

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



Université A. MIRA-BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



**Projet de fin de cycle**

**En vue de l'obtention du diplôme Master**

**Filière : Génie des Procédés**

**Option : Génie des Procédés des Matériaux**

**Thème**

**Matériaux biocomposites à matrice Polylactide chargée  
de fibres de Malva : Formulation et caractérisation**

**Présenté par :**

**MELLAHI Lydia et KIROUANE Taous**

**Soutenu le 03/07/2023**

**Devant le jury composé de :**

/	Nom et prénom	Grade	Université
Président	TOUATI Naima	Docteur	Université de Bejaia
Encadrant	ZEMBOUAI Idris	MCA	Université de Bejaia
Examineur	ZAIDI Lynda	Docteur	Université de Bejaia

**Année universitaire 2022/2023**

## *Remerciements*

*Nous commençons d'abord à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la santé, la volonté et la patience pour accomplir ce modeste travail.*

*Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) sous la direction du professeur KACI Mustapha, nous lui adressons nos remerciements de nous avoir donné l'autorisation d'y accéder.*

*Nous nous pouvons, réellement, trouver les expressions élégantes que mérite notre encadrant Mr zembouai idris et remila brahim et yalaoui Katia.*

*Afin de le remercier pour son orientation, sa patience, ses encouragements, ses conseils, son aide, et pour la confiance qu'il nous a accordé.*

*Ainsi nous remercions tous les membres de jury d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Nos sincères remerciements vont également aux enseignants du département de génie des procédés, pour leurs conseils et leurs critiques constructives, qui nous ont permis d'évoluer tout au long de notre cursus.*

*Un grand merci à tous.*

---

## Dédicaces

*Avec une profonde gratitude, je dédie ce mémoire :*

*À mes parents, (hacane et ghanía) qui ont été ma source de soutien inconditionnel, pour leur amour indéfectible, leur encouragement constant et leurs sacrifices sans fin. Votre confiance en moi a été ma force motrice.*

*À mes professeurs, qui ont partagé leur expertise et leur passion, m'ont guidé avec bienveillance et ont façonné ma pensée critique. Votre enseignement précieux restera à jamais gravé dans ma mémoire.*

*À la mémoire de mon oncle Djamel que dieu l'accueille dans son vaste paradis.*

*À mes chères sœurs, Fifi, Romi. Mon frère Samy et ma belle-sœur Elodie.*

*À mes tantes Drifa, Warda, Kamilia, Hakima, rebeka. Et leur mari Ahmed, Kocaeli. Mes oncles Madjid, Boubaker, Hafid. Qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de Mes études.*

*À mes petits cousins, Dassi, Alilou, Lilas, Joujou, Aghilas, Amayas.*

*À mes cousine Djazia, Annarose.*

*À ma grande Mère dawia et mon grand père mouhand Saïd.*

*À tous les cousins, oncles et tantes ainsi que les voisins que j'ai connu jusqu'à maintenant. Merci pour leurs aides, encouragements et support dans les moments difficiles.*

*À tous mes amis(e).*

*Sans oublier mon binôme LYDIA pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*À tous les chercheurs et les auteurs dont les travaux ont été une source d'inspiration et de connaissance. Vos contributions précieuses ont élargi mes horizons et ont enrichi ce mémoire.*

TAOUS

---

## Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents pour leur amour, patience, confiance, éducation et sacrifice, et sans leur soutien je ne serais pas arrivé à ce que je suis.*

*Ma chère grand-mère, que dieu la protège.*

*Mes chers frères.*

*Mon mari que dieu le protège pour moi et sa famille*

*Mes oncles, tantes, cousins, cousines.*

*Ma binôme taous et sa famille.*

*Tous mes amis (es) et tous ceux qui me sont chers.*

M.LYDIA

---

## Liste des abréviations

**ATG** : Analyse thermogravimétrique.

**DTG** : dérivée de la thermogravimétrie.

**ATR-IR** : Infrarouge à transformée de Fourier.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**CMO** : Les composites à matrices organiques.

**CMC** : Les composites à matrices céramiques.

**CMM** : Les composites à matrices métalliques.

**I<sub>c</sub>** : Taux de cristallinité.

**H** : taux d'humidité.

**m** : Masse de l'échantillon

**d** : Densité.

**ε** : La déformation à la rupture.

**L** : la longueur après déformation.

**L<sub>0</sub>** : la longueur d'origine non déformée des échantillons.

**F<sub>MAX</sub>** : la force de traction maximale.

**σ** : La résistance à la traction.

**σ<sub>r</sub>** : Contrainte à la rupture

**S<sub>0</sub>** : la surface de section de l'éprouvette avant la déformation.

**E** : Module d'Young.

**λ** : la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

**T<sub>f</sub>** : Température de fusion.

**T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse.

---

**FMNT** : Fibres de malva brut.

**FMTA** : Fibres de malva traitées par Hydroxyde de sodium.

**FMTH** : Fibres de malva traitées par Le peroxyde d'hydrogène et Acide nitrique.

**FMTK** : Fibres de malva traitées par Permanganate de potassium.

**FMTC** : Fibres de malva traitement combinée.

---

## TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES .....	4
LISTE DES FIGURES .....	9
LISTE DES TABLEAUX .....	11
INTRODUCTION .....	9
<b>CHAPITRE I :Etude bibliographique</b>	
I.1- Généralités sur les matériaux composites .....	11
I.1.1- Définition.....	11
I.1.2- Caractéristiques d'un matériau composite.....	12
I.1.3- Propriétés des matériaux composites.....	12
I.1.3.1- Propriétés chimiques .....	12
I.1.3.2- Propriétés mécaniques.....	12
I.1.4- Classification d'un matériau composite .....	13
I.1.4.1- Classification suivant la nature des constituants.....	13
I.1.4.2- Classification suivant la forme des constituants .....	13
I.1.5- Domaine d'utilisation des matériaux composites.....	14
I.1.6- Avantages et inconvénients .....	15
I.1.6.1- Avantages... ..	15
I.1.6.2- Inconvénients.....	15
I.2- Composants d'un matériau composite.....	15
I.2.1- La matrice .....	16
I.2.1.1- Classification.....	16 <b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.2.1.2- Matrice biopolymère .....	19
I.2.1.3- Poly (acide lactique) (PLA).....	20
I.2.1.3.1- Synthèse et structure .....	20
I.2.1.3.2- Propriétés du PLA.....	20

---

I.2.1.3.3-	Applications du poly (acide lactique).....	21
I.2.2-	Renfort .....	22
I.3-	Fibres végétales .....	23
I.3.1-	La composition chimique des fibres végétales .....	23
I.3.2-	Méthodes d'extraction des fibres végétales.....	26
I.3.3-	Modification des fibres végétales .....	26
I.3.3.1-	Méthode physique .....	26
I.3.3.2-	Méthodes chimiques.....	29
I.4-	Fibres de Malva .....	32
I.4.1-	Description et présentation de la plante de malva .....	32
I.4.2-	Définition de la fibre de Malva.....	33
I.4.3-	Propriétés de la fibre de Malva.....	33
I.4.4-	Composition chimique de la fibre de Malva .....	34
I.4.5-	Potentiel des fibres de malva comme renfort des matériaux composites .....	34
I.5-	Rappel bibliographique.....	34

## **CHAPITRE II :Matériels et Méthodes**

II.1-	Matériaux utilisés.....	36
II.1.1-	Fibre de malva .....	36
II.1.2-	Poly (acide lactique) (PLA).....	36
II.1.3-	Réactifs .....	37
II.1.4-	Extraction des fibres de Malva .....	38
II.2-	Traitements des fibres de malva .....	39
II.2.1-	Traitement Alcalin.....	39
II.2.2-	Traitement par permanganate de potassium .....	40
II.2.3-	Traitement par peroxyde d'hydrogène et acide nitrique.....	41
II.2.4-	Traitement combiné.....	42

---

II.3-	Mise en œuvre des biocomposites PLA/fibres de malva.....	42
II.3.1-	Préparation des biocomposites .....	43
II.4-	Techniques de caractérisation.....	44
II.4.1-	Détermination de la densité de la fibre de malva .....	44
II.4.2-	Taux d’humidité .....	45
II.4.3-	Essai de Dureté.....	46
II.4.4-	Absorption d'eau.....	46
II.4.5-	Angle de contact.....	47
II.4.6-	Spectroscopie infra-rouge (ATR).....	48
II.4.7-	Diffraction des rayons X (DRX) .....	49
II.4.8-	Taux de cristallinité .....	49
II.4.9-	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	50
II.5-	Tests de choc.....	50
<b>CHAPITRE III:Résultats et discussions</b>		
III.1-	Caractérisation des fibres de malva .....	52
III.1.1-	Analyse par ATR-IR .....	52
III.1.2-	Analyse PAR DRX .....	53
III.1.3-	Analyse thermique par ATG .....	55
III.1.4-	Densité des fibres de malva .....	57
III.1.5-	Taux d’humidité.....	58
III.2-	Caractérisation des biocomposites PLA/fibres de malva .....	59
III.2.1-	Absorption d’eau.....	59
III.2.2-	Angle de contact.....	60
III.2.3-	Résistance aux chocs.....	61
III.2.4-	Tests de dureté Shore D .....	61
<b>CONCLUSION .....</b>		<b>63</b>

---

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>65</b>
--	-----------

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Constituent des matériaux composites .....	11
Figure I.2 : Domaines d'application des matériaux composites.....	14
Figure I.3 : Schéma qui représente les différents types de matrices. ....	16
Figure I.4 : Schéma qui représente la classification des polymères biodégradable .....	19
Figure I.5: structure des isomères de lactique .....	20
Figure I.6 : Applications du PLA .....	21
Figure I.7 : Schéma qui représente les différents types de renfort. ....	22
Figure I.8 : Classification des fibres naturelles .....	23
Figure I.9 : Schéma de molécules de cellulose, avec ses liaisons hydrogène .....	24
Figure I.10 : Structure chimique de l'hémicellulose .....	24
Figure I.11 : Structure chimique de la lignine .....	25
Figure I.12 : Micrographies en MEB de fibre de coton, grossissement 2000x :.....	28
Figure I.13 : Essai de traction sur des fibres de jute traitées avec différentes solutions de soude .....	30
Figure I.14 : Réaction d'acétylation des groupes hydroxyles des fibres.....	30
Figure I.15 : Réaction silane.....	32
Figure I.16 : plante de malva .....	35
Figure I.17 : Modules de traction des composites PP/lin et PLA/lin.....	35
Figure II.1 : Plante de malva .....	36
Figure II.2 : PLA 7001D Nature Works.....	37
Figure II.3 : Protocole d'extraction les fibres de malva .....	39
Figure II.4 : Étapes de traitement des fibres de malva par NaOH.....	40
Figure II.5 : Étapes de traitement avec KMnO4.....	41
Figure II.6 : Etape de traitement par H2O2/HNO3 .....	41
Figure II.7 : Étapes de traitement combiné. ....	42

Figure II.8 : Mélangeur interne de type Brabender .....	43
Figure II.9 : a) Presse hydraulique de marque CARVER, b) le moule des éprouvettes, .....	44
Figure II.10 : Étapes pour déterminer la densité de la fibre de malva.....	45
Figure II.11 : Étapes pour déterminer le taux d'humidité des fibres de malva. ....	45
Figure II.12 : Duromètre Shore D .....	46
Figure II.13 : Étapes pour déterminer le taux d'absorption d'eau. ....	47
Figure II.14 : Principe de la mesure d'angle de contact.....	48
Figure II.15 : Image d'un spectromètre Thermo scientifique.....	48
Figure II.16 : Appareil diffractomètre à rayons X type EMPYREAN PanaLytical.....	49
Figure II.17 : appareil de choc et barreaux de teste .....	51
Figure III.1 : Spectres IRTF-ATR des fibres de malva traitées et non traitées. ....	53
Figure III.2 : Spectres de diffraction X des fibres de malva traitées et non traitées. ....	54
Figure III.3 : Indice de cristallinité des fibres de malva traitées et non traitées .....	55
Figure III.4 : Thermogrammes ATG des fibres de malva non traitées et traitées par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub> .....	56
Figure III.5 : Thermogrammes DTG des fibres de malva non traitées et traitées par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub> .....	57
Figure III.6 : Taux d'absorption d'humidité des fibres de malva traitées et non traitées.....	58
Figure III.7 : l'absorption de l'eau de PLA et biocomposites .....	59
Figure III.8 : Résultats de l'angle de contact de l'eau du PLA et des biocomposites PLA fibres de malva traitées et non traitées.....	60
Figure III.9 : Variation de la résistance au choc du PLA, et des biocomposites.....	61
Figure III.10 : Variation de la dureté Shore D de PLA et des biocomposites PLA/fibres de malva traitées et non traitées. ....	62

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Propriétés physico-mécaniques des résines thermodurcissables les plus utilisées . .....	17
Tableau I-2 : Caractéristiques de quelques thermoplastiques .....	18
Tableau I-3 : Composition chimique de quelque fibre végétale .....	25
Tableau I-4: Propriétés mécanique de fibres de malva .....	34
Tableau I-5 : Propriétés mécaniques des biocomposites PLA/fibres d'Ortie.....	36
Tableau II-1 : Principale propriétés physico-chimiques du PLA-70001D .....	37
Tableau II-2 : Produits chimiques utilisés.....	38
Tableau II-3 : Codes des différentes formulations .....	42
Tableau III-1 : Résultats de détermination de la densité des fibres de malva .....	57

# *Introduction*

## INTRODUCTION

Un des principaux challenges dans le développement des matériaux biocomposites est de substituer les matières plastiques issues des énergies fossiles par des plastiques biosourcés. Dans cette optique, le poly (acide lactique) est un matériau très attractif. Le PLA est obtenu à partir des sources naturelles, telles que le maïs, la pomme de terre et d'autres produits agricoles. Le PLA est un polyester aliphatique linéaire avec d'excellentes propriétés, lui permettant d'être compétitif par rapport à d'autres plastiques synthétiques. Il possède de bonnes propriétés mécaniques, une plasticité thermique satisfaisante et un degré élevé de transparence et de biocompatibilité. Cependant, certaines de ses propriétés, comme la flexion, la perméabilité aux gaz et la température de déformation sont trop faibles pour des applications à grande échelle.

L'utilisation des fibres végétales comme renfort pour les matériaux composites constitue un vrai challenge pour les industriels ainsi que pour les chercheurs scientifiques. Ceci se présente, d'une part, à travers le potentiel des fibres végétales en termes de propriétés mécaniques qui peuvent concurrencer les fibres synthétiques couramment utilisées. De plus, les fibres végétales possèdent aussi un potentiel écologique grâce à leur faible impact environnemental [1].

Les fibres de Malva sont des bio-ressource très disponible en Algérie et présente des caractéristiques physico-mécaniques intéressantes, mais ces fibres restent peu exploitées dans le domaine des composites. L'utilisation privilégiée de ces fibres végétales pour la conception des biocomposites peut permettre de réduire les impacts environnementaux et contribuer à développer l'activité économique locale. Cependant, l'utilisation des biocomposites à plus grande échelle reste freinée en raison des limites de certaines propriétés fortement dépendantes du degré de compatibilité matrice/fibres. Pour surmonter cette contrainte majeure, l'approche couramment utilisée consiste à modifier la surface des fibres végétales [2].

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre projet d'étude, qui vise à valoriser des fibres de malva, et leur emploi comme renforts dans une matrice PLA. Le présent manuscrit est constitué de trois chapitres, répartis comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique comportant des généralités sur les composites à matrice polymérique et renfort fibres végétales, et les aspects théoriques nécessaires à la bonne compréhension de ces matériaux biocomposites.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les matériaux utilisés, ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées.

Le dernier chapitre présente les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et leurs discussions.

***CHAPITRE I***  
***Étude bibliographique***

## I.1- Généralités sur les matériaux composites

Les matériaux composites ne sont pas une nouveauté, ils ont été utilisés par l'homme, citons par exemple le bois, le béton et le béton armé. Depuis l'apparition des premières pièces en résine renforcée de fibres de verre (vers 1940), les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit les moins coûteux possibles, soit les plus performants, ou bien les deux à la fois en connaissant une croissance régulière de 10% depuis 20 ans. Grâce à leurs caractéristiques techniques et mécaniques, ils peuvent remplacer de nombreuses pièces métalliques, tout en bénéficiant d'une plus grande légèreté. Le matériau (parfait) doit posséder des propriétés mécaniques élevées, être durable et préserver l'environnement lors de son cycle de vie. Le facteur économique reste le principal moteur car pour être viable le composite doit être coopératif [3].

### I.1.1- Définition

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles dont les propriétés se complètent. Le nouveau matériau ainsi constitué, hétérogène, possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas. Il est constitué d'une ossature appelée renfort qui assure la tenue mécanique et d'une protection appelée matrice. Une interphase se crée entre les deux constituants et aura le rôle de transmettre les contraintes de l'un à l'autre d'où l'établissement d'une bonne adhérence [4].

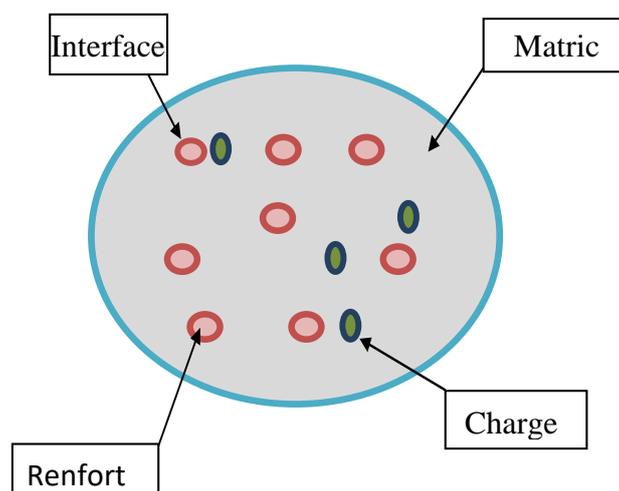


Figure I.1 : Constituent des matériaux composites [5].

### **I.1.2- Caractéristiques d'un matériau composite**

Les propriétés des matériaux composites dépendent de beaucoup de facteurs et sont différentes selon les divers types de matériau composites [6] :

- Des propriétés des matériaux constitutifs.
- De distribution géométrique des fibres.
- De l'interaction fibre-matrice.
- La nature de l'interface matrice- renfort.
- La nature des constituants et leurs propriétés.
- La géométrie du renfort et sa distribution.

### **I.1.3- Propriétés des matériaux composites**

Plusieurs facteurs peuvent intervenir pour influencer ou apporter des modifications bien spécifiques dans un matériau composite, tel que la nature de la matrice et du renfort, la forme et la proportion du renfort, ainsi que la qualité de l'interface et le procédé de production utilisé [7]. Les principales propriétés les plus intéressantes sont :

#### **I.1.3.1- Propriétés chimiques**

- Résistance aux conditions alcalines.
- Résistance aux conditions réductrices ou oxydantes des acides.
- Résistance aux solvants.

#### **I.1.3.2- Propriétés mécaniques**

- Résistance à la traction et module de traction.
- Résistance à la flexion et module de flexion.
- Élongation sous traction.
- Dureté.
- Température de déformation thermique.

## **I.1.4- Classification d'un matériau composite**

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe selon deux façons. Une manière consiste à les classer selon la nature de la matrice et un autre selon les formes des renforts [8].

### **I.1.4.1- Classification suivant la nature des constituants**

Selon la nature des constituants (nature de la matrice), les composés peuvent être divisés en trois grandes classes [9] :

- Les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle (90% des volumes).
- Les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haut et technicité et travaillant à haute température comme le spatial, le nucléaire et le militaire, ainsi que le freinage (freins carbone).
- Les composites à matrices métalliques (CMM) qui sont utilisés jusqu'à 600°C. Les matériaux composites disposent d'atouts par rapport à des produits concurrents. Ils apportent de nombreux avantages : grande résistance à la fatigue, faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur et de la corrosion, insensibles aux produits chimiques comme les graisses, huiles, liquides hydrauliques, peintures, solvants, pétrole.

### **I.1.4.2- Classification suivant la forme des constituants**

En fonction de la géométrie des constituants (géométrie des renforts), nous pouvons diviser les matériaux composites en deux grandes classes : les matériaux composites à fibres et les matériaux composites à particules [10].

**Composites à fibres :** constitués de fibres continues ou discontinues (fibres coupées ou courtes). Leur orientation permet de moduler les propriétés mécaniques du matériau et d'obtenir des matériaux isotropes ou anisotropes.

**Les composites à particules :** les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux.

### I.1.5- Domaine d'utilisation des matériaux composites

Les matériaux composites de nos jours prennent une place prépondérante dans différents domaines par leur simplicité d'élaboration. Ce procédé d'assemblage associant une fibre naturelle à une matrice, attire l'attention des chercheurs parce qu'ils pourraient être une solution efficace pour résoudre les problèmes d'environnement, de biodégradabilité et d'épuisement du pétrole [11], et les industriels développant ces composites au design nouveau, plus léger, plus résistant et renfermant de très hautes performances, afin de les utiliser dans de nombreuses applications (Le bâtiment, le biomédical, l'automobile ou encore l'industrie de l'emballage) [12].

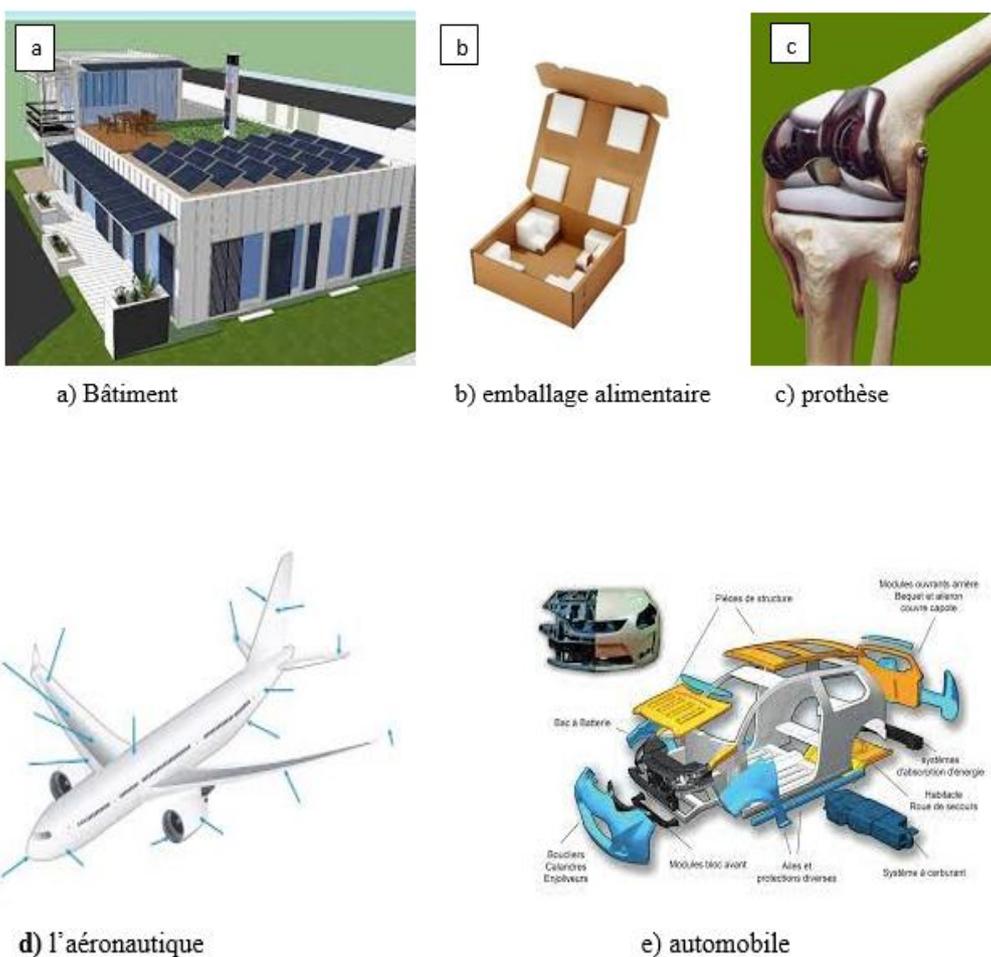


Figure I.2 : Domaines d'application des matériaux composites [13, 14, 15, 16, 17]

## **I.1.6- Avantages et inconvénients**

### **I.1.6.1- Avantages**

- Leur résistance à la corrosion et à la fatigue.
- Leur insensibilité aux produits comme les graisses, les liquides hydrauliques, les peintures et les solvants.
- Leur possibilité de prendre plusieurs formes, d'intégrer des accessoires et permettre la réduction de bruit.
- Intégration de fonctions des composants élémentaires (propriétés améliorées).
- Longue durée de la vie.
- L'adaptabilité.
- Tenue aux agents chimiques (résistance chimique).
- Résiste au feu.
- Gain de masse (la réduction du poids).
- Très bonne légèreté et souplesse.
- La possibilité de fabriquer des grandes ainsi que des petites pièces sous différentes formes (formes complexes).
- Peut être utilisé dans un large éventail d'applications.

### **I.1.6.2- Inconvénients**

- Les coûts des matières premières et des procédés de fabrication.
- Matériaux très sensibles à la chaleur.
- La gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus strict.
- Difficulté à réparer [18, 19, 20].

## **I.2- Composants d'un matériau composite**

Un matériau composite est constitué de différentes phases nommées renfort et matrice. Une interface se crée entre les deux constituants et aura pour rôle de transmettre les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement d'où l'établissement d'une bonne adhérence. Dans certains cas des charges et des additifs peuvent être utilisés [21].

- L'interface assure la compatibilité renfort-matrice, transfère les efforts de la matrice au renfort et doit être adaptée aux propriétés visées à l'aide d'un ensimage.

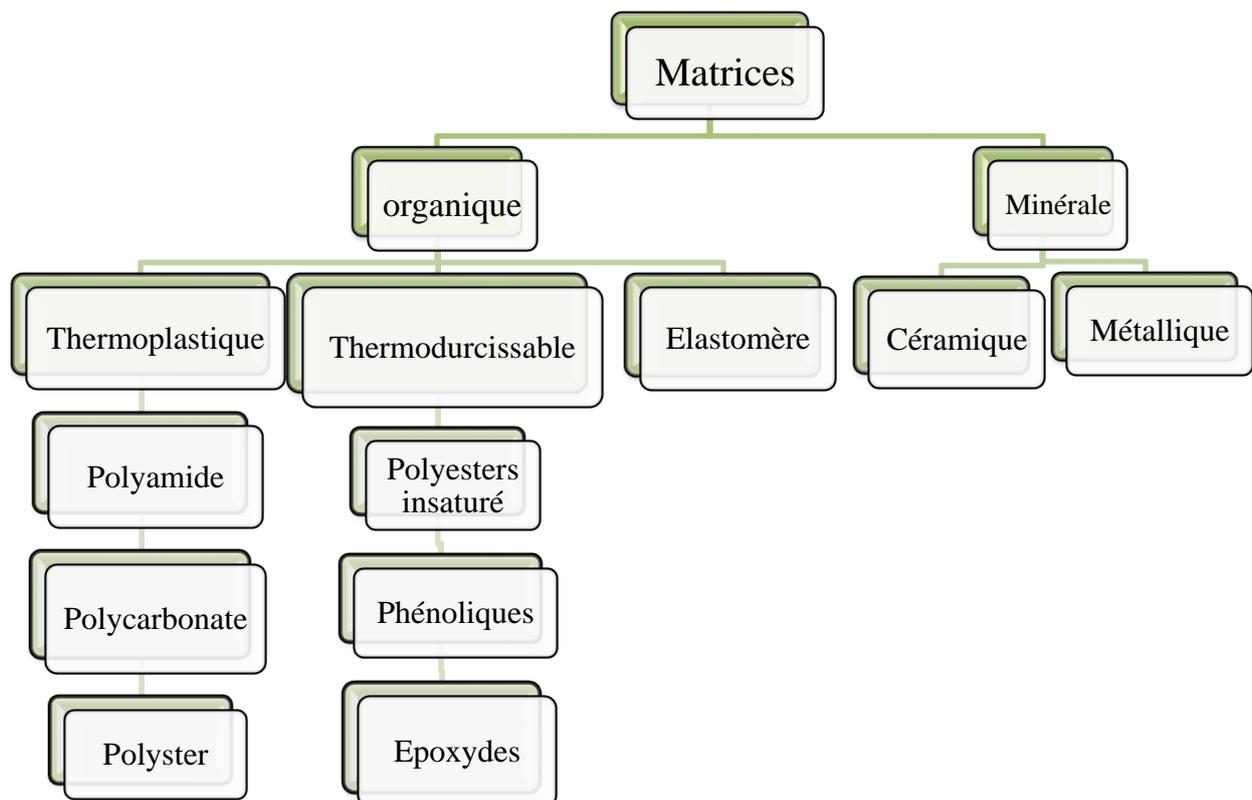
- Les “charges“ qui sont des ajouts appropriés servent à diminuer les coûts, elles confèrent aussi aux matériaux des propriétés particulières ou complémentaires.
- Les additifs spécifiques peuvent être soit catalyseur, soit accélérateur de polymérisation, soit colorant ou encore agent de décollage

## I.2.1- La matrice

### I.2.1.1- Classification

La matrice permet de lier les fibres du renfort entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). Elle est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres. Généralement, c’est un polymère ou une résine organique [22].

La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la figure (I.2)



**Figure I.3 :** Schéma qui représente les différents types de matrices.

Les résines les plus utilisés dans les matériaux composites sont les résines thermodurcissables et les thermoplastiques.

### a) Les thermodurcissables

Les thermodurcissables se présentent sous la forme de réseaux tridimensionnels qui se solidifient ou {durcissant} de manière irréversible par des réactions chimiques entre la résine et le durcisseur lorsqu'ils sont chauffés, Ce dernier assure la création de liaisons covalentes entre différentes chaînes moléculaires.

Les thermodurcissables sont énormément employés comme matrice dans les matériaux composites, vu leur faible viscosité avant durcissement, tel que la résine époxyde et les polyesters non saturés...etc [23].

**Tableau I.1** : Propriétés physico-mécaniques des résines thermodurcissables les plus utilisées [24].

Résine	Densité ( $\rho$ )	E(GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	Tmax(°C)
Époxyde	1,2	4,5	130	90-200
Phénol Formaldéhyde	1,1-1,3	3-4	35-60	80-300
Polyester insaturé	1,2	4	80	60-200
Polyuréthane	1,1	0,7-7	30	100

E : module d'Young ;  $\sigma_r$  : Contrainte à la rupture ;

Tmax(°C) : température maximale d'utilisation

Parmi les résines thermodurcissables les plus utilisées actuellement sont [25] :

- **Les polyesters insaturés** : Elles sont sous la forme d'une solution polyacide plus polyalcool qui se tendent sous l'action d'un catalyseur et de la chaleur. Au cours de la polymérisation, elles dévoilent le défaut d'émettre des vapeurs de styrène. Ces résines sont les plus utilisées dans les applications.
- **Les vinylesters** : ce sont des types des polyesters obtenus de l'acide acrylique, qui possèdent une bonne résistance à la fatigue ainsi qu'un bon comportement à la corrosion mais qui sont combustibles.
- **Les résines époxy (ou époxydes)** : Les résines époxydes sont des résines thermodurcissables qui réticulent de façon irréversible. Elles polymérisent à l'aide d'un

durcisseur et d'un accélérateur à température ambiante. Elles sont les plus utilisées après les résines polyesters insaturées.

- **Les résines phénoliques** : obtenues par la polycondensation du phénol et du formol ; elles ont une très bonne tenue au feu, sans fumée d'où leur principal emploi dans le ferroviaire. Mais difficiles à mettre en œuvre, présentant une fragilité et une sensibilité à l'humidité.
- **Les polyuréthanes** : possèdent une faible viscosité et cela facilite le bon remplissage du moule.

## b) Les thermoplastiques

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaîne linéaires qui sont liées entre eux par des liaisons faibles (Van der Waals ou hydrogène) qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, ces matrices qui présente de bonnes caractéristiques mécaniques sont les polymères les plus utilisés. Un renforcement à base de fibres leur accorde une meilleure tenue thermique et mécanique ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle. Les principales matrices thermoplastiques utilisées ont toutes une tenue en température supérieure à 100 °C et sont les suivantes [26], [27] :

- **Polyamide (PA)** : tenue au choc, bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures.
- **Poly téréphtalate éthylénique (PET)** : bonne rigidité, bonne ténacité.
- **Polycarbonate (PC)** : tenue au choc.
- **Polysulfure de phénylène (PPS)** : résistance à l'hydrolyse.
- **Polyoxyméthylène (POM)** : bonne tenue à la fatigue.
- **Polysulfures (PSU et PPS)** : bonne stabilité chimique et à l'hydrolyse, peu de fluage, tenue au chaud.
- **Polypropylène (PP)** : peu coûteux et assez stable en température, mais combustible.

**Tableau I.2** : Caractéristiques de quelques thermoplastiques [24].

<b>Polymère</b>	<b>Tg(°C)</b>	<b>Tf(°C)</b>	<b>Densité</b>	<b><math>\sigma_r</math> (MPa)</b>	<b>E(GPa)</b>
<b>PP</b>	5	165	0.92	30	1.2
<b>PLA</b>	50-60	150	1.25	40-60	3-4
<b>PVC</b>	75-105	160-220	1.39	58	2.9

## I.2.1.2- Matrice biopolymère

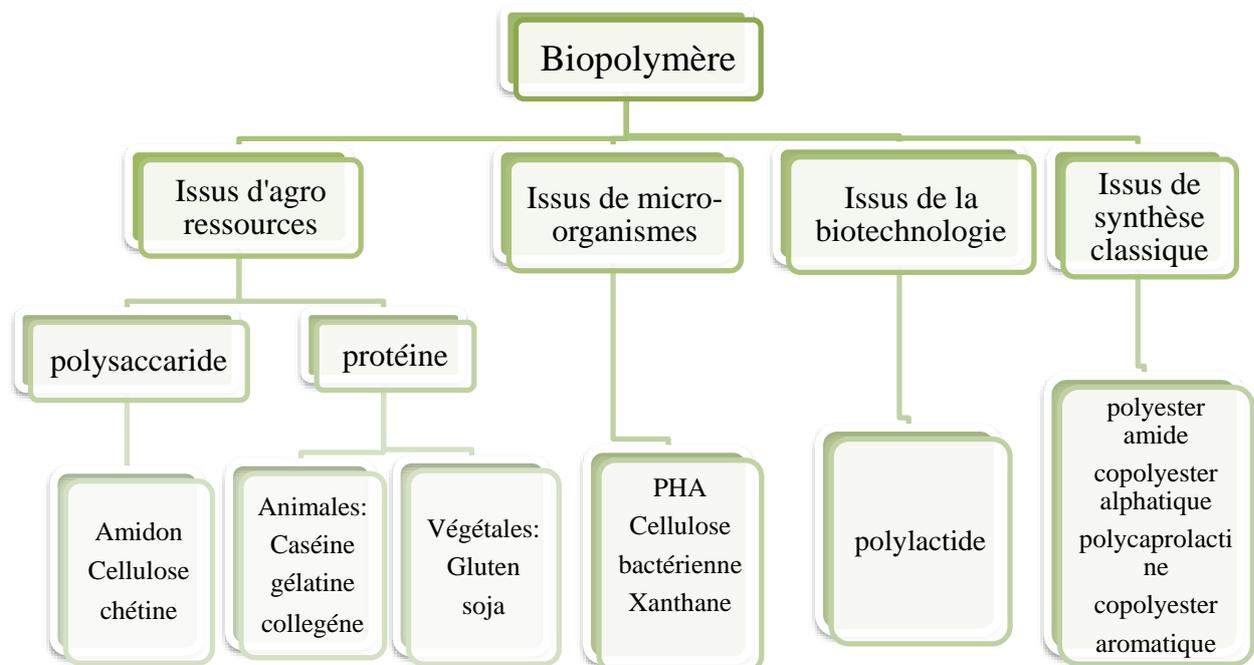
### a) Définition Biopolymère

Un biopolymère est un polymère qui est produit naturellement par des organismes vivants. Ces biopolymères peuvent être digérés par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. La biodégradation est un processus qui entraîne une modification de la structure chimique d'un matériau plastique, suite à une activité biologique [28]. Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes [29].

### b) Classifications des polymères biodégradables

Le développement des polymères biodégradables dans différents secteurs sont dus à leur biodégradabilité, biocompatibilité et au non toxicité des produits de dégradation. Toutefois, certains de ces matériaux biodégradables présentent des comportements qui limitent leur utilisation, notamment leur fragilité, leur instabilité thermique [30].

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables : la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables [31,32].



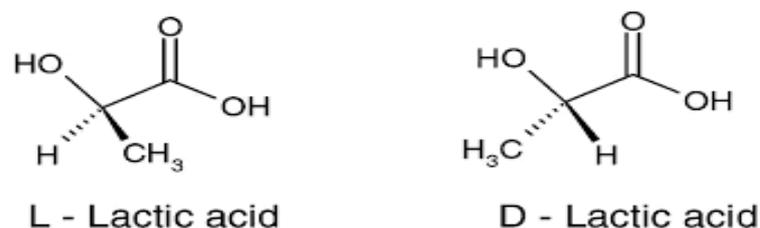
**Figure I.4:** Schéma qui représente la classification des polymères biodégradable.

### I.2.1.3- Poly (acide lactique) (PLA)

Le poly (acide lactique), aussi dénommé polylactide, est un polyester aliphatique connu pour sa biodégradabilité et sa biocompatibilité, et peut être considéré comme biopolymère car il est obtenu au départ de l'acide lactique. Dérivé de ressources végétales renouvelables telles que le maïs, la pomme de terre, le sucre...etc. Il est transparent, brillant et présente une structure semi cristalline [33].

#### I.2.1.3.1- Synthèse et structure

L'acide lactique possède un carbone asymétrique peut donc exister sous la forme de deux stéréoisomères : la forme lévo-lactique (L-) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme extro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature. Les deux stéréoisomères peuvent être obtenus par les systèmes bactériens contrairement aux organismes mammifères produisant uniquement la forme L- cependant, l'acide lactique obtenu par synthèse chimique conduit à un mélange racémique d'isomères D- et L-. La figure (1.5) présente ces deux isomères [34].



**Figure I.5 :** structure des isomères de lactique [34].

#### I.2.1.3.2- Propriétés du PLA

Le PLA présente les propriétés suivantes [33] :

- Une rigidité et résistance mécanique importante.
- Une très bonne propriété optique en termes de transparence et de brillance.
- De bonnes propriétés barrières aux graisses, aux huiles et aux arômes.
- Une faible tension superficielle permettant une impression facile.
- Possibilité de mise en œuvre par de nombreux procédés.
- Contrainte à la rupture élevée.

### I.2.1.3.3- Applications du poly (acide lactique)

#### Application médicale :

- Les implants cardiovasculaires.
- Les niches dentaires.
- Les supports de médicaments.
- Les interventions orthopédiques.
- La thérapie du cancer, la cicatrisation de la peau et des tendons [35].

#### Application en emballage :

- Gobelets jetables.
- Couverts et vaisselle jetables.
- Rapiers et pots
- Bouteilles d'eau et de lait [35].

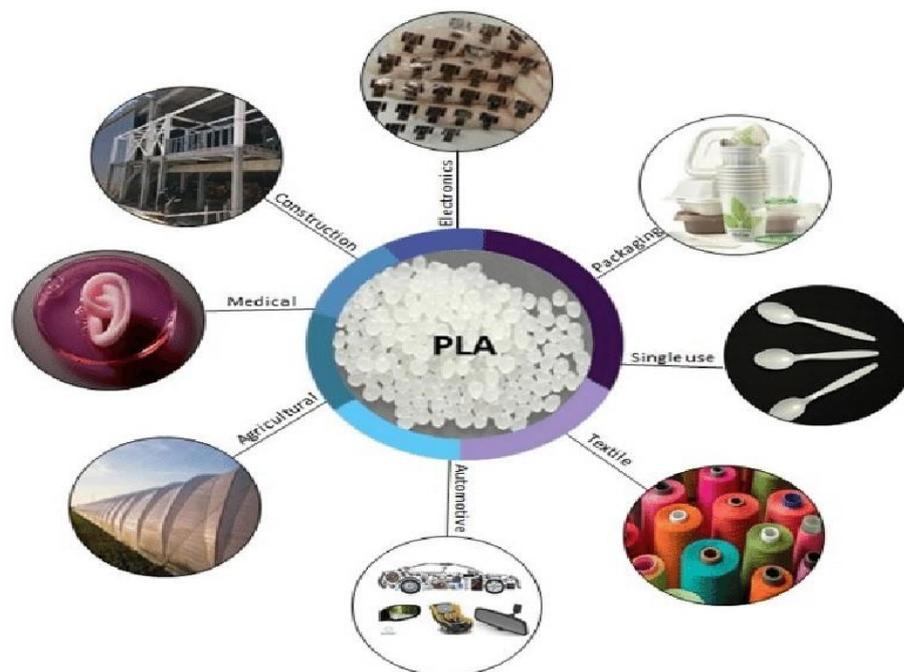


Figure I.6 : Applications du PLA [36].

## I.2.2- Renfort

Le renfort définit comme la phase discontinue d'un matériau composite, il contribue à améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité de ce dernier et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres [37].

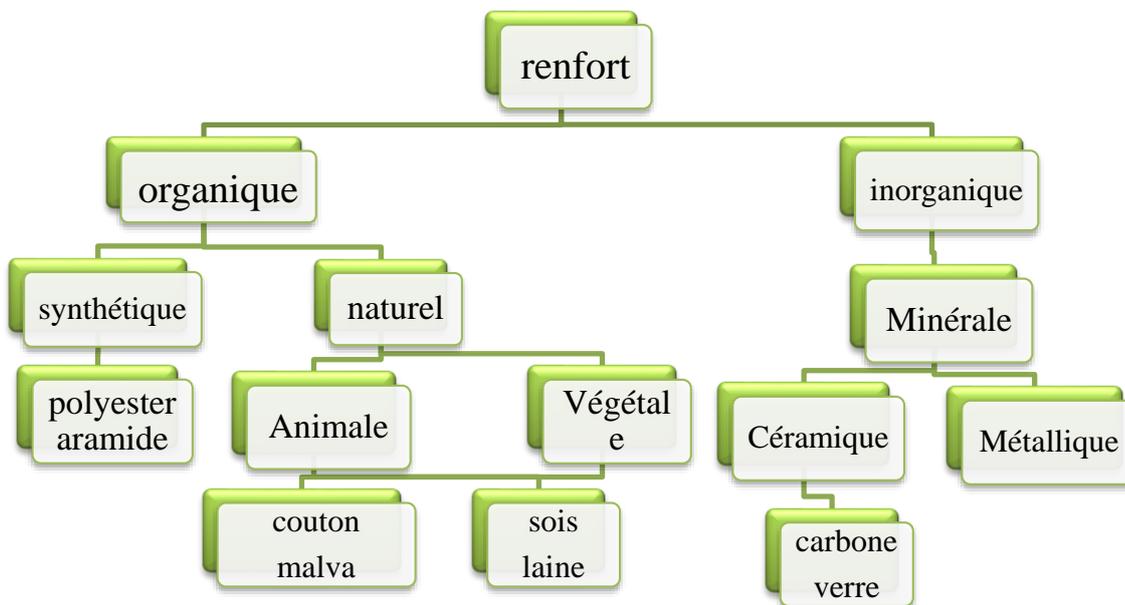


Figure I.7 : Schéma qui représente les différents types de renfort.

### I.2.2.1- Fibres naturelles

Les fibres naturelles sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. La proportion d'holocellulose (cellulose, hémicelluloses) et de lignine varie beaucoup selon les fibres naturelles (malva, jute, sisal, etc.) [38]. L'utilisation des fibres naturelles comme renfort de matériaux composites, présente deux principaux avantages. Tout d'abord, ces fibres sont largement disponibles à faible coût et leur utilisation dans l'élaboration des composites constitue de nouveaux débouchés pour les matières agricoles. Aussi, la valorisation des fibres végétales permet la réduction des impacts environnementaux par rapport à des composites conventionnels puisque ce sont des matières premières renouvelables, biodégradables [39].

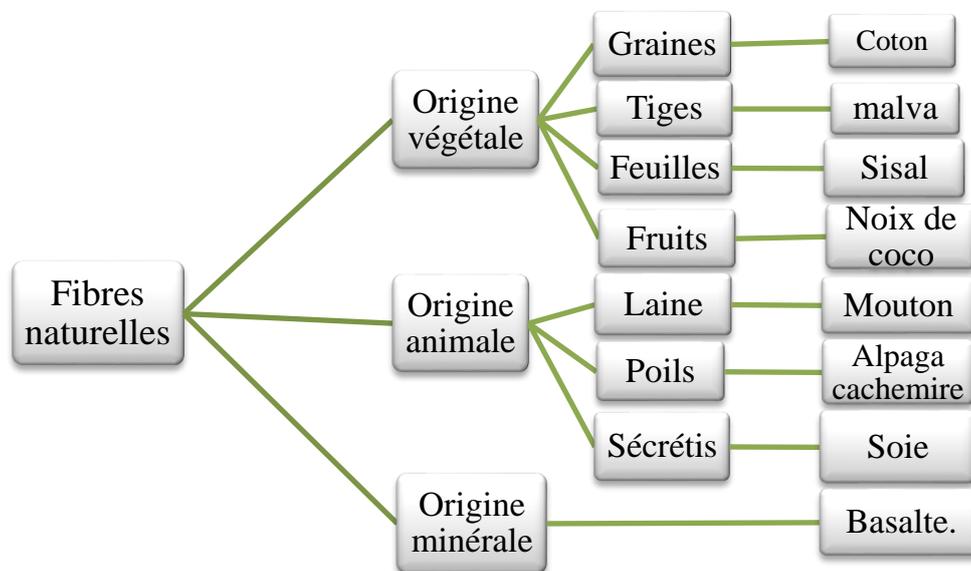
- **Classification des fibres naturelles**

Ces fibres peuvent être classées suivant leur origine, il est donc possible de les répartir en trois grandes familles [40,41] qui sont :

**Les fibres végétales** ; qui comprennent les fibres dérivant des différentes parties de la plante.

**Les fibres animales** ; issues des poils, telle que la toison animale, et des sécrétions telle que la soie.

**Les fibres minérales** ; comme l'amiante.



**Figure I.8** : Classification des fibres naturelles.

### I.3- Fibres végétales

Depuis plusieurs siècles, les fibres végétales sont utilisées dans de nombreux domaines d'application tels que le papier et le textile (habillement, ameublement). Actuellement, avec l'intérêt croissant pour les produits respectueux de l'environnement, des fibres naturelles sont destinées à de nouvelles applications comme renfort de matrices polymères biodégradables.

#### I.3.1- La composition chimique des fibres végétales

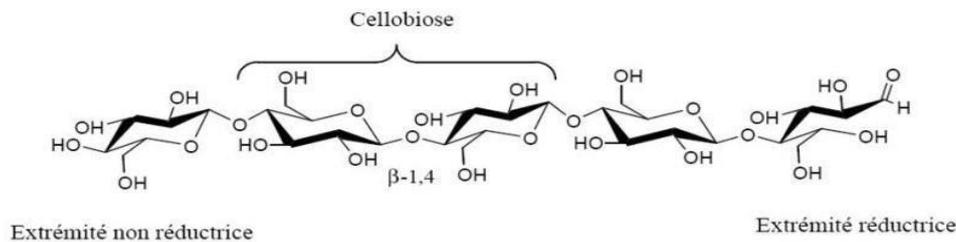
Les fibres naturelles se composent principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Elles contiennent aussi des quantités faibles en protéines, extractibles et quelques composés inorganiques. Il existe différentes classifications de ces fibres. Les fibres dures, tel que le bois, forment un groupe à part entière qui représente environ 90% de la production mondiale [42].

- **La Cellulose**

La cellulose est une substance naturelle. Semi cristalline, elle représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète, est présente à raison de 50% à 85% dans les fibres végétales couramment utilisées comme renforts dans les composites. C'est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités  $\beta$ -D-glucopyranose reliées entre elles par des liaisons glycosidiques. La

conformation chaise (équatoriale) du cycle hexagonal de l'unité  $\beta$ -D-glucopyranose est favorisée énergétiquement. L' $\alpha$ -D-glucopyranose polymérise en une molécule hélicoïdale (amidon), alors que le  $\beta$ -D-glucopyranose polymérise en une molécule linéaire (cellulose). Le poids moléculaire de la cellulose est élevé.

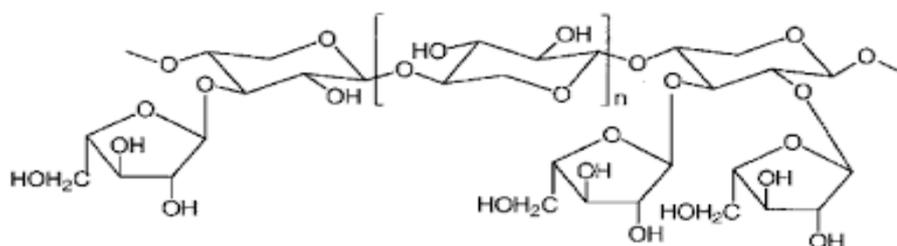
Les propriétés mécaniques d'une fibre naturelle dépendent de son type de cellulose car, chaque type a sa propre géométrie cellulaire, et ce sont ces conditions géométriques qui déterminent les propriétés mécaniques [42].



**Figure I.9 :** Schéma de molécules de cellulose, avec ses liaisons hydrogène [43].

### • Les hémicelluloses

L'hémicellulose n'est pas du tout une autre forme de cellulose comme l'indiquerait son nom. Il comprend un groupe de polysaccharides, sont l'un des constituants les plus hydrophiles de la fibre associant différents sucres autres que le glucose (pentose, xylose, hexose...etc.). Elles diffèrent de la cellulose par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et par des ramifications sur la chaîne principale (Figure 6), avec un degré de polymérisation moyen de 200. La constitution des hémicelluloses varie d'une espèce à une autre selon leur nature. Si l'on considère que le bois est un matériau composite dans lequel la cellulose est la fibre de renfort et la lignine est la matrice, les hémicelluloses jouent le rôle de comptabilisant à l'interface entre ces deux éléments [38].



**Figure I.10 :** Structure chimique de l'hémicellulose [44].

## • La lignine

La lignine est la substance organique la plus abondante dans les plantes, c'est une macromolécule extrêmement hétérogène composée de polymères phénoliques tridimensionnels, qui se situe entre les régions hémicellulosiques et entoure les microfibrilles. Elle est chimiquement très différente de la cellulose et des hémicelluloses. Elle participe à la rigidité structurale des parois cellulaires et protège les plantes contre l'attaque des organismes pathogènes, Elle permet à la fibre de rester hydratée et de réduire son hydrophilie. Elle possède un fort poids moléculaire [38].

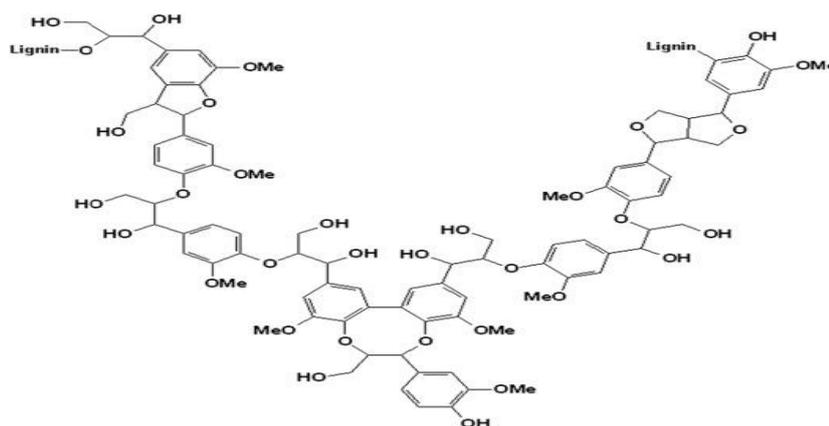


Figure I.11 : Structure chimique de la lignine [45].

Tableau I.3 : Composition chimique de quelque fibre végétale [76,77].

Fibres Végétales	Cellulose %	Hémicellulose %	Lignine %
Jute	70	14	18
Lin	71	19	2
Coton	93	3	1
Sisal	73	13	7
Alfa	45	24	24
<b>Malva</b>	<b>62.5</b>	<b>7</b>	<b>7.5</b>

### **I.3.2- Méthodes d'extraction des fibres végétales**

Les fibres sont extraites pour leur application textile, papier et composites. Elles sont toutefois difficiles à isoler sans un affaiblissement préliminaire des structures qui les lient entre elles aux autres tissus de la périphérie des tiges. Il existe plusieurs méthodes pour réaliser ces prétraitements, parmi elles on cite :

- **Rouissage biotechnologique**

Pour obtenir des quantités suffisantes des fibres, de nouvelles méthodes sont mise en œuvre comme le rouissage biotechnologique basé sur les enzymes agissant sur les polysaccharides non cellulosiques, dont les pectines. Cette méthode permet d'obtenir une régularité, une finesse intéressante des fibres et empêche la dégradation de la cellulose [46,47].

- **Rouissage chimique**

Cette technique a déjà été testé sur le chanvre et sur le lin avec des succès certains. Elle repose sur l'imprégnation à la vapeur (haute pression) en présence d'alcalis ou d'acides pendant un certain temps, suivie d'une dépressurisation rapide, qui vaporise l'eau dans les tissus et provoque leur déstructuration ainsi que l'extraction des composants hydrolysés et dépolymérisés pendant le temps de rétention [48].

- **Rouissage biologique**

Le rouissage est la méthode la plus utilisée pour le prétraitement des fibres végétales, elle repose sur l'effet de la décomposition naturelle des tissus végétaux par les micro-organismes (champignons et bactéries) en dégradant progressivement les zones de jonction entre les faisceaux de fibres et les autres tissus au niveau des lamelles moyennes dont la constitution est l'hémicellulose, les pectines et les polysaccharides après avoir macérer les tiges dans l'eau stagnante des fosses naturelles ou artificielles (routoirs ou cuves fermés) [49].

### **I.3.3- Modification des fibres végétales**

#### **I.3.3.1- Méthode physique**

La modification des fibres par des moyens physiques tel que l'étirage, le calandrage, et les traitements thermiques, comme tout traitement physique de surface a la particularité de ne pas changer la composition chimique des fibres cellulosiques. Par contre ils modifient la structure et les propriétés de surface des fibres (charges) et affecte la liaison avec les polymères (matrice). Par conséquent,

l'adhésion à l'interface est améliorée mécaniquement seulement. Les plus utilisés sont le traitement plasma et le traitement corona. On peut citer entre autres :

### **A. Traitement thermique**

Le séchage des fibres naturelles avant la mise en œuvre est un facteur important. En raison de la forte résistance à l'eau parfois présente dans les fibres végétales, il agit comme un agent de séparation entre la fibre et la matrice au niveau de l'interface. Lors de la mise en œuvre, l'évaporation de l'eau peut créer des vides dans le composite, conduisant à la formation d'un réseau de défauts répartis de manière aléatoire et entraînant des propriétés mécaniques affaiblies.

### **B. Agents dispersifs**

Le traitement des fibres avec des agents dispersifs est basé sur l'utilisation de cires et de Paraffines. D'autres additifs tels que des élastomères et des plastifiants peuvent être utilisés. Ces produits agissent sur des propriétés spécifiques qui conduisent à une modification directe ou indirecte de la surface, en facilitant leur fabrication (modification des paramètres du procédé de transformation : chute de température, homogénéisation du mélange, réduction des contraintes mécaniques). Toutes ces méthodes physiques offrent plus ou moins une multitude de solutions faciles à mettre en œuvre [52].

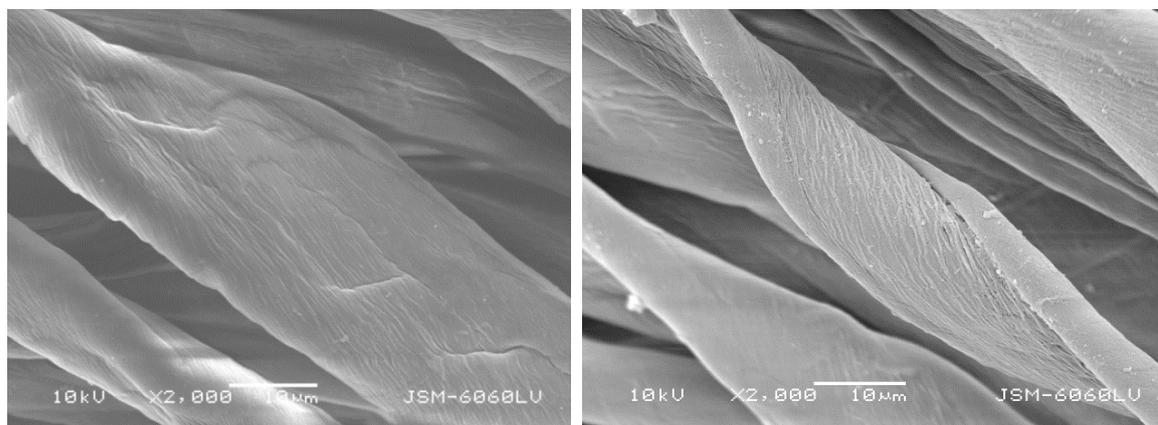
### **C. Traitement plasma**

Au cours de ce traitement la fibre est sujette à une pulvérisation plasma qui va induire une altération de la surface. Suivant la nature des gaz utilisés, diverses modifications peuvent être observées. A titre d'exemple, sous atmosphère d'oxygène, la fibre est enrichie de fonctions  $-C=O$ ,  $-COOH$  et  $-CO_2$ . Ce qui aura pour effet de faciliter l'adhésion avec la matrice [50,51].

**Ražić et al.** [69] : Ont étudié l'efficacité du procédé plasma à basse pression pour améliorer le processus de déposition de polymères à la surface des tissus de coton activé chimiquement. Les tissus de coton ont été soumis à des prétraitements au plasma oxygène pendant 5 minutes. Ensuite, le procédé de polymérisation au plasma a été réalisé en utilisant des vapeurs d'acide acrylique comme précurseur (monomère). Les vapeurs de monomère d'acide acrylique pur ont été introduites dans la chambre à vide à une pression de 0,3 mbar.

Les observations MEB ont montré que la surface des fibres prétraitées est plus propre et lisse par rapport aux fibres de coton non traitées. La surface devient donc plus accessible pour lier divers agents chimiques. La surface des fibres de coton traitées avec l'acide acrylique est devenue plus hydrophobe.

L'analyse micro-morphologique de la surface des fibres de coton non traitées et traitées par MEB est présentée dans la figure I.9.



a) fibre de tissu de coton non traité

b) fibre après traitement

**Figure I.12 :** Micrographies en MEB de fibre de coton, grossissement 2000x

**Sever et al. [70]** ont traité la surface des tissus de jute au plasma oxygène à différentes puissances de décharge (30, 60 et 90 W), pendant 15 min, pour améliorer les propriétés mécaniques des composites jute/PEHD (polyéthylène haute densité). Les observations MEB ont indiqué que l'adhérence interfaciale entre les fibres de jute non traitées et la matrice de PEHD est très faible. Cette dernière a été améliorée par le traitement au plasma. Les essais mécaniques ont montré une amélioration des propriétés mécaniques des composites avec jute -traité par rapport au jute non-traité. L'augmentation de la puissance de décharge améliore l'adhésion fibres-matrice et donc les propriétés fonctionnelles des composites.

#### **D. Traitement corona**

Celui-ci consiste à soumettre la fibre à une décharge corona qui va produire de nombreux sites actifs sur sa surface. Ces derniers, en réagissant avec l'oxygène vont former des défauts (cavités ou micro-trous). En conséquence, la fibre est plus rugueuse à une meilleure compatibilité avec le polymère [50,51].

**Ragoubi et al. [71]** ont étudié l'impact d'une décharge corona sur les propriétés mécaniques des composites de fibres de chanvre/polypropylène. Les fibres de chanvre et le polypropylène (PP) ont subi un traitement corona avant la préparation des composites. Lorsque les fibres ont été traitées, la résistance à la rupture en essais de traction des composites a significativement augmenté. Inversement, lorsque le PP a été traité, la résistance à la rupture.

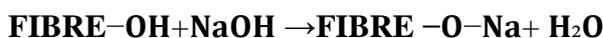
**Zhang et al [72]** ont étudié l'influence du traitement Corona sous air sur des films de polyoléfines et les modifications physico chimiques résultantes. Ils affirment que le principal effet du traitement corona est l'oxydation superficielle qui génère des groupes polaires. Il en résulte un accroissement de l'énergie de surface ce qui améliore l'adhésion et la mouillabilité

### **I.3.3.2- Méthodes chimiques**

La modification de la surface par des méthodes chimiques a pour but de rendre Compatibles la fibre et la matrice par l'introduction d'un troisième aux propriétés intermédiaires. Plusieurs approches ont été rendues compte de l'utilisation du traitement chimique des fibres de cellulose pour réduire leur caractère hydrophile et améliorer leur adhérence avec la matrice. À titre d'exemple de modification chimique on peut citer :

#### **A. Traitement alcalin**

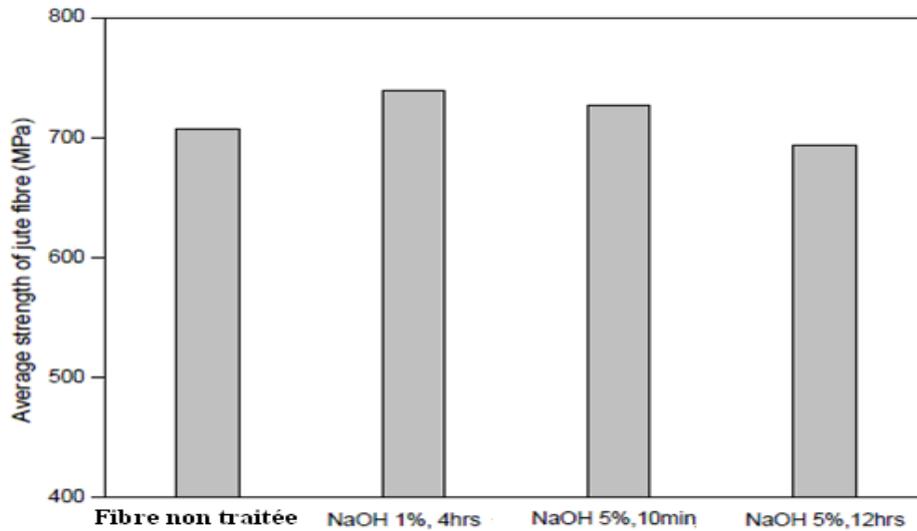
Ce type de traitement est réalisé en utilisant une base telle que le NaOH, l'objectif principal est d'éliminer la liaison hydrogénée présente dans les fibres cellulosiques, en augmentant la rugosité de la surface des fibres, Il permet aussi de dégrader une partie importante de la lignine et l'hémicellulose.



Les conditions du traitement alcalin sont variables en fonction de l'objectif visé par l'étude. En général, le traitement alcalin a deux effets majeurs sur la surface des fibres cellulosiques :

- Il augmente la rugosité de surface ce qui permet un meilleur accrochage mécanique ;
- Il accroît la quantité de cellulose exposée sur la surface des fibres en augmentant les sites de réactions possibles fibres-matrices [53].

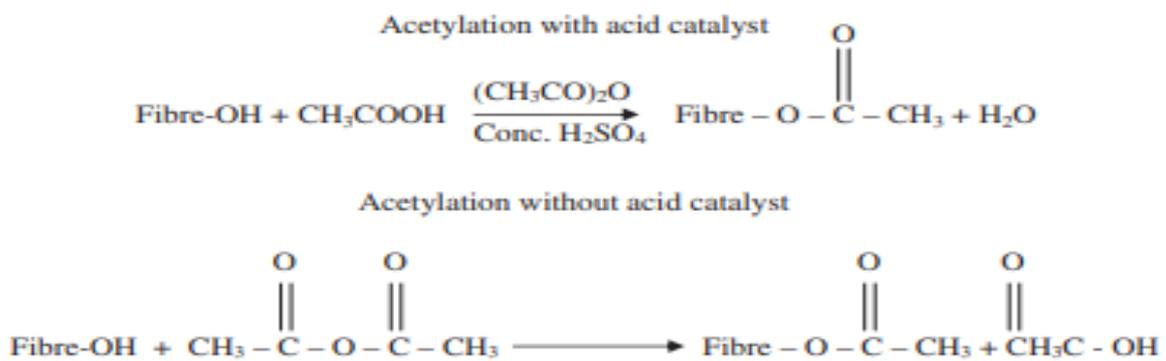
**Doanet al. [73]** ont étudié la modification de surface des fibres de jute avec une solution NaOH. Ils ont montré que le traitement à la soude (NaOH 1%, 4 heures) améliore la résistance mécanique de la fibre (figure I.10). A cause du traitement alcalin, l'hémicellulose et la lignine sont supprimées, la région inter fibrillaire est moins dense et moins rigide, ce qui permet aux fibrilles de se réorganiser dans le sens de la traction. Lorsque les fibres sont étirées, de tels arrangements entre les fibrilles se traduiraient par un meilleur partage de la charge.



**Figure I.13** : Essai de traction sur des fibres de jute traitées avec différentes solutions de soude [87].

## B. Traitement par acétylation

Dans cette méthode, il est nécessaire que les fibres soient trempées dans de l'anhydride acétique. Cependant, l'anhydride acétique n'est pas un bon agent gonflant des fibres [54]. Par conséquent, dans cette étude, les fibres prétraitées par la solution alcaline, ont tout d'abord été trempées dans de l'acide acétique, puis le même volume d'anhydride acétique y a été ajouté progressivement. Quelques gouttes d'acide sulfurique ont également été utilisées comme catalyseur pour accélérer la réaction. Le mélange est maintenu quelques heures à 70°C [55,56]. Le processus est décrit dans l'équation chimique suivante :



**Figure I.14** : Réaction d'acétylation des groupes hydroxyles des fibres.

**Bledzki et al. [74]** ont étudié différentes concentrations de traitement d'acétylation sur la fibre de lin et ont rapporté Propriétés thermiques 50% supérieures. De plus, 18% de fibres de lin acétylées les composites de polypropylène ont montré une résistance à la traction et à la flexion supérieure de 25 % propriétés par rapport aux composites de fibres non traitées.

**Rowell et al. [75]** ont étudié le traitement à l'anhydride acétique sur différents types des fibres naturelles pour analyser les effets de la teneur en humidité à l'équilibre et ont signalé des propriétés améliorées de résistance à l'humidité. C'était due à l'élimination des constituants de l'hémicellulose et de la lignine de la fibre traitée.

### **C. Traitement au permanganate**

Le principe du traitement au permanganate consiste en l'élaboration de sites radicalaires dans la cellulose des fibres naturelles, ce qui va permettre l'augmentation de sa réactivité avec les matrices polymères. Ce type de traitement est réalisé en utilisant le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) en solution (dans l'acétone) à différentes concentrations avec une durée de trempage de 1 à 3 minutes, après un prétraitement [57].

**Paul et al. [76]** ont rapporté que, lors d'une réaction d'oxydation,  $\text{KMnO}_4$  grave la surface de la fibre et la rend physiquement plus rugueuse pour améliorer l'emboîtement mécanique avec la matrice. Flexion les propriétés de résistance et de module ont été augmentées de 5% et 10% pour les composites polypropylène fibre de bananier traité.

**Li et al. [77]** ont appliqué une solution de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) à 0,2 % (dans 2% acétone) sur alcali (2%  $\text{NaOH}$  pendant 1 h) fibre de lin prétraitée et ont rapporté que les composites fibre-LLDPE et HDPE traités avaient des propriétés de résistance à la traction supérieures à celles des composites de fibres non traitées.

### **D. Traitement par la benzoylation**

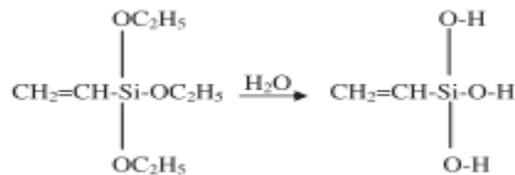
La benzoylation est une transformation importante dans la synthèse organique. L'insertion d'un groupe benzoyle ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CClO}$ ) dans la structure fibreuse peut réduire l'hydrophilie des fibres végétales et les rendre plus compatibles avec la matrice. Ce traitement peut améliorer l'adhérence interfaciale et améliorer les interactions avec les matrices hydrophobes.

**X. Joseph et coll. [78]** impliquait un traitement au chlorure de benzoyle sur un prétraitement alcalin fibre de sisal et a signalé une stabilité thermique plus élevée par rapport aux composites de fibres non traitées.

### **E. Traitement par les silanes**

Le silane est une molécule multifonctionnelle qui est utilisée comme agent de couplage pour modifier la surface des fibres. La composition du silane forme un lien chimique entre la surface de la fibre et la matrice par le biais d'un pont siloxane. Il subit plusieurs étapes d'hydrolyse, de condensation et de formation de liaisons au cours du processus de traitement de la fibre. Les silanols se forment en présence d'humidité et de groupes alcoxy hydrolysables (hydrolyse, condensation).

Le but de ce traitement est d'améliorer la résistance à l'humidité et à l'eau, une augmentation de l'effet barrière à l'eau a été observée dans les composites à base de fibre traitée en comparaison avec ceux des composites à fibre non traitée. Ce phénomène était lié à la réduction de la solubilité de l'eau et à une diminution de la diffusivité de l'eau dans les composites à base de fibres traitées [87].



**Figure I.15** : Réaction silane

**Agrawal *et al.*, (2000) [79]** ont étudié l'effet de la modification chimique des fibres de palmier par le silane. Ils ont démontré que ce type de traitement augmente la compatibilité entre les fibres et la résine, tout en générant une amélioration de la résistance à la traction et de la stabilité thermique des composites.

## F. Agents comptabilisant

Les agents de couplage, également appelés agents comptables, améliorent l'adhérence interrassiale. La composition chimique des agents de couplage leur permet de réagir avec la surface de la fibre, formant un pont de liaison chimique entre la fibre et la matrice. Typiquement, les agents de couplage sont des molécules à deux fonctions, la première réagit avec les groupements -OH de la cellulose et la seconde réagit avec les groupements fonctionnels de la matrice. L'agent de couplage est situé à l'interface entre la fibre et le thermodurcissable, c'est donc exactement là où il doit modifier et améliorer l'adhérence [58].

## I.4- Fibres de Malva

### I.4.1- Description et présentation de la plante de malva

Malva connue sous le nom commun « grande mauve » et en arabe sous celui de « Khoubeiza » et en kabyle sous le nom de « Amedjir », abondante en Europe, en Afrique du Nord et en Asie ; est une plante médicinale de la pharmacopée algérienne, qui appartient à la famille des malvaceae, son nom dérive du latin « Malva ». C'est une herbacée bisannuelle ou vivace, poilue caractérisée par :

- La tige dressée de 30 cm à 1.50 m de hauteur avec une racine pivotante et pulpeuse.

- Les feuilles sont simples formées de 3 à 7 lobes, sont dentées et dotées d'un long pétiole et d'un couleur vert.
- Les fleurs en forme de trompette ont cinq pétales lisses, de couleur rose mauve de 2 à 3 cm de diamètre [59,60].



**Figure I.16 :** Plante de malva

#### **I.4.2- Définition de la fibre de Malva**

La fibre de malva est une fibre végétale extraite de la tige de la plante Malva. Cette fibre est douce, soyeuse et légèrement brillante, offrant une grande résistance à l'humidité. Elle est souvent utilisée dans l'industrie textile pour la fabrication de tissus de haute qualité. Elle est connue également connue pour ses propriétés thérapeutiques, étant utilisée en médecine traditionnelle pour apaiser les inflammations et les irritations cutanées.

#### **I.4.3- Propriétés de la fibre de Malva**

Cette fibre a plusieurs propriétés intéressantes, notamment :

- Absorption de l'humidité : la fibre malva a une excellente capacité d'absorption de l'humidité.
- Durabilité : la fibre de malva est connue pour sa durabilité, ce qui en fait un matériau de choix pour les produits tels que les sacs, les tapis et les cordes.
- Résistance : la fibre de malva est très résistante et peut supporter des charges élevées sans se casser (résistance à l'impact).
- La densité de la fibre est similaire à celle des fibres synthétiques.

#### I.4.4- Composition chimique de la fibre de Malva

Malva n'est pas suffisamment étudié. Il y a quelque référence bibliographique traitant cette plante. La fibre malva est constituée majoritairement de cellulose (62.5%). Est accompagnée d'une petite quantité d'autre matière tel que protides, lipides, glucides et un pourcentage de l'hémicellulose (7%) et de la lignine (7.5%). Le pourcentage de la cellulose pour cette fibre est en moyenne plus fort que celle de Diss, ce qui laisse envisager un caractère hydrophile légèrement plus important [88].

**Tableau I-4:** Propriétés mécanique de fibres de malva [88]

<b>Matériels</b>	<b>Densité</b>	<b>Résistance a la traction (GPa)</b>	<b>Module d'Young (GPa)</b>	<b>La résistance spécifique (MPa)</b>	<b>Module spécifique (GPa)</b>
Aramide	1.4	3000-3150	63-67	2143-2250	45-48
<b>Malva</b>	<b>1.4</b>	<b>160</b>	<b>17.4</b>	<b>116</b>	<b>13</b>
Epoxy	1.1-1.3	60-80	2-4	46-73	1.5-3.6

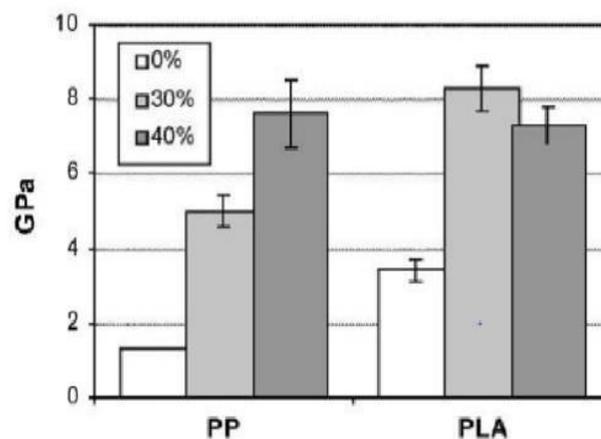
#### I.4.5- Potentiel des fibres de malva comme renfort des matériaux composites

Ces dernières années, les fibres de malva sont utilisées pour le renforcement des composites à matrice cimentaire. En effet, quelques chercheurs ont utilisé des fibres de malva comme renfort dans une matrice cimentaire pour des applications en Génie Civil. Cependant, le potentiel des fibres de malva dans le domaine des matériaux composites à matrice polymère ou reste encore non dévoilé ce sujet a attiré jusque-là, peu d'attention de la part des chercheurs. En outre, le comportement des biocomposites PLA/fibres de malva, n'est pas encore connu, ce qui donne un intérêt particulier à notre étude.

#### I.5- Rappel bibliographique

Dans cette section, un bref aperçu de quelques articles s'étant intéressés à l'élaboration de biocomposites à base de PLA et fibres végétales.

**Oksman et al. (2003)** [61] ont étudié l'effet de l'ajout des fibres de lin dans le PP et le PLA. Une extrudeuse bivi a été utilisée pour disperser les mélanges contenant jusqu'au 40% en masse de fibres suivi par une opération de mise en forme à l'aide du moulage par compression. Les auteurs ont démontré que la rigidité en flexion du PP et PLA a augmenté avec l'ajout de 30 (%m) de fibres de lin. Le composite de PLA/fibres de lin possède une résistance à la traction 50% plus élevée que celle des composites de polypropylène/fibres de lin qui sont habituellement employés dans plusieurs applications industrielles tel que l'industrie automobile. L'étude au MEB a démontré une bonne dispersion et orientation des fibres de lin dans la matrice PLA ce qui explique l'amélioration des propriétés mécaniques. Mais, l'adhésion interfaciale fibre/polymère n'était pas excellente et doit être améliorée afin d'optimiser les propriétés mécaniques des biocomposites



**Figure I.17** : Modules de traction des composites PP/lin et PLA/lin

**Navdeep Kumar et al (2017)**. [62] ont étudié les propriétés des biocomposites à base de PLA/fibres d'Ortie en fonction du taux de charges (0, 10, 25, et 50% en masse). D'après les auteurs, le module de Young, le module de flexion et la résistance au choc des biocomposites PLA/fibres d'ortie augmentent en fonction du taux de charges présent dans les biocomposites en passant de 0 à 50 % m (Tableau II.2). L'ajout de 50% en poids de fibres d'ortie au PLA a engendré une amélioration remarquable du module de Young de 2,21 à 3,34 GPa. D'autre part, la force d'impact de PLA passe de 1,95 à 28.76 KJ/m<sup>2</sup> en présence de 50 % en masse de fibres. Ceci suggère que l'addition de fibres d'ortie a provoqué une nette amélioration de la rigidité des biocomposites.

**Table I-5 :** Propriétés mécaniques des biocomposites PLA/fibres d'Ortie[62].

Pourcentage en poids de fibres d'ortie et de PLA	Densité Kg /m <sup>3</sup>	Résistance à la traction MPa	Allongement à la rupture %	Module de Young GPa	Résistance à la traction MPa	Résistance aux chocs KJ/m <sup>2</sup>
0 : 100	1066,84±15,17	2,21±1,03	0,83±0,21	2,21±1,89	10,51±1,89	1,95±0,02
10 : 90	1046,79±17,23	15,54±0,45	1,42±0,06	2,37±0,05	30,42±1,70	4,54±0,16
25 : 75	1036,72±19,21	36,70±1,30	1,80±0,08	3,11±0,05	34,70±0,93	16,54±0,42
50 : 50	825,59±12,79	50,82±0,82	2,45±0,10	3,34±0,04	36,89±0,98	28,76±0,77

# **CHAPITRE II**

## **Matériels et Méthodes**

*Dans ce chapitre, nous présentons les données techniques concernant les matériaux utilisés, protocoles expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisations utilisées. Dans un premier lieu une description des différents matériaux sera faite. S'en suivra, une présentation succincte des protocoles d'extractions des fibres malva, de leur modification et de l'élaboration des biocomposites PLA/fibres de malva. Enfin, les différentes techniques utilisées pour caractériser les propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux obtenus vont être présentées.*

## **I.6- Matériaux utilisés**

### **I.6.1- Fibre de malva**

La partie minoritaire introduite dans le composite est une charge naturelle, il s'agit de la fibre de malva. la plante de malva utilisée dans nos protocoles provient de la région Chemini dans la wilaya Bejaïa au nord Algérien.



**Figure II.1** : Plante de malva.

### **I.6.2- Poly (acide lactique) (PLA)**

Le poly (acide lactique) (PLA), grade 7001D est produit par Nature Works LLC et commercialisé sous le nom de d'Ingeo™ Biopolymère 7001D, sous forme de granulés. Le procédé de synthèse du PLA utilisé par cette société est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, dont le principe a été expliqué dans le Chapitre I [63].



**Figure II.2:** PLA 7001D Nature Works.

**Tableau I-6 :** Principales propriétés physico-chimiques du PLA-70001D [64,65].

Propriétés	Valeur
Densité(g/cm <sup>3</sup> )	1.25
Module d'élasticité (GPa)	3
Résistance à la traction (MPa)	50-70
Température de fusion (°C)	150-180
Température de transition vitreuse (°C)	60

### I.6.3- Réactifs

Les caractéristiques essentielles des produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont présentées dans le tableau II.2

**Tableau I-7 : Produits chimiques utilisés.**

<b>Produits</b>	<b>formule</b>	<b>Pureté (%)</b>	<b>Masse molaire (g/mol)</b>	<b>Société</b>
<b>Acide :</b> Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	65	63.01	Labo use only
Acide acétique glacial	CH <sub>3</sub> COOH	99.7	60.05	Loba chemie PVT.LTD
<b>Base:</b> Hydroxyde de sodium	NaOH	98	40.00	Honeywell
Acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	99.5	58.08	Honeywell
Permanganate de potassium	KMnO <sub>4</sub>	100.4	158.03	Prolabo chemicals
Le peroxide d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34.5-36.5	34.01	Honeywell
<b>Solvant :</b> Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	96	46.07	Biochem chemopharma

#### **I.6.4- Extraction des fibres de Malva**

L'extraction des fibres de malva est faite via un rouissage à l'eau suivant le protocole décrit comme suit :

- Plongée des tiges de malva dans un bac d'eau durant 20 jours.
- Lavage des tiges récupéré avec l'eau distillée.
- Extraire des fibres de malva manuellement.
- Séchage des fibres à l'aire libre.
- Étuvage des fibres pendant 24h à la température 70°C.



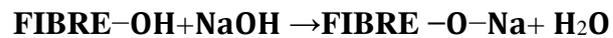
**Figure II.3 :** Protocole d'extraction des fibres de malva : a) les tiges de malva ; b), c) immersion des tiges durant 20 jours et après lavage avec de l'eau distillée ; d) extraction des fibres ; e) étuvage des fibres.

## I.7- Traitements des fibres de malva

### I.7.1- Traitement Alcalin

Les fibres de malva après leur étuvage à une température de 60°C pendant 24h. Ensuite, les fibres séchées sont traitées avec une solution NaOH (5% NaOH) durant 4h sous l'agitation à 60°C. Les fibres récupérées sont lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée et quelques gouttes de l'acide acétique glaciale pour neutraliser les traces de NaOH restant sur la surface des fibres de malva. On a refait le rinçage pour les fibres plusieurs fois jusqu'à avoir un pH neutre (pH=7). Enfin, les fibres obtenues sont étuvées pour la deuxième fois à 60°C pendant 24h.

Le but de ce traitement chimique est l'élimination d'une quantité de lignine et d'impuretés qui recouvrent la surface externe des fibres de malva. Le traitement par l'hydroxyde de sodium (5% NaOH) de la fibre favorise l'ionisation du groupe hydroxyde de l'alcoolat :



Le traitement alcalin influe directement sur les fibrilles et le degré de polymérisation de la cellulose. Il favorise aussi l'extraction de la lignine et l'hémicellulose.

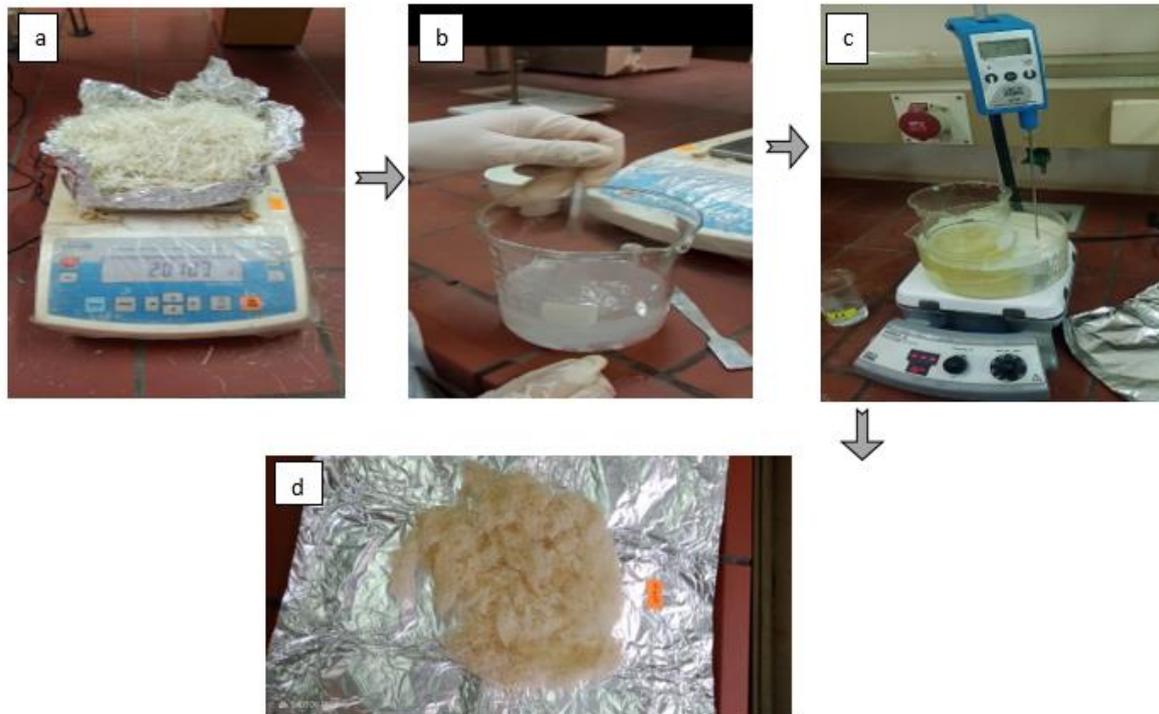


Figure II.4 : Étapes de traitement des fibres de malva par NaOH.

### I.7.2- Traitement par permanganate de potassium

Les fibres de malva séchées subissent un autre traitement par le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) (0.5 % en masse) dans une solution d'acétone durant 45 min sous l'agitation à la température ambiante ; Ensuite les fibres récupérées sont lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée pour avoir un pH neutre (pH=7). Enfin, les fibres obtenues sont étuvées pour la deuxième fois à  $105^\circ\text{C}$  durant 2h.

Ce traitement permet une meilleure adhésion avec la matrice polymérique, aussi le ( $\text{KMnO}_4$ ) attaque la surface de la fibre et la rend physiquement plus rugueuse afin d'améliorer l'imbrication mécanique avec la matrice.

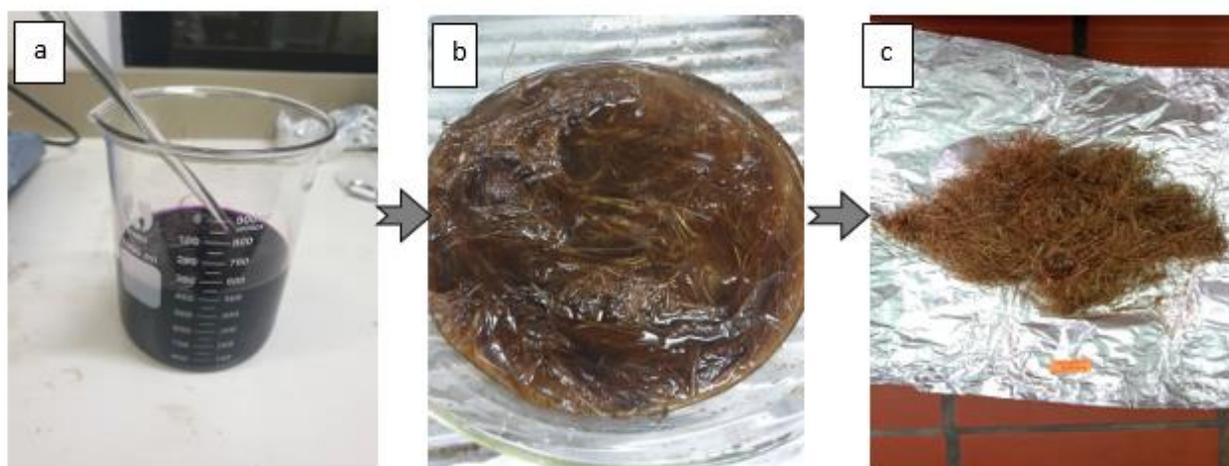


Figure II.5 : Étapes de traitement avec  $\text{KMnO}_4$ .

### I.7.3- Traitement par peroxyde d'hydrogène et acide nitrique

Les fibres de malva séchées sont traitées par un mélange acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) / peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) avec un rapport (1/2), sous agitation à  $50^\circ\text{C}$  durant 45 minutes. Pour arrêter la réaction, les fibres de malva sont plongées dans un bain de l'eau glacée, ensuite lavées avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation du pH. Enfin, les fibres récupérées sont étuvées à  $60^\circ\text{C}$  pendant 24h.

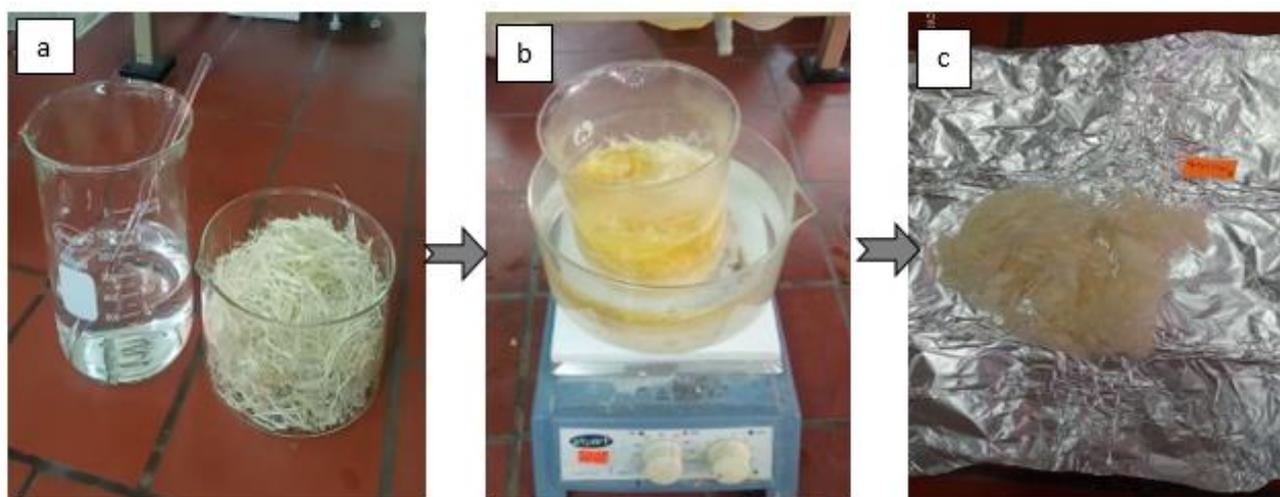
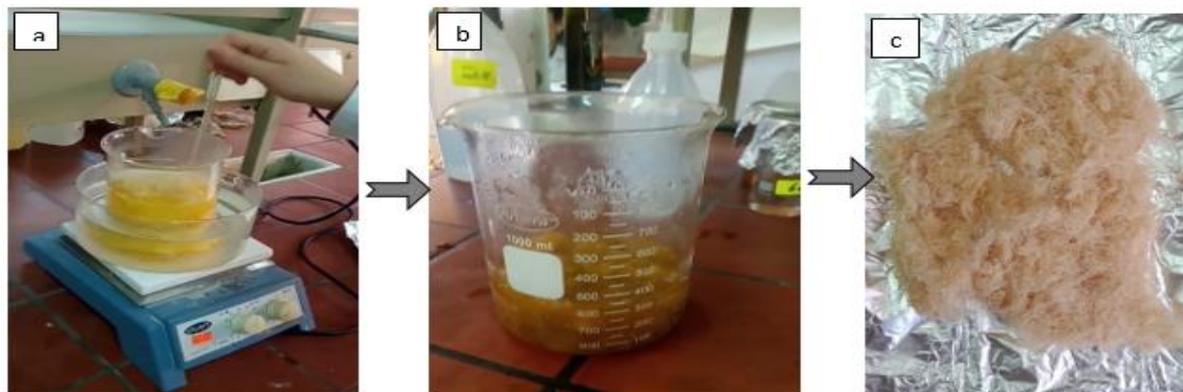


Figure II.6 : Etape de traitement par  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$

### I.7.4- Traitement combiné

Ce traitement est basé sur l'immersion des fibres déjà traitées avec NaOH pendant 2h à 60°C dans un mélange acide nitrique / peroxyde d'hydrogène (1/2) à 50°C durant 30min, puis les fibres récupérées sont lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH neutre.



**Figure II.7 :** Étapes de traitement combiné.

### I.8- Mise en œuvre des biocomposites PLA/fibres de malva

Le polymère et les fibres de malva ont été préalablement séchés à l'étuve à 70°C pendant 24h. Le taux de charge de fibre de malva est fixé à 20% en masse. Le tableau ci-dessous résume les formulations élaborées et les codes utilisés dans cette étude.

**Table I.8 :** Codes des différentes formulations

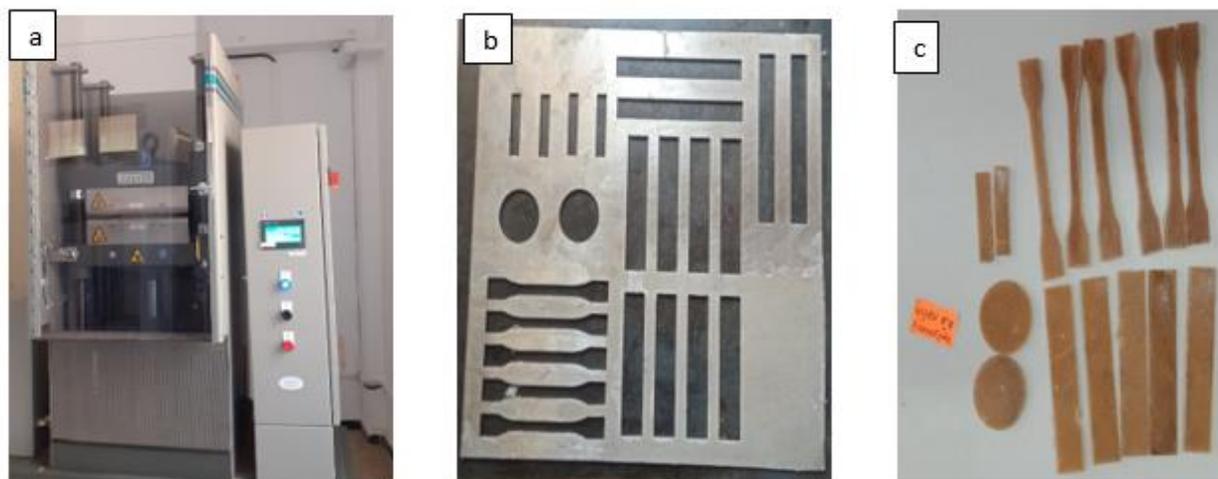
Formulation	Code	Pourcentage (%)
PLA vierge	PLA	100
PLA/Fibres de malva non traitées	PLA/FMNT	80/20
PLA/Fibres de malva traitées NaOH	PLA/FMTA	80/20
PLA/Fibres de malva traitées par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub>	PLA/FMTH	80/20
PLA/Fibres de malva traitées par KMnO <sub>4</sub>	PLA/FMTK	80/20
PLA/Fibres de malva traitées combiné	PLA/FMTC	80/20

### I.8.1- Préparation des biocomposites

Les granulés de PLA et les fibres de malva sont préalablement étuvés pendant 24 heures à 70°C afin de diminuer au maximum le taux d'humidité. Les fibres de malva séchées et le PLA sont ensuite pesés préalablement selon les compositions massiques présentées en Tableau II.3 puis, mélangés manuellement avant d'être incorporés dans le mélangeur interne. La chambre et les pales du mélangeur sont mises en rotation. Une fois le mélange terminé, la chambre est ouverte et la matière est récupérée à l'état fondu à l'aide de spatules avant de la refroidir à température ambiante. Le mélange est broyé. Pour éviter toute contamination, la chambre et les rotors sont nettoyés avant de préparer de nouveaux échantillons. Les différents paramètres ajustables sont la température de la chambre, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélange qui sont fixés comme suit : 180°C, 50 tr/min et 8 min, respectivement. La technique de mise en forme par compression a été employée afin d'obtenir des disques, des éprouvettes, des barreaux.



**Figure II.8 :** Mélangeur interne de type Brabender



**Figure II.9 :** a) Presse hydraulique de marque CARVER, b) le moule des éprouvettes,

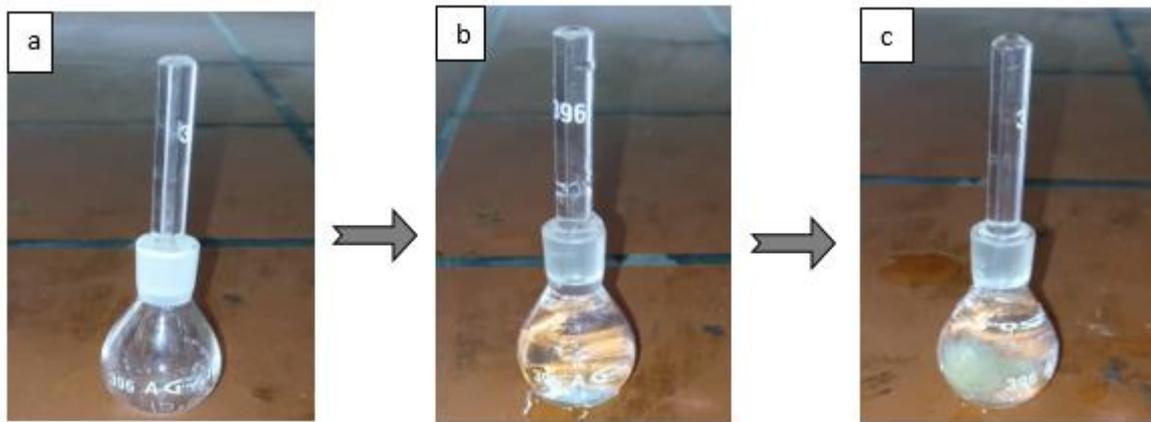
## I.9- Techniques de caractérisation

### I.9.1- Détermination de la densité de la fibre de malva

La détermination de la densité de la fibre de malva est déterminée selon la méthode psychométrique, suivant les étapes suivantes :

- Peser le pycnomètre vide ( $m_0$ )
- Peser 1g de la fibre de malva et l'introduire dans le pycnomètre, puis tarer la balance et peser le pycnomètre et l'échantillon ensemble ( $m_2$ )
- Tarer la balance et ajouter de l'éthanol au pycnomètre contenant la fibre, ensuite peser le tout ( $m_3$ )
- Vider le pycnomètre, tarer la balance puis remplir le pycnomètre avec l'éthanol et prendre la masse ( $m_1$ ) lorsque ce protocole est réalisé, la mesure de la densité des fibres de malva est déterminée selon la relation (II.1) suivant.

$$Densite(d) = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \quad (II.1)$$



a) pycnomètre vide

b) pycnomètre + éthanol

c) pycnomètre + fibre + éthanol

**Figure II.10 :** Étapes pour déterminer la densité de la fibre de malva.

### I.9.2- Taux d'humidité

Le taux d'humidité est un paramètre important à prendre en considération puisqu'il rentre dans les propriétés physiques et mécaniques de la fibre ainsi que l'adhésion à la l'interface du composite, Et un paramètre simple à déterminer.

Les différents échantillons traités et non traités ayant laissé à l'air libre jusqu'à l'absorption d'humidités durant 72h puis on pèse les échantillons, après 3jours on les met dans l'étuve à 80°C jusqu'à avoir une masse constante. Enfin, les fibres ont été mises dans la balance pour déterminer le taux d'humidité selon la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{M_{humide} - M_{seche}}{M_{seche}} \times 100 \quad (II.2)$$



**Figure II.11:** Étapes pour déterminer le taux d'humidité des fibres de malva.

### I.9.3- Essai de Dureté

La dureté d'un matériau est la résistance de celle-ci à l'enfoncement d'un pénétrateur de forme et de dimensions donnés.

La méthode utilisée dans cette essai est la méthode Shore D, conçue pour les matériaux durs, Après avoir placé l'échantillon sur une surface rigide, horizontale et plane. On a tenue duromètre en position verticale. On a appliqué le pied sur l'éprouvette aussi rapidement que possible, sans choc, le pied reste parallèle à la surface de l'éprouvette. Une pression juste suffisante a été appliquée pour obtenir un contact étroit entre le pied presseur et l'éprouvette. La valeur de la dureté n'est lue qu'après la stabilisation de l'aiguille dans la matière. 09 essais sont effectués pour différentes positions de l'échantillon et le résultat final est exprimé par la moyenne des 09 valeurs obtenues.



Figure II.12: Duromètre Shore D

### I.9.4- Absorption d'eau

Dans notre travail, les tests d'absorption d'eau ont été réalisés selon la norme ASTM D570-98. Des barreaux à base de PLA et de biocomposites PLA/fibres de Malva ont été d'abord étuvés à 70°C jusqu'à stabilisation de leurs masses, puis pesés immédiatement à l'aide d'une balance (PAG OERLIKON AG CH-Zurich max 183gr dd=0.0001gr). Ensuite, les échantillons ont été immergés dans des béciers contenant de l'eau distillée. Après, les matériaux immergés ont été

retirés, essuyés et pesés. Cette opération a été refaite à intervalles réguliers jusqu'à l'extrémité du taux d'absorption. Celui-ci étant calculé par l'équation suivante :

$m_t$  : Masse de l'échantillon à l'instant  $t$  après immersion. Ceci étant calculé avec l'équation suivante :

$$W_a = \left( \frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (\text{II.3})$$



Figure II.13 : Étapes pour déterminer le taux d'absorption d'eau.

### I.9.5- Angle de contact

L'angle de contact représente l'aptitude d'un liquide à s'étaler par mouillabilité sur une surface. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide et leurs composantes polaire et apolaire, ce qui permet de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Les angles de contact sont mesurés avec un appareil équipé d'une caméra vidéo, d'une dépose de goutte d'eau sur la surface à analyser et d'un logiciel d'exploitation. La photographie de la goutte est prise quelques secondes après son dépôt. Les mesures ont été obtenues par la répétition en plusieurs fois pour chaque couple eau/échantillon.

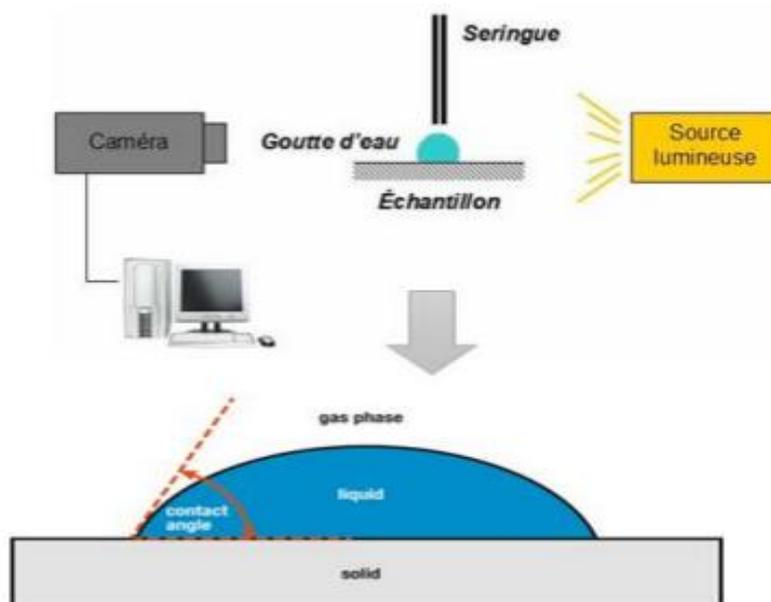


Figure II.14 : Principe de la mesure d'angle de contact.

### I.9.6- Spectroscopie infra-rouge (ATR)

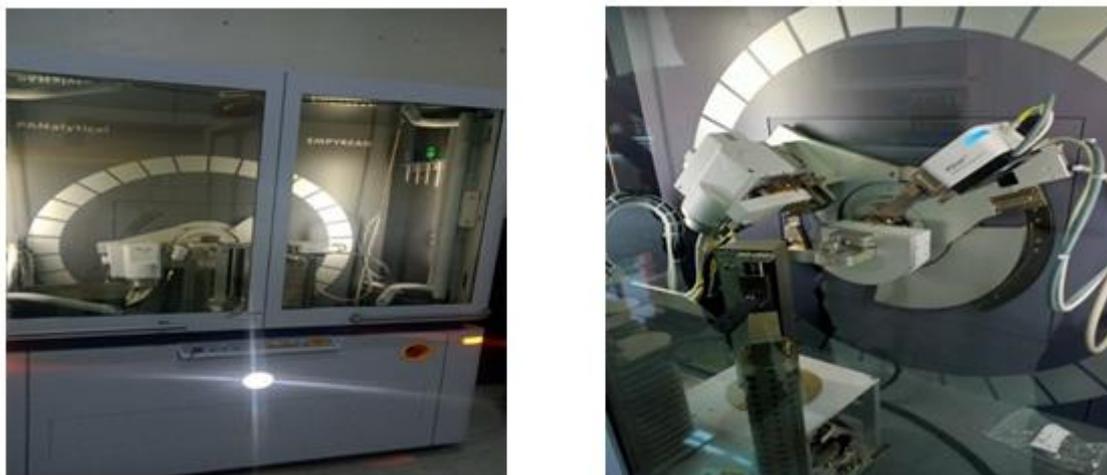
Cette technique est utilisée pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques et donc c'est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. L'appareil utilisé est un spectromètre Thermo scientifique de type IS50-FT-IR en mode ATR. Les spectres infrarouges ont été enregistrés en mode absorbance dans un domaine de fréquences allant de  $4000\text{cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  par simple réflexion interne à partir de l'échantillon directement déposé et pressé sur la surface d'un cristal hémisphérique de silicium [66].



Figure II.15 : Image d'un spectromètre Thermo scientifique.

### I.9.7- Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X l'une des méthodes les plus intéressantes pour étudier la structure cristalline, l'orientation des cristaux dans un échantillon et le taux de cristallinité ; et avoir une estimation sur la taille des particules ou des grains. Les analyses de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été effectuées sur un diffractomètre de type EMPYREAN. Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie  $K\alpha_1$  du cuivre (longueur d'onde du rayonnement incident  $\lambda=1,540598 \text{ \AA}$ ). L'intensité présente est enregistrée en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  compris entre  $5$  et  $60^\circ$  [67].



**Figure II.16 :** Appareil diffractomètre à rayons X type EMPYREAN PanaLytical.

### I.9.8- Taux de cristallinité

L'organisation structurale du polymère a une influence sur sa capacité à être dégradée. Il est admis que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en premier. Cela peut s'expliquer par le degré d'organisation élevé des chaînes de polymère dans les parties cristallines du matériau, qui limite leur accessibilité aux enzymes susceptibles de rompre les liaisons [5].

$$I_c (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

Ou :

$I_{002}$  =  $22^\circ$  intensité maximale du spectre (le matériau amorphe et cristallin).

$I_{am}$  =  $18^\circ$  intensité maximale de la partie amorphe.

### **I.9.9- Analyse thermogravimétrique (ATG)**

La thermogravimétrie (ATG) mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique. L'appareillage utilisé est la SETARAM TG-DTA 92-16, se décompose en plusieurs parties distinctes : un ordinateur, un contrôleur CS32 et un boîtier de commande, une unité de commutation de gaz et l'unité de mesure [68]. Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont réalisées à l'aide d'un équipement Perkin Elmer Pyris-1 TGA. Toutes les caractérisations sont menées sur des échantillons fibreux avec une vitesse de montée en température de 10°C/min jusqu'à 700°C et sous azote. Cette méthode permet de déterminer la température de dégradation des matériaux et donc la stabilité thermique des composites.

### **I.10- Tests de choc**

Le choc est l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse et à une énergie élevée produisant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de déterminer la fragilité d'un matériau, cette dernière étant d'avantage synonyme de faible allongement que de faible énergie de rupture. L'éprouvette, supportée comme une poutre en console verticale, est rompue par un seul choc de perceur, la ligne de choc étant située à distance fixe du serrage de l'éprouvette.



**Figure II.17** : Appareil de choc et Barreaux de teste

# ***CHAPITRE III***

## ***Résultats et discussion***

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de notre travail sur les fibres de Malva, les matériaux à base de PLA et PLA chargés à 20 % massique en fibres de Malva préparés par voie fondue. Dans un premier temps nous allons procéder à la caractérisation des fibres de Malva traitées et non traitées. Ensuite, on procèdera à la caractérisation du PLA et des biocomposites à base de PLA et fibres de Malva afin d'étudier l'effet de l'ajout des fibres de Malva traitées et non traitées sur les propriétés physicochimiques et mécaniques du PLA.

## I.11- Caractérisation des fibres de malva

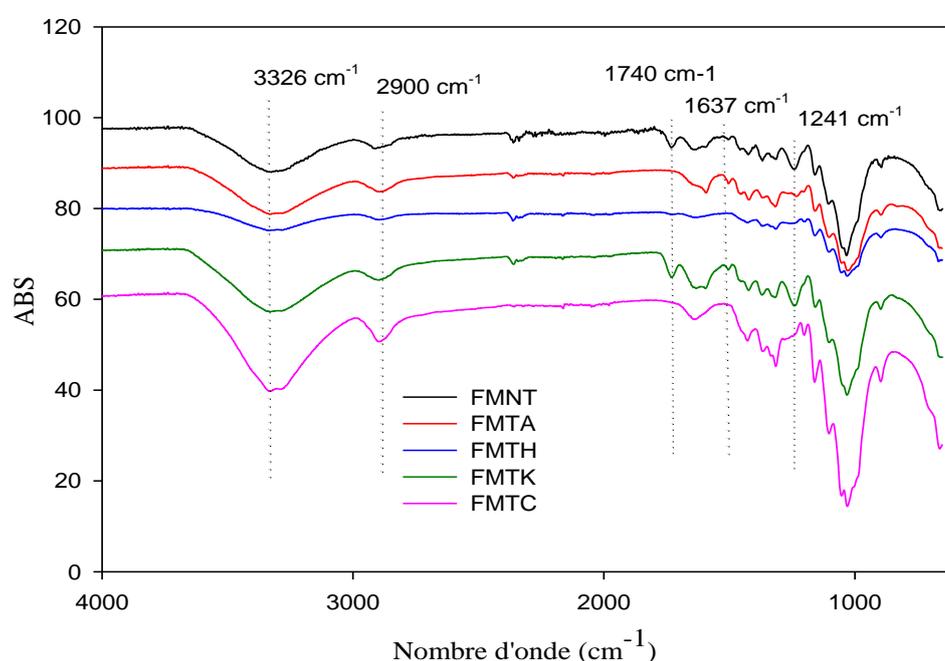
### I.11.1- Analyse par ATR-IR

La spectroscopie ATR-IR est une méthode d'analyse qui a été employée dans le présent travail afin d'examiner tout changement apparu dans la structure chimique des fibres de malva après les différents traitements chimiques utilisés. La figure III.1 présente les spectres ATR-IR des fibres de malva non traitées (FMNT) et traitées par le traitement l'alcalin (FMTA), peroxyde de sodium/acide nitrique (FMTH), permanganate de potassium (FMTK) et le traitement combiné alcalin/péroxyde de sodium (FMTC). D'après la figure III.1, les spectres IR-TF des fibres de Malva révèlent la présence de plusieurs bandes d'absorption, on cite notamment :

- ✓ Une large bande de forte intensité observée à  $3326\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux groupements hydroxyles (OH) de la cellulose, de l'hémicellulose et à l'eau absorbée sur les fibres.
- ✓ Également, une bande de large d'intensité moyenne centrée à  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-H contenus dans les composés organiques de la fibre.
- ✓ Un pic de faible intensité situé à  $1740\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O des fonctions esters hémicellulose et de la cire.
- ✓ Un pic de mince intensité trouvé les alentours de  $1637\text{ cm}^{-1}$  est liée à la vibration de flexion du groupe (H-O-H) de l'eau absorbée dans la fibre de cellulose.
- ✓ La bande identifiée autour de  $1241\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C-O contenus dans les groupes acétyles de la lignine et de l'hémicellulose [80,81].

Après la modification chimique de la surface des fibres de Malva, on remarque d'après les spectres IRTF la réduction de l'intensité de la bande localisé à  $3326\text{ cm}^{-1}$ , démontrant une diminution de la quantité de groupes hydroxyles à la surface des fibres, sauf avec les fibres traitées avec les traitements de permanganate de potassium et alcalin/péroxyde. Pour les fibres traitées à l'alcalin, peroxyde d'hydrogène /acide nitrique, on constate la diminution de l'intensité du pic situé à  $2849\text{ cm}^{-1}$

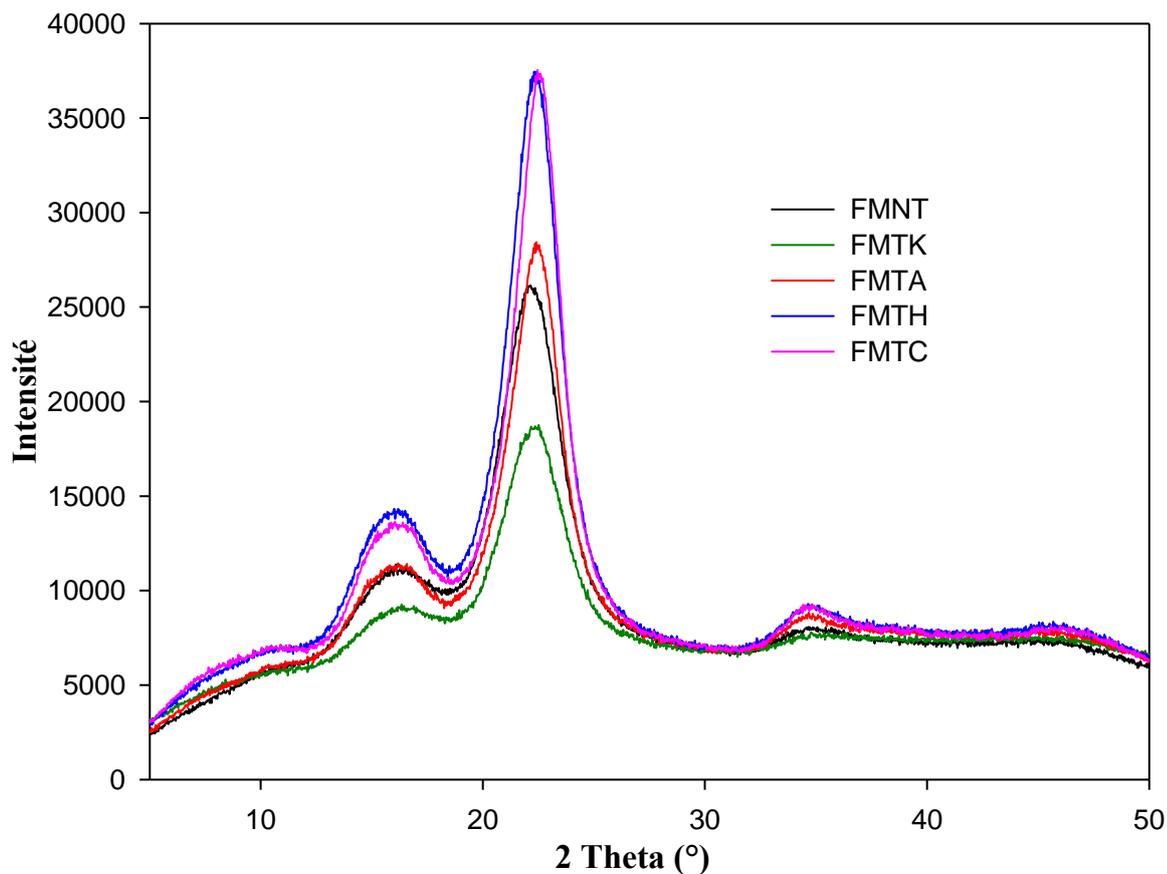
contrairement aux fibres traitées par permanganate de potassium et alcalin/péroxyde, ou le pic reste stable. En revanche, on constate la disparition des pics situés aux  $1726\text{ cm}^{-1}$  et  $1233\text{ cm}^{-1}$ , ce qui signifie l'élimination partielle de la lignine, l'hémicellulose et une partie des composants non cellulosique (cires, pectines) à part les fibres traitées par permanganate de potassium qui reste identique. Tous les changements observés dans les spectres IRTF indiquent clairement l'efficacité des traitements chimiques utilisés sur les fibres de malva en ce qui concerne le traitement alcalin, peroxyde de d'hydrogène /acide nitrique et alcalin/péroxyde de d'hydrogène. Cependant, il n'y a pas de changement notable dans la structure chimique des fibres traitées par permanganate de potassium. Ces résultats sont en accords avec ceux rapportés par Priscilla Ferreira et al [82].



**Figure III.1** : Spectres IRTF-ATR des fibres de malva traitées et non traitées.

### I.11.2- Analyse par DRX

Les diffractogrammes des rayons X (DRX) des fibres de malva non traitées (FMNT) et traitées par le traitement l'alcalin (FMTA), peroxyde de sodium/acide nitrique (FMTH), permanganate (FMTK) et le traitement combiné alcalin/péroxyde de sodium (FMTC), sont illustrés en figure III.2.

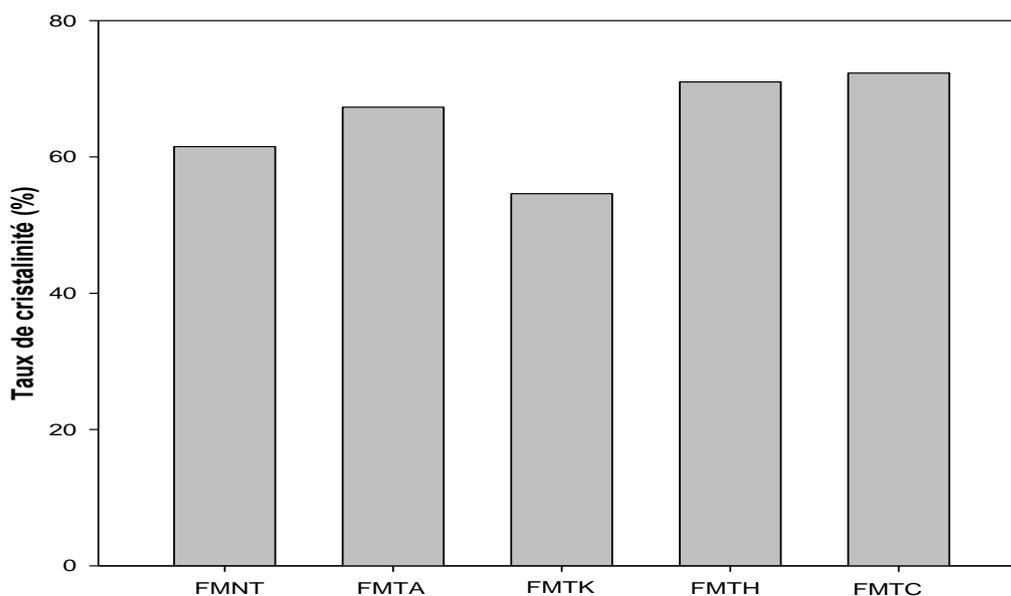


**Figure III.2:** Spectres de diffraction X des fibres de malva traitées et non traitées.

D'après la figure III.2, les fibres de malva non traitées présentent trois pics fondamentaux aux angles  $2\theta = 16,33^\circ$ ,  $22,62^\circ$  et  $34,90^\circ$  qui correspondent aux plans cristallographiques (110), (200) et (004), respectivement. Ces pics sont attribués à la cellulose I. On observe que les modifications chimiques de la surface des fibres ont affecté la forme cristalline des fibres de malva, ce qui est montré par l'augmentation de l'intensité des pics, surtout pour les fibres qui ont subi des traitements par NaOH,  $H_2O_2/HNO_3$  et NaOH/ $H_2O_2$ . Le taux de cristallinité des fibres de malva a augmenté après les traitements chimiques. L'indice de cristallinité des fibres de malva traitées et non traitées est rapporté dans la figure III.3.

Les fibres de malva présentent une augmentation du taux de cristallinité de 9.5 %, 15.5 % et 17.6 % pour les FMTA, FMTH et FMTC, respectivement par rapport à la fibre non traitée. Ce résultat indique l'élimination partielle des composants amorphes et non cellulosiques, tels que l'hémicellulose, la lignine et la pectine. Néanmoins, le taux de cristallinité des fibres traitées par permanganate de potassium (FMTK) a diminué. La diminution du taux de cristallinité peut être dégradation d'une partie

de la cellulose [83]. Au regard de ces résultats, les traitements chimiques utilisés (sauf pour le traitement  $\text{KMNO}_4$ ) ont contribué de manière significative à l'élimination des matériaux non cellulosiques, ce qui a permis d'obtenir une structure plus cristalline, en particulier avec le traitement combiné alcalin/peroxyde. Ces résultats sont en accord avec les données obtenues par spectroscopie IRTF.



**Figure III.3 :** Indice de cristallinité des fibres de malva traitées et non traitées.

### I.11.3- Analyse thermique par ATG

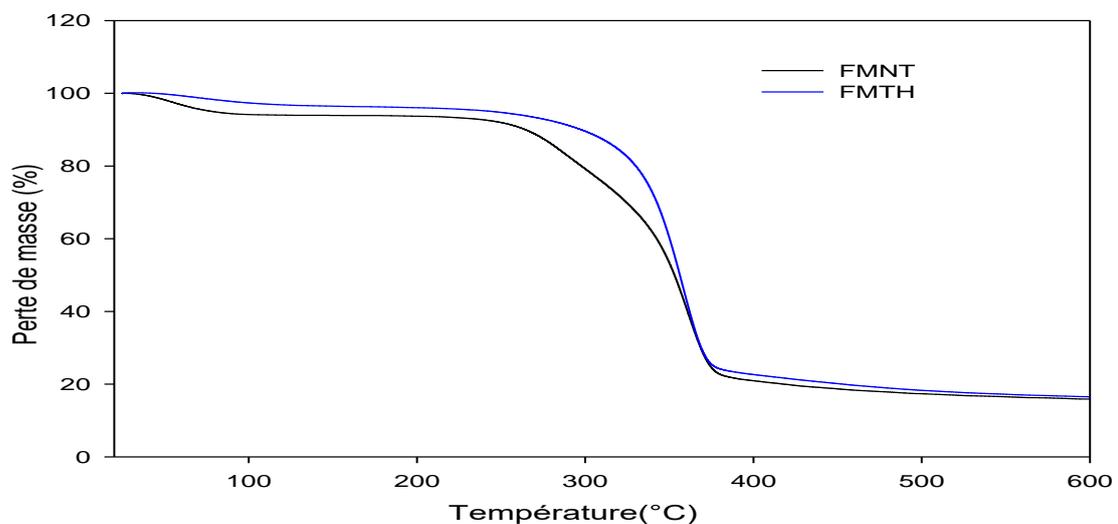
L'ATG est une technique qui consiste à mesurer la perte de masse d'un matériau donné lors du chauffage dans une atmosphère donnée. La stabilité thermique d'un matériau dépend de sa structure chimique et des forces intra et intermoléculaires existantes. Les Thermogrammes ATG des fibres FMNT et FMTH sont présentés dans la figure III.4. En raison de leur structure chimique, chacune des trois composantes (cellulose, hémicelluloses et lignine) réagit différemment au cours du processus de dégradation thermique. Après une première perte de masse à  $65^\circ\text{C}$  associée à l'évaporation de l'eau, les fibres de malva non traitées commencent à se dégrader à environ  $240^\circ\text{C}$  [84,85]. De plus, on observe que la dégradation thermique des fibres de malva est un processus en trois étapes :

- Le processus de dégradation à faible température ( $100\text{-}280^\circ\text{C}$ ), associé à la dégradation d'hémicellulose.

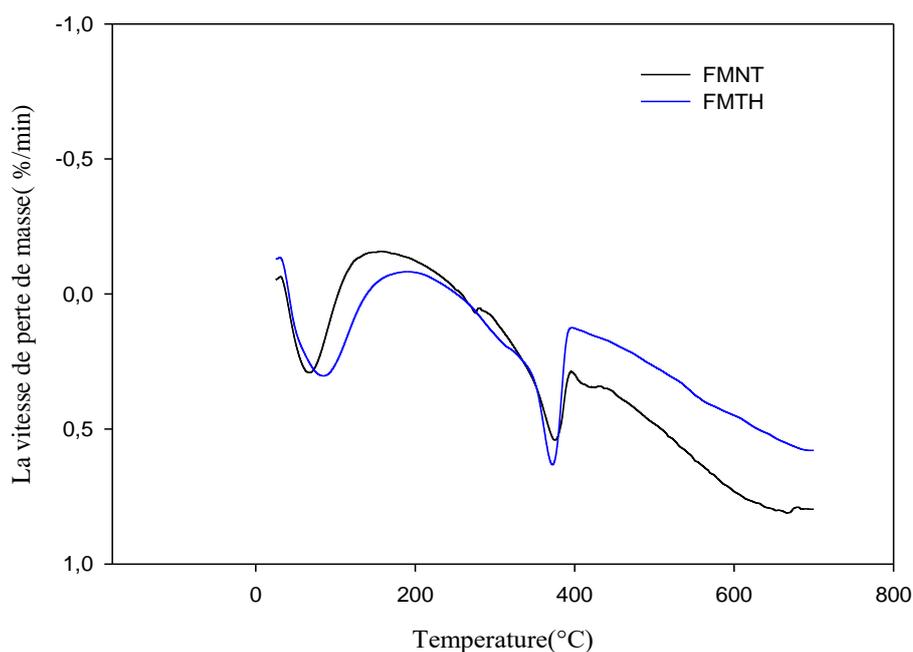
- Le processus de dégradation à haute température (280-400 °C), dû à la dégradation de la cellulose.
- La lignine se dégrade avec une cinétique plus lente que les autres constituants.

L'analyse thermogravimétrique montre que le traitement chimique des fibres de Malva par  $H_2O_2/HNO_3$  influence sur leur stabilité thermique. Les données thermogravimétriques des fibres indiquent que le traitement chimique des fibres augmente leur stabilité thermique, ce qui se traduit par l'augmentation de la température du début de dégradation et le déplacement des pertes de masse à des températures supérieures. Les fibres de malva traitées présentent une stabilité thermique plus élevée comparée aux fibres de malva non traitées, ce comportement peut être expliqué en raison de leur composition chimique riche en cellulose qui a été confirmée par la diffraction des rayons X.

Il y a lieu de signaler que l'étude de la stabilité thermique des fibres lignocellulosiques est d'une importance primordiale, principalement dans le cas de leur utilisation en tant que renfort pour les matériaux composites. En effet, la température de dégradation des fibres détermine le choix de la matrice et par conséquent la température de mise en œuvre du composite.



**Figure III.4 :** Thermogrammes ATG des fibres de malva non traitées et traitées par  $H_2O_2/HNO_3$



**Figure III.5 :** Thermogrammes DTG des fibres de malva non traitées et traitées par  $H_2O_2/HNO_3$

#### I.11.4- Densité des fibres de malva

La densité des fibres de malva a été déterminée par la méthode psychométrique, dont les résultats sont regroupés dans le **tableau III.1**.

**Table I-9 :** Résultats de détermination de la densité des fibres de malva

Échantillons	Densité
FMNT	1.1
FMTA	1.4
FMTH	1.2
FMTK	1.6
FMTC	1.5

En comparant les résultats du tableau III.1 avec ceux d'autres fibres végétales, on peut dire que la densité des fibres de malva est proche de celle des autres fibres utilisées dans le domaine des matériaux

composites [85]. Par ailleurs, les fibres de malva se caractérisent par une faible densité par rapport à certaines fibres connues, à savoir les fibres de lin, sisal et ramie.

Concernant les fibres traitées, on constate une augmentation de la densité des fibres, ce résultat est attribué à l'élimination partielle des composés fibreux les moins denses (hémicelluloses, pectines) et l'augmentation des composés plus denses (cellulose). Ces résultats sont en accord avec les données obtenues par spectroscopie IRTF et DRX.

### I.11.5- Taux d'humidité

La figure III.6 présente la variation du taux d'humidité des fibres de malva traitées et non traitées.

Les résultats obtenus montrent que les fibres non traitées présentent une forte affinité pour l'eau. Après les traitements, on remarque qu'il y a une diminution du taux d'absorption d'humidité. Ce comportement est dû à la diminution des groupements hydroxyyles après la modification chimique des fibres de malva qui se traduit par des faibles taux d'humidité, indiquant une diminution du caractère hydrophile des fibres.

Ces résultats sont en accord avec ceux observés par Joung-Man Park et al. [86], qui ont étudié l'effet d'un traitement au NaOH et au silane sur la variation de la teneur en humidité des fibres de jute, et qui ont montré une diminution avec les traitements (alcalin et silane). Le traitement alcalin élimine les composants amorphes, tels que les hémicelluloses, les cires et la lignine [86].

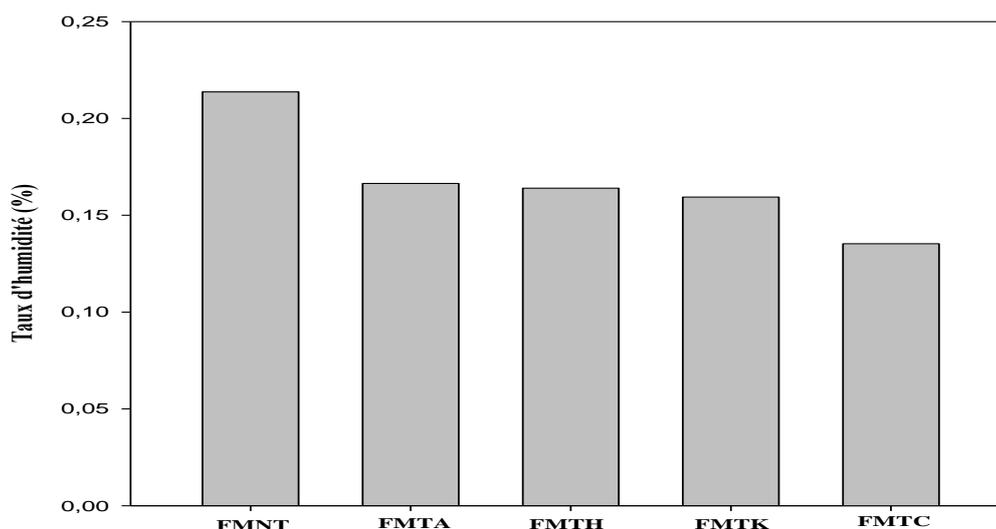
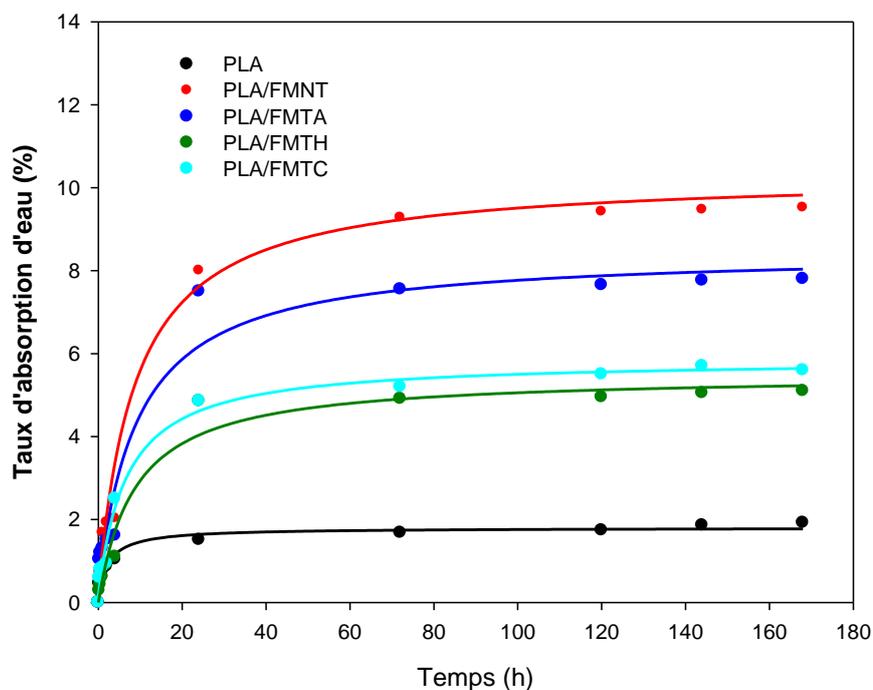


Figure III.6 : Taux d'absorption d'humidité des fibres de malva traitées et non traitées.

## I.12- Caractérisation des biocomposites PLA/fibres de malva

### I.12.1- Absorption d'eau

Les cinétiques d'absorption d'eau de PLA et des biocomposites PLA/fibres de malva non traitées et traitées sont présentées dans la Figure III.7.



**Figure III.7 :** l'absorption de l'eau de PLA et biocomposites

D'après la figure III.7, on remarque que le PLA présente un taux d'absorption d'eau plus faible, ce qui explique son caractère hydrophobe. On constate aussi que tous les biocomposites élaborés PLA/FMTH, PLA/FMTA, PLA/FMNT, PLA/FMTK et PLA/FMTC présentent le même profil d'absorption. La vitesse d'absorption d'eau au départ est rapide, puis elle diminue proportionnellement que le temps augmente jusqu'à la saturation après 120 heures d'immersion dans l'eau à 25°C où le taux d'absorption d'eau devient constant. Le caractère hydrophilyque de la fibre de malva est responsable de l'augmentation du taux d'absorption des biocomposites comparativement à celui du polymère vierge.

Par ailleurs, on remarque que les biocomposites à base de PLA/fibres traitées présentent un faible taux d'absorption d'eau par rapport au biocomposites PLA/fibres non traitées. Ce résultat indique que les traitements chimiques utilisés dans cette étude agissent positivement sur l'hydrophilie du matériau. Ce qui est dû à l'élimination des constituants non celluloseux et la diminution des groupements

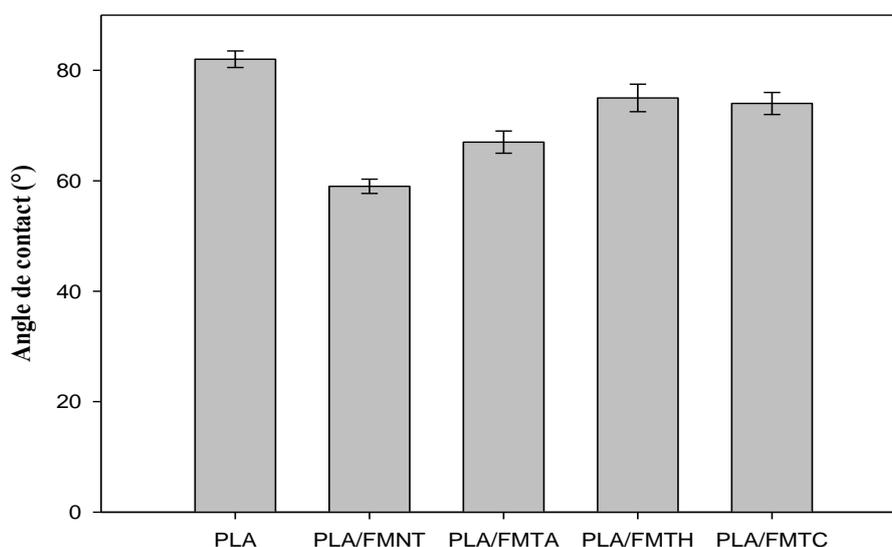
hydroxyles. Comme on peut le voir dans la Figure III.8, les biocomposites PLA/FMTC et PLA/FMTH présentent le plus faible taux d'absorption par rapport aux autres biocomposites.

### I.12.2- Angle de contact

Les résultats de l'angle de contact de l'eau du PLA et des biocomposites PLA/FMNT, PLA/FMTA, PLA/FMTH et PLA/FMTC, sont présentées dans la **figure (III.8)**

D'après la figure III.8, on peut remarquer que l'incorporation des fibres dans la matrice PLA, induit une diminution des valeurs de l'angle de contact de l'eau par rapport à la matrice vierge. Le PLA possède un caractère hydrophobe. Cependant, l'ajout des fibres non traitées a diminué son hydrophobie. Ce qui est dû au caractère hydrophile des fibres de malva.

Les fibres de malva traitées induit une augmentation de l'angle de contact par rapport aux fibres non traitées en raison de l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice, et la diminution du caractère hydrophile de la charge générée par le traitement chimique des fibres. Ces résultats sont en bon accord avec les données du test d'absorption d'eau.

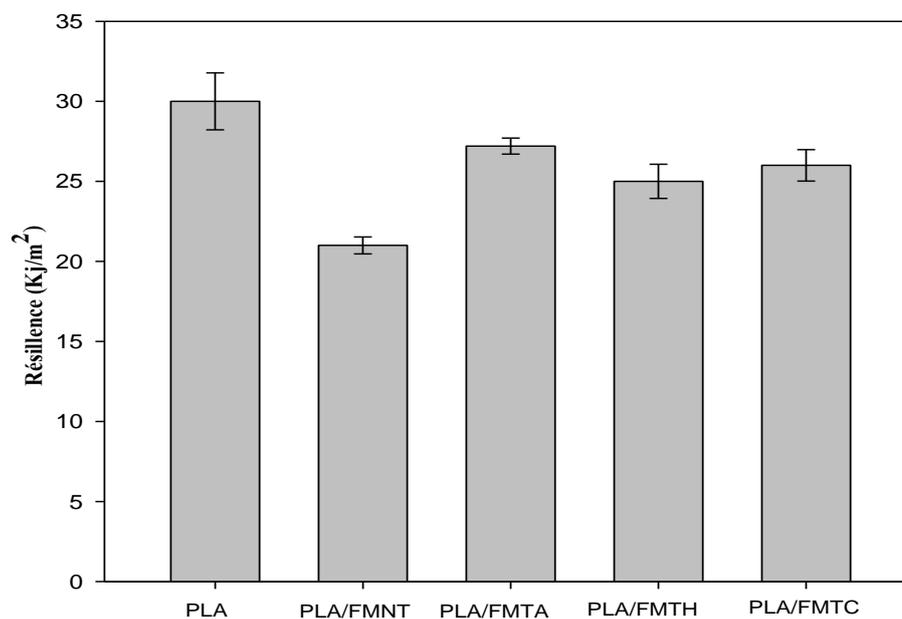


**Figure III. 8 :** Résultats de l'angle de contact de l'eau du PLA et des biocomposites PLA fibres de malva traitées et non traitées.

### I.12.3- Résistance aux chocs

Les résultats de résistance au choc sont présentés dans la figure III.9 sont obtenus en faisant la moyenne des mesures sur 4 essais pour chaque formulation. La résistance aux chocs dépend de divers facteurs comme de l'adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice, la ténacité de la matrice et de la fibre, défauts aux interfaces fibre-matrice, morphologie cristalline, etc. [86]

Le PLA vierge est beaucoup plus tenace que les biocomposites PLA/FMNT, PLA/FMTA, PLA/FMTH et PLA/FMTC. En présence de fibres de malva traitées ou non, le PLA perd de sa ductilité et le matériau devient fragile. Cette baisse de la résistance aux chocs dans les biocomposites PLA/FMNT, PLA/FMTA, PLA/FMTH et PLA/FMTC était prévisible en raison de l'augmentation de rigidité du système, qui facilitent la formation et la propagation des fissures. On constate aussi que la modification de la surface de fibres de malva a amélioré la résilience du matériau biocomposites. Il faut noter que la résistance au choc est très influencée par l'interface matrice-fibre. En outre, l'interface entre la fibre de malva traités PLA/FMTA, PLA/FMTH et PLA/FMTC absorbe une énergie au choc importante par rapport à l'interface fibre de malva non traités [89].



**Figure III.9 :** Variation de la résistance au choc du PLA, et des biocomposites.

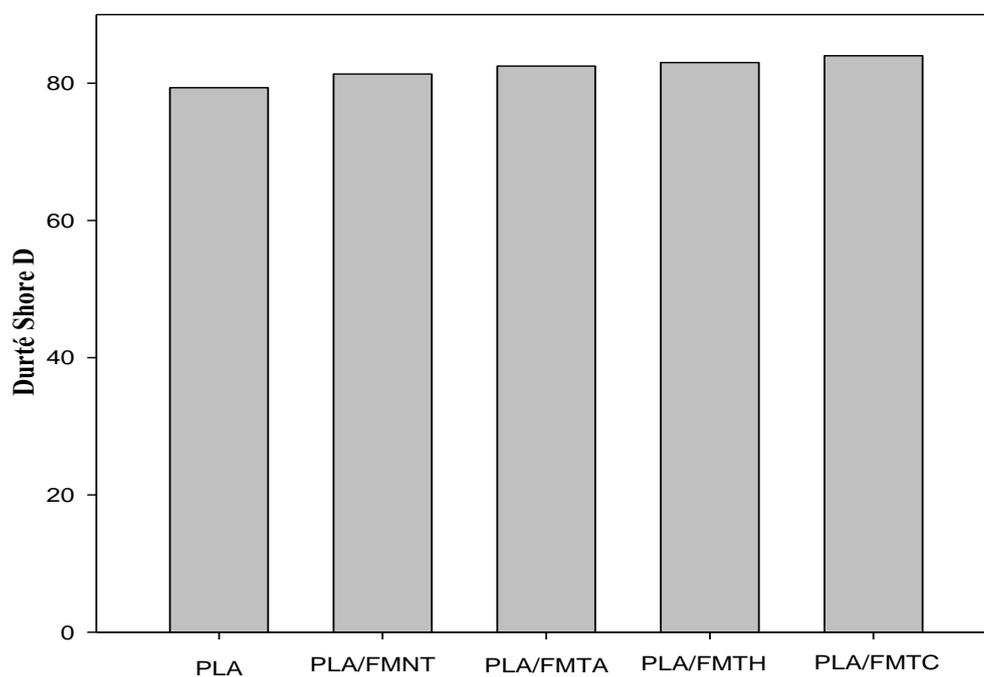
### I.12.4- Tests de dureté Shore D

La Figure III.10 présente la variation de la dureté Shore D de PLA et des biocomposites PLA /fibres de malva traitées et non traitées. D'après la figure III.10, les résultats montrent une légère

augmentations de la dureté avec l'incorporation des fibres de malva non traitées. Cette augmentation est plus importante en présence des fibres de malva traitées.

Cette augmentation de la dureté peut être due à la présence d'une phase rigide dans ces fibres (en raison de leur composition chimique riche en cellulose) qui confère une grande rigidité à la matrice PLA et pourrait être liée aussi à une meilleure dispersion des faisceaux de fibres dans le PLA.

Les traitements chimiques des fibres de malva entraînent une augmentation de la dureté par rapport aux fibres non traitées, cette augmentation est due à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice PLA, par conséquent une excellente adhésion fibre-matrice.



**Figure III.10 :** Variation de la dureté Shore D de PLA et des biocomposites PLA/fibres de malva traitées et non traitées.

## CONCLUSION

Cette étude constitue une contribution à la recherche de nouveaux matériaux à renfort naturel végétal et vise à valoriser les fibres végétales locales, à travers l'extraction de fibres de malva et leur emploi comme renforts dans une matrice PLA. Dans le but d'améliorer la qualité de l'adhésion à l'interface PLA/fibres malva, nous avons utilisés plusieurs traitements chimiques : traitement par NaOH, peroxyde d'hydrogène/acide nitrique (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>), permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>) et NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Des biocomposites PLA/fibres de malva traitées et non traitées ont été préparés par voie « fondu » à 20 % en masse de fibres. Les résultats des différentes analyses effectuées dans cette étude ont révélé que :

- ✓ Les spectres IRTF ont dévoilé des changements dans la structure des fibres de malva traitées par rapport aux fibres non traitées, où on a remarqué l'élimination partielle des composants non cellulosique, tels que : l'hémicellulose et la lignine.
- ✓ La méthode de caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) a montré une augmentation de la cristallinité des fibres de malva après traitements. En effet, ce résultat est attribué l'élimination partielles des composés amorphes recouvrant les fibres.
- ✓ La stabilité thermique a été évaluée par ATG et les résultats obtenus révèlent que la stabilité thermique des fibres de malva traitées est meilleure que celle des fibres non traitées.
- ✓ Le taux d'absorption d'humidité des fibres de malva traitées chimiquement était inférieur par rapport aux des fibres non traitées.
- ✓ La nature hydrophylque de la fibre de malva est responsable de l'augmentation du taux d'absorption d'eau des biocomposites. Par contre, les traitements chimiques des fibres de malva agit positivement sur l'hydrophilie du matériau biocomposites.
- ✓ Les propriétés mécaniques des matériaux composites dépendent de divers facteurs comme de l'adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice, la ténacité de la matrice et de la fibre, défauts aux interfaces fibre-matrice, morphologie cristalline, etc. Les résultats des essais au choc, ont montré que le PLA est tenace. En présence de fibres de malva le PLA perd de sa ductilité. Cependant, l'effet de traitement des fibres de malva a donné lieu aux meilleures adhésions entre le PLA et la charge ce qui traduit par l'amélioration des propriétés mécaniques.

## **Perspectives**

Plusieurs autres aspects méritent d'être approfondis :

- Il apparaît indispensable de compléter l'étude avec d'autres techniques de caractérisation.
- Elaborer des matériaux avec différents taux de charges en fibres.
- Il en sera indispensable de mener une étude de la biodégradation de ces matériaux.

## Références bibliographiques

- [1] : F. YAHI, « Caractérisation physique d'une fibre végétale (le DISS) » Université Mohamed Boudiaf - M'sila, 2016.
- [2] : BENGORIR.L, « Caractérisation des fibres végétales locales » UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA,2021.
- [3] : K. ROUAM, Elaboration, caractérisation mécanique et hygrothermique d'un stratifié renforcé par des fibres naturelles, Université M'Hamed Bougara – Boumerdes, 2014.
- [4] : D. hammiche, Généralités sur les matériaux composites, université A. Mira- Bejaia, 2023
- [5] : A. Boudenne, « étude expérimentale et théorique des propriétés thermo-physiques de matériau composite à matrice polymère », université parisiix, 2003.
- [6] : Mostar Abdessamed, « Influence des ajouts de fins minérales sur les performances mécaniques des bétons renforcé de fibre végétales de de palmier dattier », mémoire de Magister, option génies civil, Université de Kasdi Merbah-Ouargla, novembre 2006.
- [7] : Seyni, Abdoulaye. « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage. PhD», Institute National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [8]: Khedari J, Watsanasathaporn P, Hirunlabh J. « Development of fibre-based soilcementblock with low thermal conductivity». *CemConcr Compos*; 27(1):111–116, 2005.
- [9]: Millogo Y, Morel J-C, Aubert JE, Ghavami K. Experimental analysis of pressed adobeblocks reinforced with Hibiscus cannabinus fibers. *Constr Build Mater* ; 52 :71–78, 2014.
- [10] : L. Berreur, B.D. Maillard, et Nösperger.s, « l'industrie française des matériaux composites », ministère de l'économie des finances et de l'industrie, p1-47,2002.
- [11]: M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacemb, A. Dufresne, «Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading », Article,2007
- [12] : Jan-Anders E. Månson, « Matériaux composites à matrice organique : constituants, procédés, propriétés », Pierre-Étienne Bourban, Leif Carlsson,2004.
- [13] : <http://votrekinesi.com.pagesperso-orange.fr/PTG.htm>.

- [14] : <https://www.batiactu.com/edito/un-systeme-constructif-a-base-composite-fait-valoir-50501.php>.
- [15] : <https://www.smurfitkappa.com/fr/products-and-services/packaging>.
- [16] : [https://www.google.com/search?q=mat%C3%A9riaux+composites+dans+automobile+&tbm=isch&ved=2ahUKEwjdmMHJurj\\_AhX2i\\_0HHRpjCKkQ2-cCegQIABAA&oq=mat%C3%A9riaux+composites+dans+automobile+&gs\\_lcp=CgNpbWcQAzoHCAAQigUQQzoFCAAQgAQ6BggAEAgQHjoHCAAQGBCABFCrA1iwYmCIaWgBcAB4AYABlQaIAeUmkgEOMC4xMS4zLjEuMS4xLjKYAQCgAQQgAQtd3Mtd2l6LWltZ8ABAQ&scient=img&ei=gkuEZN3PH\\_aX9u8PmsahyAo&bih=625&biw=1349&hl=fr#imgrc=bvm-16C62LupLM](https://www.google.com/search?q=mat%C3%A9riaux+composites+dans+automobile+&tbm=isch&ved=2ahUKEwjdmMHJurj_AhX2i_0HHRpjCKkQ2-cCegQIABAA&oq=mat%C3%A9riaux+composites+dans+automobile+&gs_lcp=CgNpbWcQAzoHCAAQigUQQzoFCAAQgAQ6BggAEAgQHjoHCAAQGBCABFCrA1iwYmCIaWgBcAB4AYABlQaIAeUmkgEOMC4xMS4zLjEuMS4xLjKYAQCgAQQgAQtd3Mtd2l6LWltZ8ABAQ&scient=img&ei=gkuEZN3PH_aX9u8PmsahyAo&bih=625&biw=1349&hl=fr#imgrc=bvm-16C62LupLM) .
- [17] : <https://www.mediachimie.org/sites/default/files/Espace-p75.pdf> .
- [18] : ROYER, R., MERSON, E « Influence des propriétés des matériaux composites sur leur perçage ». In CFM 2013 - 21ème Congrès Français de Mécanique Congrès français de mécanique., ed. A. F. de Mécanique (Bordeaux, France : AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc – 9240 Courbevoie), (2013).
- [19]: K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, et T. M. Le, « A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance », Compos. Part Appl. Sci. Manuf., vol. 83, p. 98-112, avr. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- [20]: P. Thori, P. Sharma, M. Bhargava, «An approach of composite materials in industrial machinery: advantages, disadvantage and application», International Journal of Research in Engineering and Technology, Volume: 02 Issue: 12, 2013.
- [21] : Kechaou, « Corrélation entre propriétés diélectriques et mécaniques de composites à matrice époxyde renforcée par des fibres de verres E », (2003).
- [22] : Jules.E.J. J, « couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis diélectrique », école nationale supérieure d'arts et métiers, 2001.
- [23] : Hans-Henning Kausch, Nicole Heymans, Christopher John Plummer, Pierre Decroly, « Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques », Traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Université ROMANDES, 2001.

- [23] Monteiro SN, Margem FM, Margem JI, Martins LBDS, Oliveira CG, Oliveira MP. Dynamic-mechanical behavior of malva fiber reinforced polyester matrix composites. Mater Sci Forum 2014 ;775e776 :278e83.
- [24] : Franck Michaud, « RHÉOLOGIE DE PANNEAUX COMPOSITES BOIS/THERMOPLASTIQUES SOUS CHARGEMENT THERMOMÉCANIQUE : Aptitude au postformage ».2003.
- [25] : Louis Berreur, Bertrand de Maillard, Stanislas Nösperger.s, « L'industrie française des matériaux composites », rapport final Rév 2 du 13 mai 2002.
- [26] : Bl. Jean-Marie, Matériaux composites comportement mécanique et analyse des structures, 4eme édition, p1-63, Lavoisier, 2005.
- [27] : Saber Benferdi, « Caractérisation du comportement micromécanique d'un matériau composite par différentes approches mathématiques », mémoire de Magister, Université MENTOURI Constantine, 2010.
- [28] : F. JBILOU, P. DEGRAEVE, I. SEBTI « Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables » université Claude Bernard Lyon.
- [29] : H. Leïla, étude de la morphologie et des propriétés de biocomposites Poly (3- hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) /Farine de grignons d'olive thèse, 2016.
- [30] : K. Borchani. « Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'alfa ». Thèse de doctorat. École nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie), 2016.
- [31] : « Elaboration et caractérisation de nano composite à matrice polymère : Approche expérimentale », thèse de doctorat.
- [32] : L. SAMBHA'A, « contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA. Effet de la dégradation hydrothermale », thèse de doctorat, 2011.
- [33] : Amoura Sid Ali, Manser Abdelghani étude de deux polymères biodégradables (PLA, PCL), mémoire de master, Université A. MIRA – BEJAIA,2014.
- [34] : Amoura Sid Ali, Manser Abdelghani étude de deux polymères biodégradables une structure semi cristalline.

[35]: Gupta, B., Revagade, N., & Hilborn, J. (2007). Poly (lactic acid) fiber: An overview. *Progress in polymer science*, 32(4), 455-482.

[36] : [https://www.researchgate.net/figure/PLA-applications-in-end-use-industries-and-its-global-market-consumption\\_fig6\\_352022343](https://www.researchgate.net/figure/PLA-applications-in-end-use-industries-and-its-global-market-consumption_fig6_352022343).

[37] : Stéphane HUGUET, « Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère », Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.

[38] : Biljana M. Pejic, Mirjana M. Kostic, « Les effets de l'élimination des hémicelluloses et de la lignine sur le comportement d'absorption d'eau des fibres de chanvre », Article Tome 99, Numéro 15, Octobre 2008, Pages 7152-7159.

[39] : DO THI Vi Vi, « Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non », Thèse de Doctorat d'Etat, École Doctorale Science et Ingénierie des Systèmes de l'Environnement et des Organisations (SISEO), Grenoble (France), (2011), 189 p.

[40] : David SEDAN, « Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite », Thèse de doctorat, l'Université de Limoges, 2007.

[41] : C. Baley, « Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites », *Techniques de l'ingénieur, génie des procédés*, Vol. AM5, pp. 130, 2004.

[42] : A. Mahfoudh, « Étude de la production et de la caractérisation de composites bioplastiques », Mémoire de Maître ès sciences, Département de Génie Chimique, Université Laval, Québec, 2013, 101p.

[43]: J. Chi-Ming Fung, Thesis: A New Composite Material Consisting of Flax Fibers, Recycled Tire Rubber and Thermoplastic The, University of Saskatchewan Canada, (2009).

[44] : <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/lignin> .

[45]: [https://mycours.aalto.fi/pluginfile.php/1337943/mod\\_folder/content/0/Lecture5-Hemicellulose.pdf?focedownload=1](https://mycours.aalto.fi/pluginfile.php/1337943/mod_folder/content/0/Lecture5-Hemicellulose.pdf?focedownload=1) .

[46] : Evans JD, Akin DE, et Al. (2002). Flax-retting by polygalacturonase-containing enzyme mixtures and effects on fiber properties. *J Biotech*, 97: 223-231.

- [47]: Foulk JA, Akin DE, et Al. (2008). Influence of pectinolytic enzymes on retting effectiveness and resultant fiber properties. *Bioresources*, 3 : 155-169.
- [48] : BERZIN, F. *Composites Polymères et Fibres Lignocellulosiques*, Lavoisier. ; France.
- [49]: Ribeiro A, Pochart P, et al. (2015). Microbial diversity observed during hemp retting. *Appl microbial Biotech*, 99 : 4471-4484.
- [50] M.E.H. Bourahli, *Caractérisation d'un composite verre époxy*, (2018).
- [51] O. Faruk, A.K. Bledzki, H.-P. Fink, M. Sain, «Biocomposites reinforced with natural fibers »,2000–2010, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 1552–1596.
- [52] : A. SBIAI, « Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de Palmier Dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres », Thèse de Doctorat d'Etat, Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Lyon (France), (2012), 236 p.
- [53] : « LAADILA MOHAMED AMINE, « DÉVELOPPEMENT DES BIO-COMPOSITES À PARTIR DES FIBRES CELLULOSIQUES ET DE L'ACIDE POLY-LACTIQUE (PLA) RECYCLÉ », option sciences de l'eau, université du QUÉBEC, 2016.
- [54]: «Influence of MicroPCMs on thermal and dynamic mechanical properties of a biodegradable P3HB4HB composite», Dazhu Chen, Yan Chen, Xing Ouyang, Jiandong Zuo, Xing Ye, *Composites: Part B* 56 (2014) 245–248.
- [55]: «Review of the history, properties and application of plant fibres, Mwaikambo», L. Y., *African Journal of Science and Technology (AJST)*, Science and Engineering Series Vol. 7, No. 2, pp. 120 – 133.
- [56]: « Calculation of elastic properties of natural fibers», Jochen Gassan, Andris Chate, Andrzej K. Bledzki, *Journal of Materials Sciences* 36 (2001) 3715 – 3720.
- [57]: George J, Bhagawan S, Thomas S; « Fiber stress analysis in short fiber reinforced composites by means of laser Raman spectroscopy»; *Compos. Interface*, 5 : 201- 223(1998).
- [58] : Bourban, Pierre-Etienne ; Carlsson Leif A. ; Mercier Jean-Pierre ; Manson Jan-Anders E « matériaux composites à matrice organique : constituant, procédés, propriétés » Lausanne : presses polytechniques et universitaires romandes ; c 2004.
- [59]: Gardner J *Living with Herbs: A Treasury of Useful Plants for the Home and Garden* (2nd ed). United States of America: The Countryman Press. (2014) 189p.

- [60]: Ait Youssef M. (2006). *Plantes médicinales de Kabylie*. Edition : Ibis Press. Paris. P 199- 200.
- [61] K. Oksman, M. Skrifvars, et J.-F. Selin, « Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no 9, p. 1317–1324, 2003.
- [62] : Navdeep Kumar, Dipayan Das, “Biocomposites fibreux d'ortie (*Girardinia diversifolia*) et fibres de poly (acide lactique) pour l'application de tableau de bord automobile” 2017, Pages 54-63
- [63] : Amoura Sid Ali, Manser Abdelghani étude de deux polymères biodégradables une structure semi Cristalline.
- [64]: Hartmann, M. H. (1998). High molecular weight polylactic acid polymers. In *Biopolymers from Renewable resources* (pp. 367-411). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [65] : Fiche technique du PLA 7001D établie selon le fournisseur de Nature Works.
- [66] : Cour PDF : Techniques spectrométriques Spectrométrie d'adsorption infrarouge.
- [67]: Issaadi, K. I. (2015). Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nano biopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nano charge (Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud ; Université Abderrahmane Mira-Bejaïa (Bejaïa, Algérie).
- [68] : Saaoui, D., &Habi, A. (2021). Impact des nano charges plaquettaires sur la compatibilité et les propriétés structurales, rhéologiques, thermiques, et mécaniques des mélanges immiscibles PET/PCL (Doctoral dissertation, université Abderrahmane Mira-Bejaia).
- [69]: Ražić S. E., Čunko R., Bautista L., and Bukošek V., —Plasma effect on the chemical structure of cellulose fabric for modification of some functional properties, *Procedia Engineering*, 200, 333–340, 2017.
- [70]: Sever K., Erden S., Gülec H. A, Seki, and Sarikanat M., —Oxygen plasma treatments of jute fibers in improving the mechanical properties of jute/HDPE composites*Materials Chemistry and Physics*, 129, 1–2, 275–280, 2011.
- [71]: Ragoubi M., Bienaimé D., Molina S., George B., and Merlin A., —Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof, *Industrial Crops and Products*, 31, 344–349, 2010.
- [72] : Zhang J. Xue C. H., S. T. Jia, and. Tian L. Q, —Super hydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization, *Thin Solid Films*, 517, 16, 4593–4598, 2009.

- [73]: Doan Thi-Thu-Loan, Jute fibre/epoxy composites: Surface properties and interfacial adhesion, *Composites Science and Technology* ,72,10,1160–1166,2012.
- [74] Bledzki AK, Mamun AA, Lucka-Gabor M, Gutowski VS. The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *Express Polym Lett* 2008;2(6):413–22.
- [75] Rowell RM, Young RA, Rowell J. Paper and composites from agro-based resources. Taylor & Francis Ltd., CRC Press; 1996, ISBN 9781566702355.
- [76] Paul SA, Joseph K, Mathew G, Pothen LA, Thomas S. Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fibre and short banana fibre. *Compos: Part A – Appl Sci Manuf* 2010;41(10): 1380–7.
- [77] Li X, Panigrahi S, Tabil LG, Crerar WJ. Flax fibre reinforced composites and the effect of chemical treatments on their properties. In: Proc CSAE/ASAE annual intersectional meeting, Winnipeg, 24–25 September, Canada; 2004.
- [78] Joseph K, Thomas S, Pavithran C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer* 1996;37(23):5139–49.
- [79]: Agrawal, Richa, et al. "Effect of treatment on the thermal conductivity and thermal diffusivity of oil- palm- fiber- reinforced phenol formaldehyde composites." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 38.7 (2000): 916-921.
- [80] Y. Wang, B. Tong, S. Hou, M. Li et C. Shen, « Transcrystallization behavior at the poly (lactic acid)/sisal fibre biocomposites interface ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2011), Vol. 42, pp. 66–74.
- [81] Alaswad SO, Lakshmi KB, Sudha PN, Gomathi T, Arunachalam P. Toxic heavy metal cadmium removal using chitosan and polypropylene based fiber composite. *International Journal of Biological Macromolecules*. déc 2020; 164:1809-24.
- [82]: Priscila Ferreira de Oliveira, Maria de Fatima Vieira Marques, « CHEMICAL TREATMENT OF NATURAL MALVA FIBERS AND PREPARATION OF GREEN COMPOSITES WITH POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) », 2015.
- [83]: Kaushik Sankar, Ana Carolina Constâncio Trindade, Waltraud M. Kriven, «The influence of alkaline treatment on the mechanical performance of geopolymer composites reinforced with Brazilian malva and curaua fibers»,2022.
- [84]: Le Troedec M., Sedan D., Peyratout C., Bonnet J. P., Smith A., Guinebretiere R., Gloaguen V., Krausz P. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. *Composites: Part A*, vol. 39, 2008, 514-522.
- [85]: Monteiro SN, Margem FM, Margem JI, Martins LBDS, Oliveira CG, Oliveira MP. Dynamic-mechanical behavior of malva fiber reinforced polyester matrix composites. *Mater Sci Forum* 2014 ;775e776 :278e83.
- [86]: R. NARENDAR et K.P. DASAN, « Chemical treatments of coir pith: morphology, chemical composition, thermal and water retention behavior », *Composites Part B: Engineering*, (2014), vol. 56, pp 770-779.

[87]: M.M. Kabir, H. Wang, K.T. Lau, F. Cardona, «Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview », 2012.

[88]: T.E.S. Lima, L.U.D. Tambara Júnior, L.F.C. Nascimento, L.C.C. Demosthenes, S.N. Monteiro, A.R.G. Azevedo, « Evaluation of the feasibility application of Malva fibers in cement-based composites », 2022.

[89]: Jean Igor Margem, Frederico Mulylaert Margem, Marina Rangel Margem, Yinius Alves Gomes, Sergio N. Monteiro, «IZOD IMPACT TESTS IN POLYESTER MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH MALVA FIBERS», 2015.

## **Résumé**

### **En français**

Cette étude est réalisée au niveau du laboratoire des matériaux polymères avancés. Le travail vise à valoriser des fibres de malva (une bio-ressource très disponible en Algérie et présente des caractéristiques physico-mécaniques intéressantes) et leur emploi comme renforts dans une matrice PLA. Des biocomposites à base de PLA et fibres de malva ont été élaborés par voie fondue en utilisant un mélangeur interne de type Brabender. Des traitements chimiques visant à améliorer l'adhésion du renfort au polymère ont été réalisés. L'efficacité des différents traitements a été évaluée par plusieurs techniques de caractérisation. L'incorporation des fibres de malva permet de dans l'ensemble d'accroître la rigidité des biocomposites élaborés. La cristallinité des biocomposites a augmenté de façon significative avec l'ajout de 20 % en masse des fibres de malva par rapport à la matrice PLA et cette augmentation est plus prononcée après le traitement des fibres. Les propriétés des matériaux biocomposites dépendent de plusieurs facteurs, l'ensemble des résultats de cette étude démontrent qu'il est possible d'améliorer les propriétés des biocomposites PLA/fibres de malva grâce au traitement des fibres.

**Mots clés :** Fibres de Malva, PLA, biocomposites, Propriétés.

### **En anglais**

This study is being carried out at the Advanced Polymer Materials Laboratory. The aim of the work is to valorize malva fibers (a bio-resource widely available in Algeria and presenting interesting physico-mechanical characteristics) and their use as reinforcements in a PLA matrix. Biocomposites based on PLA and malva fibers were melt-processed using a Brabender-type internal mixer. Chemical treatments were carried out to improve the adhesion of the reinforcement to the polymer. The effectiveness of the various treatments was evaluated using several characterization techniques. Overall, the incorporation of malva fibers increased the rigidity of the biocomposites produced. The crystallinity of the biocomposites increased significantly with the addition of 20% by mass of malva fibers compared with the PLA matrix, and this increase was more pronounced after fiber treatment. The properties of biocomposite materials depend on a number of factors, and the overall results of this study demonstrate that it is possible to improve the properties of PLA/malva fiber biocomposites through fiber treatment.

**Key words:** Malva fibers, PLA, biocomposites, properties.

## En arabe

تتم هذه الدراسة على مستوى مختبر المواد البوليمرية المتقدمة. يهدف العمل إلى تثمين ألياف المالفيا (مورد حيوي متوفر جداً في الجزائر وله خصائص فيزيائية ميكانيكية مثيرة للاهتمام) واستخدامها كتعزيزات في مصفوفة PLA. تم إنتاج المركبات الحيوية المعتمدة على ألياف المالفيا من خلال عملية الذوبان باستخدام خلاط داخلي من نوع Brabender. تم إجراء معالجات كيميائية تهدف إلى تحسين التصاق التعزيز بالبوليمر. تم تقييم فعالية العلاجات المختلفة من خلال العديد من تقنيات التوصيف. يؤدي دمج ألياف المالفيا بشكل عام إلى زيادة صلابة المركبات الحيوية المنتجة. زادت تبلور المركبات الحيوية بشكل ملحوظ مع إضافة 20% من كتلة ألياف المالفيا مقارنة بمصفوفة PLA وهذه الزيادة تكون أكثر وضوحاً بعد معالجة الألياف. تعتمد خصائص المواد المركبة الحيوية على عدة عوامل، جميع نتائج هذه الدراسة تثبت أنه من الممكن تحسين خصائص المركبات الحيوية لألياف المالفيا PLA/ من خلال معالجة الألياف.

**الكلمات المفتاحية:** ألياف المالفيا، PLA، المركبات الحيوية، الخصائص.