barani Z, Salgado R, Balandin AA. Noncuring graphene thermal interface materials for advanced electronics. Adv Electron Mater. 2020;6:1901303.
111. Ranjbartoreh AR, Wang B, Shen X, Wang G. Advanced mechanical properties of graphene paper. J Appl Phys. 2011;109:014306.
112. Rhee KY. Electronic and Thermal Properties of Graphene. Nanomaterials. 2020;10:926.
113. Sang M, Shin J, Kim K, Yu KJ. Electronic and thermal properties of graphene and recent advances in graphene based electronics applications. Nanomaterials. 2019;9:374.
114. Wang Y, Al-Saaidi HAI, Kong M, Alvarado JL. Thermophysical performance of graphene based aqueous nanofluids. Int J Heat Mass Transf. 2018;119:408-417.a
115. Conseil Scientifique Indépendant. Les nanoparticules de graphène : Propriétés, applications, toxicité et réglementations. [Internet]. 2022 [cité 18 Févr 2026]. Disponible sur : https://www.conseil-scientifique-independant.org/les-nanoparticules-de-graphene-proprietes-applications-toxicite-et-reglementati
116. Hielscher. Nanoplaquettes de graphène synthétisées et dispersées. [Internet]. 2024 [cité 18 Févr 2026]. Disponible sur : https://www.hielscher.com/fr/graphene-nanoplatelets.htm
117. ReinforCovid. Les nanoparticules de graphène : Propriétés, applications, toxicité et réglementations. [Internet]. [cité 18 Févr 2026]. Disponible sur : https://reinfocovid.fr/science/les-nanoparticules-de-graphene-proprietes-applications-toxicite-et-reglementations/
118. “Wang, Y.; Polavarapu, L.; Liz-Marzán, L.M.J. Reduced graphene oxide-supported gold nanostars for improved SERS sensing and drug delivery. ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 21798–21805. [CrossRef] [PubMed]
119. 117.Wang, C.; Chen, B.; Zou, M.; Cheng, G.J. Cyclic RGD-modified chitosan/graphene oxide polymers for drug delivery and cellular imaging. Colloids Surf. B Biointerfaces 2014, 122, 332–340. [CrossRef]
120. Song, E.; Han, W.; Li, C.; Cheng, D.; Li, L.; Liu, L.; Zhu, G.; Song, Y.; Tan, W.J. Hyaluronic acid-decorated graphene oxide nanohybrids as nanocarriers for targeted and pH-responsive anticancer drug delivery. ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 11882–11890. [CrossRef]”

121. Ou, J.; Wang, F.; Huang, Y.; Li, D.; Jiang, Y.; Qin, Q.-H.; Stachurski, Z.; Tricoli, A.; Zhang, T.J.C.; Biointerfaces, S.B. Fabrication and cyto-compatibility of Fe3O4/SiO2/graphene–CdTe QDs/CS nanocomposites for drug delivery. Colloids Surf. B Biointerface 2014, 117, 466–472. [CrossRef]

122. Liu, X.; Ma, D.; Tang, H.; Tan, L.; Xie, Q.; Zhang, Y.; Ma, M.; Yao, S.J. Polyamidoamine dendrimer and oleic acid-functionalized graphene as biocompatible and efficient gene delivery vectors. ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 8173–8183. [CrossRef]

123. Kim, H.; Kim, W.J.J. Photothermally controlled gene delivery by reduced graphene oxide–polyethylenimine nanocomposite. Small 2014, 10, 117–126. [CrossRef]

124. You, P.; Yang, Y.; Wang, M.; Huang, X.; Huang, X.J. Graphene oxide-based nanocarriers for cancer imaging and drug delivery. Curr. Pharm. Des. 2015, 21, 3215–3222. [CrossRef] [PubMed]

125. Rahmanian, N.; Hamishehkar, H.; Dolatabadi, J.E.N.; Arsalani, N. Nano graphene oxide: A novel carrier for oral delivery of flavonoids. Biointerfaces 2014, 123, 331–338. [CrossRef] [PubMed]

126. Lee, H.; Choi, T.K.; Lee, Y.B.; Cho, H.R.; Ghaffari, R.; Wang, L.; Choi, H.J.; Chung, T.D.; Lu, N.; Hyeon, T.J. A graphene-based electrochemical device with thermoresponsive microneedles for diabetes monitoring and therapy. Nat. Nanotechnol. 2016, 11, 566–572. [CrossRef]

127. Kafi, M.A.; Paul, A.; Vilouras, A.; Hosseini, E.S.; Dahiya, R.S.J. Chitosan-graphene oxide-based ultra-thin and flexible sensor for diabetic wound monitoring. IEEE Sens. J. 2019, 20, 6794–6801. [CrossRef]

128. Kidambi, P.R.; Jang, D.; Idrobo, J.C.; Boutilier, M.S.; Wang, L.; Kong, J.; Karnik, R.J. Nanoporous atomically thin graphene membranes for desalting and dialysis applications. Adv. Mater. 2017, 29, 1700277. [CrossRef]

129. Nishida, E.; Miyaji, H.; Kato, A.; Takita, H.; Iwanaga, T.; Momose, T.; Ogawa, K.; Murakami, S.; Sugaya, T.; Kawanami, M.J. Graphene oxide scaffold accelerates cellular proliferative response and alveolar bone healing of tooth extraction socket. Int. J. Nanomed. 2016, 11, 2265.

130. Shin, S.R.; Li, Y.-C.; Jang, H.L.; Khoshakhlagh, P.; Akbari, M.; Nasajpour, A.; Zhang, Y.S.; Tamayol, A.; Khademhosseini, A. Graphene-based materials for tissue engineering. Adv. Drug Deliv. Rev. 2016, 105, 255–274. [CrossRef] [PubMed]

131. Yun, J.; Lim, Y.; Lee, H.; Lee, G.; Park, H.; Hong, S.Y.; Jin, S.W.; Lee, Y.H.; Lee, S.S.; Ha, J.S.J. A Patterned Graphene/ZnO UV Sensor Driven by Integrated Asymmetric Micro-Supercapacitors on a Liquid Metal Patterned Foldable Paper. Adv. Funct. Mater. 2017, 27, 1700135. [CrossRef]

132. Masvidal-Codina, E.; Illa, X.; Dasilva, M.; Calia, A.B.; Dragojevic´, T.; Vidal-Rosas, E.E.; Prats-Alfonso, E.; Martínez-Aguilar, J.; Jose, M.; Garcia-Cortadella, R.J. High-resolution mapping of infraslow cortical brain activity enabled by graphene microtransistors. Nat. Mater. 2019, 18, 280–288. [CrossRef] [PubMed]

133. Lehtinen, O.; Kurasch, S.; Krasheninnikov, A.; Kaiser, U.J. Atomic scale study of the life cycle of a dislocation in graphene from birth to annihilation. Nat. Commun. 2013, 4, 2098. [CrossRef] [PubMed]

134. Yang, X.; Liu, G.; Balandin, A.A.; Mohanram, K.J. Triple-mode single-transistor graphene amplifier and its applications. ACS Nano 2010, 4, 5532–5538. [CrossRef] [PubMed]

135. Lin, Y.-M.; Valdes-Garcia, A.; Han, S.-J.; Farmer, D.B.; Meric, I.; Sun, Y.; Wu, Y.; Dimitrakopoulos, C.; Grill, A.; Avouris, P.J.S. Wafer-scale graphene integrated circuit. Science 2011, 332, 1294–1297. [CrossRef]

136. DiFrancesco, M.L.; Colombo, E.; Papaleo, E.D.; Maya-Vetencourt, J.F.; Manfredi, G.; Lanzani, G.; Benfenati, F.J. A hybrid P3HT-graphene interface for efficient photostimulation of neurons. Carbon 2020, 162, 308–317. [CrossRef]

137. Tang, H.; Hessel, C.M.; Wang, J.; Yang, N.; Yu, R.; Zhao, H.; Wang, D.J. Two-dimensional carbon leading to new photoconversion processes. Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 4281–4299. [CrossRef]

138. Kang, M.; Kim, J.; Jang, B.; Chae, Y.; Kim, J.-H.; Ahn, J.-H.J. Graphene-based three-dimensional capacitive touch sensor for wearable electronics. ACS Nano 2017, 11, 7950–7957. [CrossRef]

139. Secor, E.B.; Prabhumirashi, P.L.; Puntambekar, K.; Geier, M.L.; Hersam, M.C.J. Inkjet printing of high conductivity, flexible graphene patterns. J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 1347–1351. [CrossRef]

140. Karim, N.; Afroj, S.; Tan, S.; Novoselov, K.S.; Yeates, S.G.J. All inkjet-printed graphene-silver composite ink on textiles for highly conductive wearable electronics applications. Sci. Rep. 2019, 9, 8035. [CrossRef] [PubMed]

141. Guo, Y.; Han, Y.; Shuang, S.; Dong, C.J. Rational synthesis of graphene–metal coordination polymer composite nanosheet as enhanced materials for electrochemical biosensing. J. Mater. Chem. 2012, 22, 13166–13173. [CrossRef]
142. Kempegowda, R.; Antony, D.; Malingappa, P.J. Graphene–platinum nanocomposite as a sensitive and selective voltammetric sensor for trace level arsenic quantification. Int. J. Smart Nano Mater. 2014, 5, 17–32. [CrossRef]
143. Xue, Y.; Zhao, H.; Wu, Z.; Li, X.; He, Y.; Yuan, Z.J. The comparison of different gold nanoparticles/graphene nanosheets hybrid nanocomposites in electrochemical performance and the construction of a sensitive uric acid electrochemical sensor with novel hybrid nanocomposites. Biosens. Bioelectron. 2011, 29, 102–108. [CrossRef] [PubMed]
144. Mondal, A.; Sinha, A.; Saha, A.; Jana, N.R.J. Tunable Catalytic Performance and Selectivity of a Nanoparticle–Graphene Composite through Finely Controlled Nanoparticle Loading. Chem. Asian J. 2012, 7, 2931–2936. [CrossRef]
145. Yin, H.; Tang, H.; Wang, D.; Gao, Y.; Tang, Z.J. Facile synthesis of surfactant-free Au cluster/graphene hybrids for highperformance oxygen reduction reaction. ACS Nano 2012, 6, 8288–8297. [CrossRef]
146. Liang, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Dai, H.J. Co3O4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. Nat. Mater. 2011, 10, 780–786. [CrossRef]
147. Mondal, A.; Jana, N.R.J. Surfactant-free, stable noble metal–graphene nanocomposite as high performance electrocatalyst. ACS Catal. 2014, 4, 593–599. [CrossRef]
148. Zhou, X.; Yin, Y.-X.; Wan, L.-J.; Guo, Y.-G.J. Facile synthesis of silicon nanoparticles inserted into graphene sheets as improved anode materials for lithium-ion batteries. Chem. Commun. 2012, 48, 2198–2200. [CrossRef]
149. Wu, Z.-S.; Ren, W.; Wen, L.; Gao, L.; Zhao, J.; Chen, Z.; Zhou, G.; Li, F.; Cheng, H.-M.J. Graphene anchored with Co3O4 nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance. ACS Nano 2010, 4, 3187–3194. [CrossRef] [PubMed]
150. Zhang, L.-S.; Jiang, L.-Y.; Yan, H.-J.; Wang, W.D.; Wang, W.; Song, W.-G.; Guo, Y.-G.; Wan, L.-J. Mono dispersed SnO2 nanoparticles on both sides of single layer graphene sheets as anode materials in Li-ion batteries. J. Mater. Chem. 2010, 20, 5462–5467. [CrossRef]

151. Alyousef R, Almutairi AL, Alhozaimy AM, et al. Effect of graphene oxide on the properties of fiber-reinforced cementitious composites. J Civ Constr Environ Eng. 2021;11(3):1-12. doi:10.1061/JCCOF2.CCENG-5288

152. Smith J, et al. Functionalisation de GO pour composites polyester. J Mater Sci. 2022 ; 57 : 1234-45.

153. Lee K, et al. Greffage de graphène sur fibres de verre. Compos Part B. 2023 ; 245 : 110-20.

154. Patel R, et al. Nanoremplisseurs hybrides dans GFRP. Compos Sci Technol. 2021 ; 210 : 108-15.

155. Garcia M, et al. GFRP polyester multifonctionnels. Carbon. 2023 ; 205 : 456-67.

156. Wang L, et al. Techniques de pulvérisation pour GFRP intelligents. Adv Mater. 2024 ; 36 : 2300789

157. Geim AK. Graphene: status and prospects. Science. 2009;324(5934):1530-4

158. Whitener KE, Sheehan PE. Graphene synthesis. Diam Relat Mater. 2014;46:25-34.

159. Choi W, Lahiri I, Seelaboyina R, Kang YS. Synthesis of graphene and its applications: a review. Crit Rev Solid State Mater Sci. 2010;35(1):52-71.

160. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. J Am Chem Soc. 1958;80(6):1339.

161. Fernández-Merino JC, Guardia L, Paredes JI, Villar-Rodil S, Solís-Fernández P, Martínez-Alonso A, et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J Phys Chem C*. 2010;114(14):6426-32.

162. De Silva KKH, Huang HH, Joshi RK, Yoshimura M. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*. 2017;119:190-9.

163. Zhang J, Yang H, Shen G, Cheng P, Zhang J, Guo S. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chem Commun*. 2010;46(7):1112-4.

164. ASTM International. E8/E8M-15a: Standard test methods for tension testing of metallic materials. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2015.

165. Davis JR. Tensile Testing. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International; 2004.

166. Instron. Module d'élasticité: Détermination expérimentale. Norwood, MA: Instron Corporation; 2023.

167. Shimadzu Corporation. FTIR-8400 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer: Technical Manual et Guide d'utilisation. Kyoto, Japon : Shimadzu Corporation; 2015.

168. PerkinElmer Inc. Application Note: Preparation of KBr Pellets for Mid-IR Analysis. Waltham, MA : PerkinElmer; 2017.

169. Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved synthesis of graphene oxide. ACS Nano. 2010;4(8):4806-14.
170. Malvern Panalytical. Empyrean : instrument DRX [Internet]. Malvern : Malvern Panalytical ; 2025 [cité 2026 Mai 10]. Disponible sur : https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/empyrean-range/empyrean.
171. Kanta U, Thongpool V, Sangkhun W, Wongyao N, Wootthikanokkhan J. Preparations, characterizations, and a comparative study on photovoltaic performance of two different types of graphene/TiO_2 nanocomposites photoelectrodes. *J Nanomater*. 2017;2017:6980532. doi:10.1155/2017/6980532