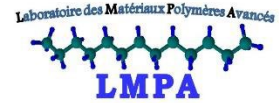


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



جامعة بجاية
Tasdawit n'Bgayet
Université de Béjaïa

Université A. MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle
En vue de l'obtention du diplôme Master
Filière : Génie des Procédés
Option : Génie des Procédés des Matériaux

Thème

**Elaboration et Caractérisation de Biocomposites à
base de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-
Hydroxyvalerate) (PHBV) et de Fibres de Malva**

Présenté par :
BELLILI Dassine et ZEBBACHE Bochra

Soutenu le 09 juillet 2024

Devant le jury composé de :

/	Nom et prénom	Grade	Université
Présidente	ZAIDI Lynda	MCB	Université de Bejaia
Encadrant	ZEMBOUAI Idris	MCA	Université de Bejaia
Examinatrice	TOUATI Naima	MCB	Université de Bejaia

Année universitaire : 2023/2024

Remerciements

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadrant, Monsieur **Idris ZEMBOUAI**, pour sa précieuse guidance, son soutien indéfectible et ses conseils avisés tout au long de ce travail. Sa rigueur scientifique et son exigence intellectuelle ont été des sources d'inspiration et ont largement contribué à l'aboutissement de ce mémoire.*

*Nous remercions également chaleureusement les **Membres du Jury** pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer ce travail. Leurs compétences et leurs critiques constructives sont essentielles pour l'amélioration et la validation de cette étude.*

*Notre reconnaissance va aussi aux membres du **Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA)** de Béjaïa notamment l'ingénieure **Katia ALOUI**, ainsi que les doctorants **Brahim REMILA** et **Kattia YALAOUI**. Leur expertise technique, gentillesse et leur disponibilité ont été d'une grande aide pour la réalisation des expérimentations nécessaires à cette recherche.*

*Nous remercions aussi tous les **Ingénieurs et Techniciens du Bloc 11** ainsi que **Hichem du département Génie des Procédés** pour son soutien, sa gentillesse, sa patience, sa disponibilité et sa motivation.*

*Nous n'oublions pas de remercier le centre d'analyse **CRAPC** pour leur collaboration et les analyses de grande qualité qu'ils ont réalisées. Leur contribution a été déterminante pour la validation de nos résultats.*

*Nous souhaitons exprimer notre gratitude à l'**Université de Boumerdès** pour nous avoir donné l'opportunité d'effectuer nos tests de traction dans leurs installations, notamment **Ami Said**. Leur soutien logistique et leur accueil chaleureux ont facilité le bon déroulement de ces essais*

Dassine et Bochra

Dédicaces

À mes parents à qui je voue toute ma fierté,

À mes deux frères, que j'aime tant,

À mes neveux et nièce,

À tous mes amis (es),

À la mémoire de ma grand-mère et de ma tante,

Avec toute ma gratitude et mon affection.

Dassine.

Dédicaces

*A ma mère,
que dieu l'accueil dans son vaste paradis.*

Bohra.

Sommaire

Liste des figures	5
Liste des tableaux	8
Liste d'abréviation.....	9
Introduction	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	3
I. Généralités sur les composites	3
I.1. Définition	3
I.2. Eléments constituant un matériau composite	3
I.2.1. La matrice	3
I.2.2. Le renfort	6
I.2.3. Les additifs	7
I.3. Caractéristiques des composites.....	7
I.4. Propriétés des matériaux composites	8
I.4.1. Propriétés physico-chimiques	8
I.4.2. Propriétés mécaniques	8
I.5. Classification des matériaux composites.....	8
I.5.1. Selon la nature de la matrice.....	8
I.5.2. Selon la forme du renfort	9
I.6. Applications des matériaux composites	10
II. Les biopolymères comme matrice de composites	12
II.1. Notion sur les biopolymères	12
II.2. Les polymères biodégradables	12
II.3. Sources des polymères biodégradables.....	13
II.4. Les polyhydroxyalcanoates (PHAs)	14
II.5. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	17
II.5.1. Synthèse	17

II.5.2. Applications et propriétés	18
III. Les fibres végétales comme renfort de composites.....	21
III.1. Présentation des fibres naturelles	21
III.2. Structure et morphologie des fibres végétales	22
III.3. Composition chimique des fibres végétales	24
III.3.1. La cellulose	25
III.3.2. Les hémicelluloses	26
III.3.3. Les lignines	27
III.3.4. Les pectines.....	27
III.3.5. Les extractibles	28
III.4. Propriétés des fibres végétales.....	28
III.5. L'utilisation des fibres végétales comme renfort des matériaux composites entre avantages et inconvénients	30
III.6. Optimisation de l'interface matrice/fibre végétale	31
III.7. Modifications des fibres végétales	31
III.7.1. Traitements chimiques	31
III.7.2. Traitements physiques.....	34
III.7.3. Traitements enzymatiques.....	35
IV. Fibres de Malva	36
IV.1. Description de la plante de Malva	36
IV.2. Les fibres de Malva.....	36
IV.3. Propriétés des fibres de Malva	37
V. Mise en œuvre des composites renforcés par des fibres végétales	37
V.1. Influence de l'humidité	38
V.2. Différents types de moulages	38
V.2.1. Moulage au contact.....	38
V.2.2. Moulage par projection.....	39

V.2.3. Moulage par compression.....	39
V.2.4. Moulage sous vide	40
V.2.5. Moulage par transfert de résine (RTM- Resin Transfert Molding)	40
VI. Rappels bibliographiques	41
Chapitre II : Matériaux et Méthodes Expérimentales	45
II.1. Matériaux.....	45
II.1.1. Matrice	45
II.1.2. Renfort	46
II.1.2.1. Protocole d'extraction des fibres de Malva.....	46
II.1.3. Agents compatibilisants	47
II.1.3.1.PHBV-g-MA	47
II.1.3.2. EBA-g-MA.....	48
II.1.3. Autres produits utilisés.....	48
II.2. Traitement des fibres de Malva	49
II.2.1. Traitement alcalin.....	49
II.2.2. Traitement combiné (alcalin-silane) :	50
II.2.3. Traitement combiné (alcalin-acide nitrique/pyroxyde d'hydrogène)	51
II.3. Elaboration des biocomposites	51
II.3.3. Mise en forme	53
II.4. Techniques de caractérisation	55
II.4.1. Détermination de la densité	55
II.4.3. Mesure du taux d'absorption d'eau.....	56
II.4.4. Spectroscopie infrarouge	57
II.4.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	58
II.4.6. Diffraction des rayons X (DRX).....	59
II.4.7. Taux de cristallinité	60
II.4.8. Microscopie électronique à balayage (MEB)	61

II.4.9. Test de dureté	61
II.4.10. Essai de résistance au choc	62
II.4.11. Essai de traction	63
Chapitre III : Résultats et Discussion.....	66
III.1. Caractérisation des fibres de Malva traitées et non traitées	66
III.1.1. Analyse de la structure chimique par IRTF-ATR	66
III.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	67
III.1.3. Analyse par DRX.....	68
III.1.4. Densité	69
III.1.5. Taux d'humidité.....	70
III.2. Caractérisation des matériaux biocomposites PHBV/ Fibres de Malva : Effets du traitement de la surface des fibres et l'ajout des agents de couplage	71
III.2.1. Analyse par DRX.....	71
III.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	73
III.2.3. Densité	77
III.2.4. Taux d'humidité.....	77
III.2.5. Taux d'absorption d'eau	78
III.2.6. Tests de dureté	80
III.2.7. Tests de choc	81
III.2.8. Tests de traction	83
Conclusion.....	86
Références bibliographiques	88

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma illustratif d'un matériau composite.....	3
Figure I.2 : Schéma représentant les différents types de matrices.	4
Figure I.3 : Schéma représentant les différents types de renfort.....	7
Figure I.4 : Classification des composites selon Callister.....	9
Figure I.5 : Représentation des différentes formes de renfort : (a) particules de fibre, (b) fibres courtes, (c) fibres longues.	10
Figure I.6 : Différents domaines d'applications des matériaux composites.	11
Figure I.7 : Classification des polymères biodégradables selon leurs sources.	14
Figure I.8 : structure générale des polyhydroxyalcanoates (PHA).	15
Figure I.9 : Diagramme ATG du PHBV.	17
Figure I.10 : Biosynthèse du PHB et du PHBV.	18
Figure I.11 : Les homopolymères PHB et PHV et leur copolymère PHBV.	18
Figure I.12 : Application du PHBV.	19
Figure I.13 :Mécanisme de coupure de chaîne aléatoire sur le PHBV.	19
Figure I.14 : Différents types de fibres naturelles.....	22
Figure I.15 :Organisation structurelle d'une fibre élémentaire.....	22
Figure I.16 :Fibre végétale à différentes échelles (mésos et microscopique).....	23
Figure I.17 : Variation du diamètre d'une fibre végétale en fonction de sa longueur.....	24
Figure I.18 :Schéma représentatif des compositions chimiques des fibres végétales.....	24
Figure I.19 : Morphologie d'un microfibrille cellulosique.....	25
Figure I.20 : Structure chimique de la cellulose.....	26
Figure I.21 : Structure chimique de l'hémicellulose.....	27
Figure I.22 : Structure chimique de la lignine composée de trois types d'unités phénylpropane.....	27
Figure I.23 : Structure chimiques des pectines.....	28
Figure I.24 : Structure typique d'une fibre cellulosique non traitée (a) et mercerisée(b).....	32
Figure I.25 : Acétylation avec un catalyseur acide.....	33
Figure I.26 :Acétylation sans catalyseur acide.....	34
Figure I.27 : Plante de Malva.....	36
Figure I.28 : Fibres de Malva.....	37
Figure I.29 :Moulage au contact.....	38

Figure I.30 :Méthode de projection simultanée.	39
Figure I.31 :Méthode de moulage par compression.....	39
Figure I.32 :Méthode du moulage sous vide.....	40
Figure I.33 : Principe du moulage par injection de résine.	41
Figure II.1 : Granulés de PHBV.....	46
Figure II.2 : Plante de Malva.	46
Figure II.3 : Protocole d'extraction des fibres de Malva.	47
Figure II.4 : Granulés de PHBV-g-MA.	48
Figure II.5 :(a) Granulés d'EBA-g-MA ; (b) Structure chimique de l'EBA-g-MA.....	48
Figure II.6 : Fibres de Malva : (a) Non traitées ; (b) Traitées alcalin.	50
Figure II.7 : Fibres de Malva : (a) Traitées alcalin ; (b) Traitées alcalin-silane.....	51
Figure II.8 : Etapes de traitement combiné (alcalin-HNO ₃ /H ₂ O ₂).....	51
Figure II.9 : (a) Mélangeur interne de type Brabender; (b) Formulations préparées.....	53
Figure II.10 : Machine de moulage par compression type Carver.....	54
Figure II.11 : (a) Moule ; (b) Eprouvettes élaborées.....	54
Figure II.12 : Mesure de la densité avec la méthode du pycnomètre.	55
Figure II.13 :Préparation des échantillons au test d'humidité.	56
Figure II.14 : Préparation des échantillons au test d'absorption d'eau.....	57
Figure II.15 : Spectromètre IRTF de type Thermo scientifique.....	58
Figure II.16 : Schéma du principe de l'analyse thermogravimétrique.	59
Figure II.17 : Diffractomètre de type EMPYREAN.....	60
Figure II.18 : Duromètre shore D type MITUTOYO, Japon.....	62
Figure II.19 : Essai de Charpy.	62
Figure II.20 : (a) Machine à essai de choc; (b) Eprouvette pour l'essai de choc ; (c) Eprouvettes après rupture.....	63
Figure II.21 : Schéma de principe de la machine d'essai de traction.	63
Figure II.22 : Machine de traction de payasse de type Zwick.	64
Figure II.23 : (a) Eprouvette avant rupture ; (b) Eprouvette après rupture.....	65
Figure III.1 : Spectres IRTF-ATR de la fibre de Malva non traitées (FNT), traitées alcalin-HNO ₃ /H ₂ O ₂ (FTAA) et traitées alcalin-silane (FTAS).....	67
Figure III.2 : Clichés MEB des fibres : (a) non traitées (FNT) ; (b) traitées alcalin-silane(FTAS).	68
Figure III.3 : Spectres de DRX des fibres de Malva non traitées (FNT), traitées alcalin-HNO ₃ /H ₂ O ₂ (FTAA) et traitées alcalin-silane (FTAS).....	68

Figure III.4 : Densité des fibres de Malva non traitées (FNT), traitées alcalin- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (FTAA) et traitées alcalin-silane (FTAS).	70
Figure III.5 : Taux d'humidité des fibres de Malva non traitées (FNT), traitées alcalin- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (FTAA) et traitées alcalin-silane (FTAS).....	71
Figure III.6 : Spectres de DRX du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.	72
Figure III.7 : Thermogrammes ATG du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.....	75
Figure III.8 : Thermogrammes ATG du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.....	76
Figure III.9 : Densité du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.	77
Figure III.10 : Taux d'humidité du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.	78
Figure III.11: Taux d'absorption d'eau du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.....	80
Figure III.12 : Test de dureté du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.	81
Figure III.13 : Résistance au choc du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.....	83

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques des thermoplastiques les plus communs.	5
Tableau I.2 : Caractéristiques des thermodurcissables les plus courants.....	6
Tableau I.3 : Définition d'un plastique biodégradable.....	13
Tableau I.4 :Comparaison des propriétés mécaniques de différents PHA avec le polypropylène et le	16
Tableau I.5 : Comparaison entre les propriétés de quelques PHA et celles du PP.....	20
Tableau I.6 : Propriétés physiques de quelques fibres végétales.	29
Tableau I.7 : Propriétés mécaniques de quelques fibres végétales	30
Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du PHBV Y1000P.	45
Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.	49
Tableau II.3 : Formulations des biocomposites élaborés.....	52
Tableau II.4 : Conditions de mise en forme par moulage par compression.	53
Tableau III.1 : Indice de cristallinité des fibres de Malva non traitées (FNT), traitées alcalin-HNO ₃ /H ₂ O ₂ (FTAA) et traitées alcalin-silane (FTAS).....	69
Tableau III.2 : Indice de cristallinité du PHBV et des biocompositesPHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.....	73
Tableau III.3 :Températures de décomposition du PHBV et des biocompositesPHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.....	76
Tableau III.4 : Résultats des tests mécaniques en traction du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.....	83

Liste d'abréviation

ATG :	Analyse thermogravimétrique.
ATR :	Réflexion totale atténuée.
D :	Diamètre.
DRX :	Diffraction des rayons X.
DTG :	Différentielle de l'analyse thermogravimétrique.
EBA-g-MA :	Ethylène-butyl acrylate greffé avec de l'anhydride maléique.
FNT :	Fibres de Malva non traitées.
FTAA :	Fibres de Malva traitées alcalin-(HNO ₃ /H ₂ O ₂).
FTAS :	Fibres de Malva traitées alcalin-silane.
FTIR :	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
H₂O₂ :	Peroxyde d'hydrogène.
HNO₃ :	Acide nitrique.
HV :	Hydroxyvalérate.
IR :	Infrarouge.
L :	Longueur.
MA :	Anhydride maléique.
MEB :	Microscopie électronique à balayage.
NaOH :	Hydroxyde de sodium (soude).
PHA :	Polyhydroxyalcanoates.
PHB :	Poly(3-hydroxybutyrate).
PHBV:	Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate).
PHBV-g-MA :	Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) greffé avec de l'anhydride maléique.

PP: Polypropylène.

T₁₀ : Température à 10% de perte de masse

T₅ : Température à 5% de perte de masse

T₅₀ : Température à 50% de perte de masse

T_f : Température de fusion

T_g : Température de transition vitreuse

UV : Ultra-violet.

Introduction

Introduction

Depuis la Seconde Guerre mondiale, l'essor des fibres synthétiques, particulièrement les fibres de verre et fibres de carbone, a révolutionné l'industrie des matériaux composites. L'intégration de ces fibres dans divers secteurs industriels tels que l'aéronautique, l'automobile, le bâtiment et les dispositifs médicaux, a conduit à une expansion rapide de leur utilisation grâce à leurs propriétés exceptionnelles comme la résistance mécanique, la légèreté et la durabilité. Toutefois, cette croissance s'est accompagnée d'une dépendance accrue aux ressources fossiles, exacerbant les impacts environnementaux.

Aujourd'hui, dans un contexte où le développement durable est une priorité mondiale, il est impératif de repenser l'utilisation des matériaux à renforts synthétiques afin de minimiser leur empreinte écologique. Les composites à fibres végétales se présentent comme une alternative prometteuse aux fibres synthétiques. Ces matériaux, renouvelables et biodégradables, offrent de nombreux avantages environnementaux. Les fibres végétales telles que chanvre, jute, lin, sisal et Malva sont renouvelables, biodégradables et possèdent une empreinte carbone bien inférieure à celle des fibres synthétiques. De plus, leur production nécessite généralement moins d'énergie et génère moins de déchets.[1,2]

Concernant l'industrie des matières plastiques, 99 % des matières premières utilisées sont dérivées de combustibles fossiles, qui représentent 10 % de la consommation mondiale de pétrole et de gaz. Ces chiffres sont appelés à augmenter, atteignant 20% en 2050 de la consommation mondiale d'énergie fossile [3]. Plusieurs actions sont entreprises pour pallier ce problème, dont l'utilisation entre autres, de polymères issus de ressources renouvelables.

Dans ce contexte, ce mémoire a pour objectif d'étudier de nouveaux matériaux biocomposites à matrice poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) PHBV et des fibres de Malva comme renfort végétal. Le PHBV, un biopolymère produit par fermentation bactérienne, est reconnu pour sa biodégradabilité et sa biocompatibilité, ce qui en fait un candidat idéal pour les applications respectueuses de l'environnement. Les fibres de Malva, encore peu étudiées, offrent un potentiel intéressant en raison de leurs propriétés mécaniques et de leur disponibilité locale.

Ce travail est structuré en trois chapitres principaux. Le premier est consacré à une revue bibliographique, fournissant un aperçu détaillé des composites à fibres végétales, des propriétés des fibres et des matrices polymères, et des techniques de traitement des fibres pour améliorer leurs performances. Cette revue établit le contexte scientifique et technique nécessaire pour comprendre les enjeux et les avancées dans le domaine des biocomposites.

Le second chapitre décrit les matériaux et méthodes utilisés pour la réalisation de cette étude. Les protocoles expérimentaux comprennent la préparation et le traitement des fibres de Malva, l'élaboration des biocomposites PHBV/Fibres de Malva et les techniques de caractérisation structurale, mécanique, thermique et morphologique.

Le dernier chapitre présente et discute les résultats obtenus. Les propriétés mécaniques et thermiques des composites PHBV/Fibres de Malva sont évaluées. Les impacts des traitements de surface des fibres sur l'adhésion fibre-matrice et la dispersion des fibres sont particulièrement analysés, mettant en lumière les stratégies les plus efficaces pour améliorer les performances des biocomposites PHBV/Fibres de Malva.

Ce travail est clôturé par une conclusion qui regroupe tous les résultats obtenus et les perspectives de cette étude.

Chapitre I
Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Généralités sur les composites

I.1. Définition

Un matériau composite est formé par la combinaison d'au moins deux éléments non miscibles, dont les caractéristiques se complètent mutuellement. Ce nouveau matériau, hétérogène, présente des propriétés qui ne sont pas présentes dans les composants individuels. Il se compose d'un renfort, assurant la résistance mécanique, et d'une matrice, qui offre une protection. Une zone d'interface se forme entre ces deux composants, jouant un rôle crucial dans la transmission des contraintes de l'un à l'autre et favorisant ainsi une adhérence efficace.[4]

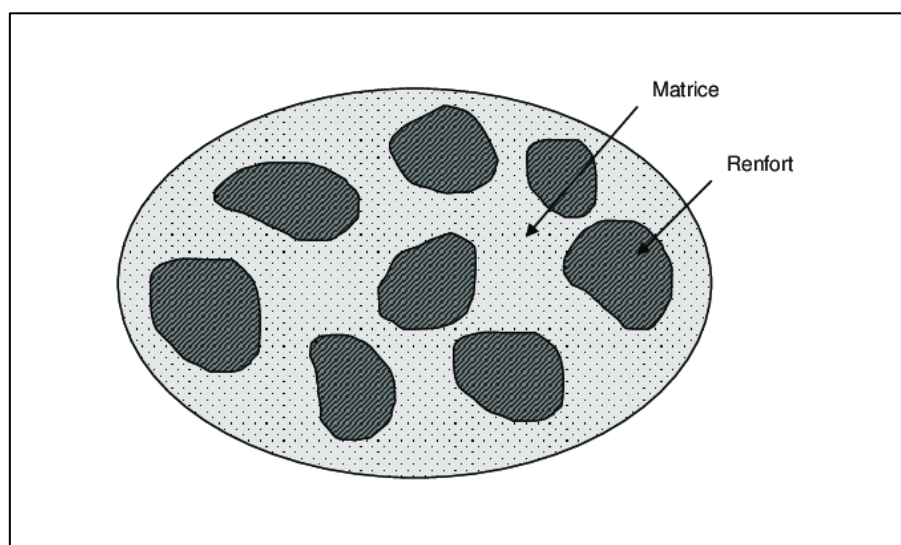


Figure I.1 : Schéma illustratif d'un matériau composite.[5]

I.2. Eléments constituant un matériau composite

Dans un matériau composite, on distingue :

I.2.1. La matrice

La matrice enveloppe les renforts, assure leur maintien en position et garantit la cohésion du composite final. Elle facilite le transfert des efforts tout en contribuant majoritairement aux propriétés thermiques, physiques et morphologiques du matériau. En outre, elle protège contre

diverses agressions telles que les chocs thermiques et chimiques, et définit l'esthétisme ainsi que la forme du produit fini.[6]

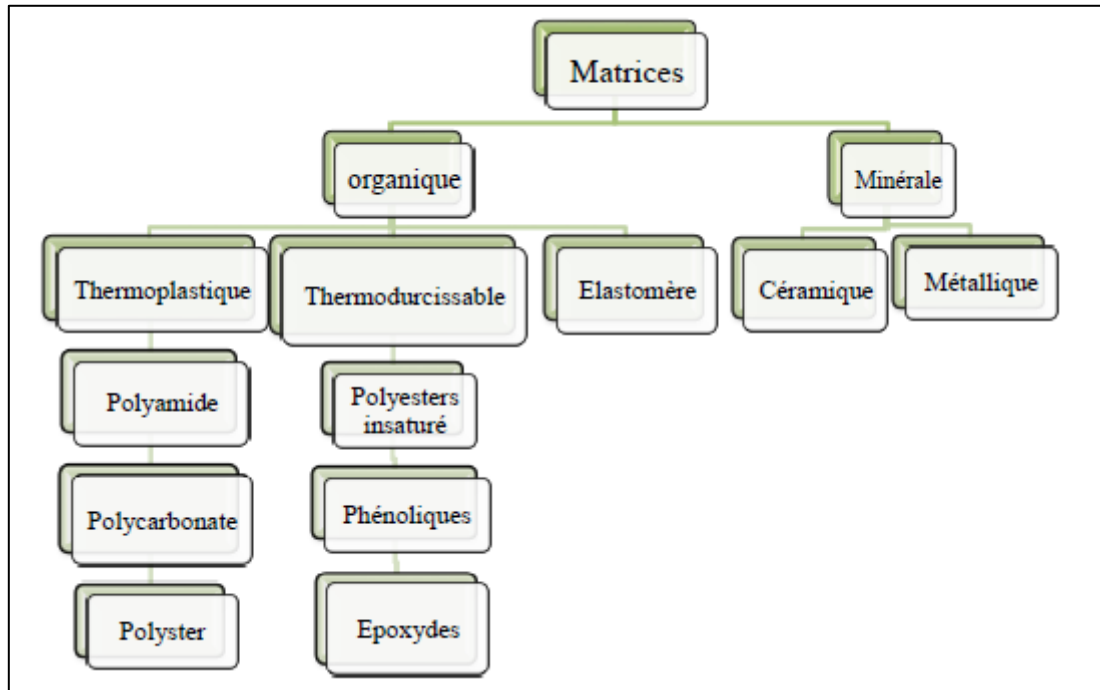


Figure I.2 : Schéma représentant les différents types de matrices.[7]

Parmi les matrices les plus utilisées on trouve :

1.2.1.1. les matrices thermoplastiques

Les thermoplastiques possèdent une structure moléculaire linéaire ou ramifiée, maintenue par des liaisons de type Van der Waals à faible énergie. Théoriquement, ils peuvent être mis en forme de manière répétée grâce à des cycles de chauffage et de refroidissement successifs, se ramollissant à la chaleur sans se désagréger. Cette caractéristique les rend potentiellement recyclables. Néanmoins, l'utilisation des thermoplastiques dans les matériaux composites est limitée par leur difficulté de mise en œuvre en raison de leur viscosité et température élevées.

Les principales résines thermoplastiques utilisées pour les composites de grande diffusion comprennent le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS) et le polyamide (PA). Pour améliorer la résistance à la température des composites, des thermoplastiques de haute performance comme le poly(éther-éther-cétone) (PEEK), le poly(phénylène-sulfide) (PPS) et le poly(éther-imide) (PEI) ont été développés.[8]

Tableau I.1 : Caractéristiques des thermoplastiques les plus communs.[8]

Résines	Densité (ρ)	Température de transition vitreuse T_g (°C)	Température de fusion T_f (°C)	Module de Young(Gpa)	Contrainte (Mpa)
Polypropylène	0.92	5	165	1.2	30
Polyéthylène basse densité	0.92-0.94	-100	105-125	0.2-0.6	8-26
Polyéthylène haute densité	0.95-0.96	-115	130	1.06-1.09	22-31
Poly(chlorure de vinyle)	1.39	75-105	160-220	2.9	58
Polystyrène	1.05	90-100	-	3.2	55
Polyamide	1.02-1.18	37-90	176-295	2	70
Poly(éthyl- ène- téréphtalate)	1.25	70	255-265	3-4	40-60
Poly(acide lactique)	1.1-1.3	50-60	150	3-4	35-60
Poly(phényl- ène-sulfide)	1.9-2	88-93	285	4	65
Poly(éter- éter-cétone)	1.27-1.32	143-157	334	4	90
Poly(éter- imide)	1.27-1.3	215	-	3.5	105

(-) : non disponible)

1.2.1.2. Les matrices thermodurcissables

Les matrices thermodurcissables dominent le marché européen avec plus des trois quarts de part, principalement en raison de leur faible viscosité, qui permet une bonne imprégnation des renforts, et leur faible température de mise en œuvre. Contrairement aux thermoplastiques, elles ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois. Après polymérisation, elles forment un réseau très réticulé avec des propriétés thermomécaniques et chimiques supérieures. Ces

polymères, toujours amorphes, sont caractérisés par leur température de transition vitreuse et n'ont pas de température de fusion. Les résines les plus courantes incluent les polyesters insaturés, les époxydes, et les vinylesters, utilisées pour des applications de grande diffusion et de haute performance. D'autres types incluent les aminoplastes, les phénoplastes, les polyimides, les polyuréthanes et les formaldéhydes. Le moulage, par coulée ou compression, est le principal procédé de mise en forme pour ces résines.[8]

Tableau I.2 : Caractéristiques des thermodurcissables les plus courants.[8]

Résines	Densité	Température de transition vitreuse T_g (°C)	Module de Young (GPa)	Contrainte (MPa)
Polyester insaturé	1.2	70-120	4	80
Epoxyde	1.2	50-250	4.5	130
Polyimide	1.2	280-320	4-19	70
Vinylester	1.12-1.34	100-150	3.3	75
Uréthane	1.1	-	0.7-7	30
Urée	1.2-1.5	-	6-10	40-80
Formaldéhyde				
Phénol	1.1-1.3	-	3-4	35-60
Formaldéhyde				

(-) : non disponible

I.2.2. Le renfort

Le renfort, qu'il soit sous forme de fibres ou de particules, joue un rôle crucial en assurant une part significative de la résistance mécanique finale du composite. En outre, il peut également améliorer diverses propriétés de la matrice, comme la résistance à l'usure, les propriétés thermiques et la densité.[5]

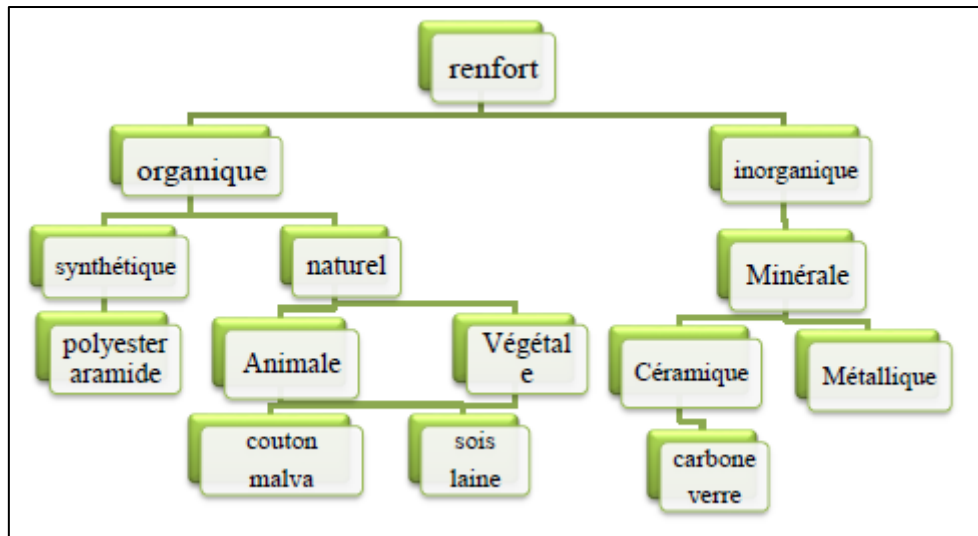


Figure I.3 : Schéma représentant les différents types de renfort.[7]

I.2.3. Les additifs

Divers composants peuvent être incorporés au polymère par le producteur ou le transformateur pour optimiser les caractéristiques des matériaux ou faciliter leur mise en œuvre. Les additifs, ajoutés en petites quantités sous forme de poudre fine, de pâte ou de liquide, servent à modifier ou améliorer les propriétés rhéologiques ou les caractéristiques finales du produit. Parmi ces additifs, on trouve les pigments colorants, les stabilisants UV et IR, les stabilisants thermiques, les agents de couplage, les agents antistatiques et les retardateurs de flammes.[4]

I.3. Caractéristiques des composites

Les propriétés des matériaux composites varient en fonction de plusieurs facteurs et diffèrent selon les divers types de matériaux composites. Ces caractéristiques dépendent des propriétés, de la nature et de la quantité des matériaux constitutifs, des constituants, de la géométrie et de la distribution du renfort, ainsi que de leurs interactions, de la nature de l'interface matrice-renfort, etc...[9]

Les principales caractéristiques des pièces fabriquées en matériaux composites sont :

- La légèreté.
- Une grande résistance à la fatigue (durée de vie augmentée).
- Une liberté de formes.
- Une maintenance réduite.

- Un faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur et de la corrosion.
- Une insensibilité aux produits chimiques sauf les décapants de peinture qui attaquent les résines.
- Une bonne isolation électrique.
- L'absence de plasticité (leur limite élastique correspond à la limite de rupture).
- Une très forte anisotropie.

I.4. Propriétés des matériaux composites

L'ajout de renforts permet de modifier de manière sensible les propriétés du matériau composite, parmi ces propriétés on trouve : [10]

I.4.1. Propriétés physico-chimiques

- Résistance aux produits acido-basiques.
- Résistance aux conditions alcalines.
- Résistance à la corrosion.

I.4.2. Propriétés mécaniques

- Résistance à la traction.
- Résistance aux chocs.
- Résistance à la compression.
- Résistance aux cisaillements.

I.5. Classification des matériaux composites

Les matériaux composites sont classifiés selon différents critères :

I.5.1. Selon la nature de la matrice

Actuellement, il existe une variété importante de matériaux composites, généralement regroupés en trois catégories selon le type de matrice utilisé : [10]

- 1. Les composites à matrice organique (CMO)**, qui dominent largement en termes de volume de production industrielle (90 % des volumes). Ils sont utilisés dans une multitude d'applications.
- 2. Les composites à matrices céramiques (CMC)**, réservés aux applications requérant une haute technicité et une résistance aux températures élevées, telles que

l'aérospatiale, le nucléaire et le militaire ainsi que dans les systèmes de freinage (freins en carbone). Leur utilisation peut dépasser les 1000°C.

3. **Les composites à matrices métalliques (CMM)**, utilisés dans des conditions de température allant jusqu'à 600°C.

I.5.2. Selon la forme du renfort

La Figure I.4 montre un organigramme de classification des composites selon Callister. Cette classification précise que sous la catégorie "structuraux" (matériaux multicouches comme les sandwiches et stratifiés), on retrouve les deux premières familles : "renforcés par des particules" et "renforcés par des fibres".[11]

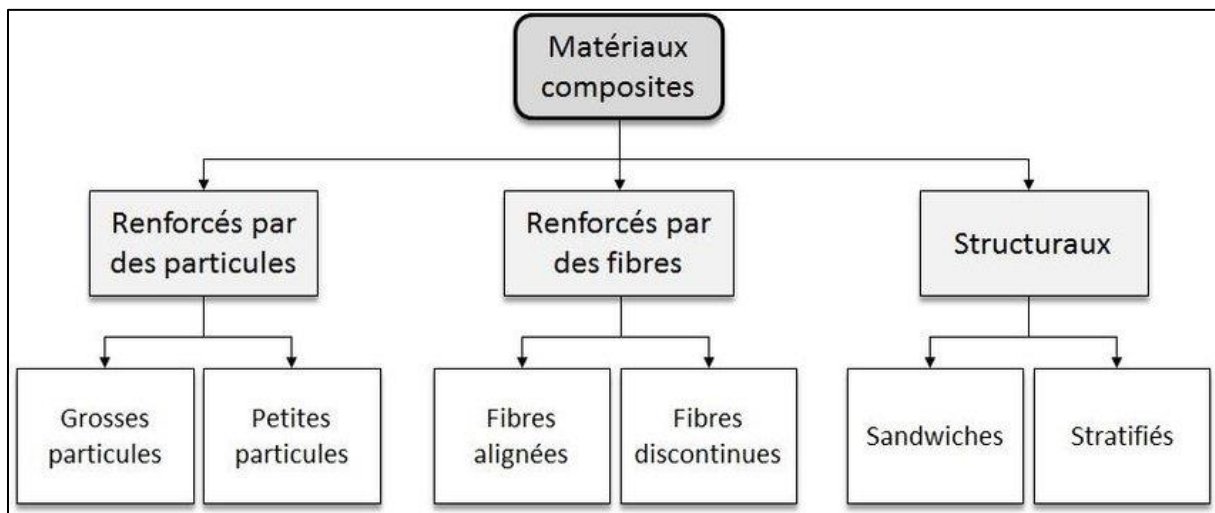


Figure I.4 : Classification des composites selon Callister.[11]

a. Matériaux composites à fibres : Ces composites sont renforcés par des fibres (longues, courtes ou coupées). L'orientation et l'agencement des fibres permettent d'ajuster les propriétés mécaniques du composite, lesquelles peuvent être modifiées en fonction de :

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

Les fibres alignées sont un renfort composite utilisant un placement de fibres de type de tissu ou unidirectionnel. Les matières fibreuses utilisées peuvent être des filaments, des faisceaux de fibres constitués de filaments réunis ou des filets de fibres courtes. Les fibres discontinues désignent un renfort réalisé à partir de fibres de longueurs déterminées généralement courtes

(inférieure à 10 cm). Ces fibres ne sont pas assemblées préalablement les unes aux autres dans un fil. Elles peuvent soit être directement mélangées dans une matrice, soit liées en matelas de fibres.

b. Matériaux composites à particules : Les particules, dans ce contexte, font référence à des éléments destinés à renforcer le matériau mais qui ne possèdent pas la caractéristique principale des fibres, à savoir une très grande longueur. En général, ces particules ont un rapport longueur/diamètre (L/D) inférieur à 100, où « L » et « D » représentent respectivement la longueur et le diamètre de la particule. Dans le domaine des composites renforcés par ces éléments, la plupart sont des composites thermoplastiques (TP) dont la matrice est sensible à la température et se solidifie par refroidissement. Un exemple courant est celui des composites EWF/HDPE (Extruded Wood Fiber/High Density Polyethylene), fabriqués en mélangeant des fibres de bois avec des granulés thermoplastiques.

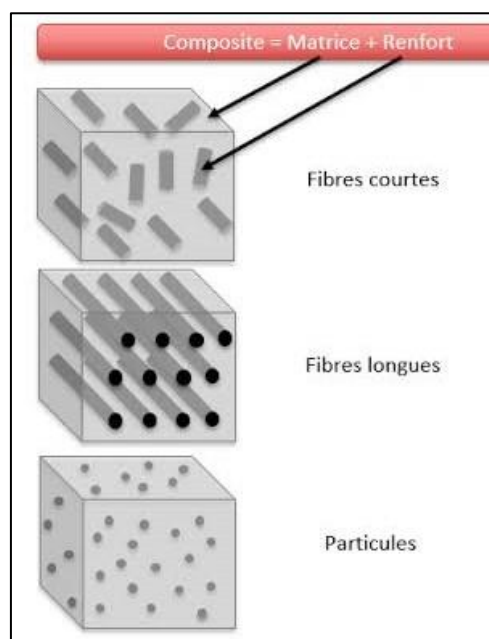


Figure I.5 : Représentation des différentes formes de renfort : (a) particules de fibre, (b) fibres courtes, (c) fibres longues.[12]

I.6. Applications des matériaux composites

Les matériaux composites se distinguent par leurs performances mécaniques exceptionnelles, notamment en termes de caractéristiques spécifiques, ce qui les rendent particulièrement attractifs pour les structures. Leur principal avantage réside dans leur anisotropie, facilement contrôlable par les concepteurs, permettant ainsi d'ajuster la rigidité et la résistance en

fonction des sollicitations extérieures. Cela permet d'optimiser ces matériaux pour chaque application spécifique, en fournissant le renfort exactement là où il est nécessaire. Grâce à cette optimisation, les composites offrent une performance remarquable et sont souvent les matériaux les plus légers pour une résistance mécanique donnée. Toutefois, leur fabrication reste très coûteuse, ce qui limite leurs applications à des domaines spécifiques : [13]

- Électricité et électronique.
- Bâtiment et travaux publics.
- Transports routiers, ferroviaires, maritimes, aériens et spatiaux (notamment militaires).
- Santé (instrumentation médicale).
- Sports et loisirs (skis, raquettes de tennis, planches à voile, surf, clubs de golf, aviron, etc.).

Ainsi, on observe que les matériaux composites sont principalement utilisés dans des applications où une haute performance est requise et où le coût n'est pas le facteur le plus important.



Figure I.6 : Différents domaines d'applications des matériaux composites. [14]

Comme mentionné précédemment dans ce chapitre, il existe plusieurs types de matrices. Dans ce travail, nous privilégierons une matrice biopolymère et biodégradable pour des raisons environnementales. En effet, avec l'augmentation continue des taux de pollution en parallèle aux avancées scientifiques, le choix d'un matériau composite à matrice biopolymère et biodégradable représente une option intéressante pour des matériaux composites respectueux de l'environnement.

II. Les biopolymères comme matrice de composites

II.1. Notion sur les biopolymères

Le terme biopolymère englobe actuellement à la fois les polymères dérivés de ressources renouvelables et ceux qui sont biodégradables. Une norme (ASTM, 2005) définit le premier aspect en se basant sur une méthode mesurant la proportion de carbone provenant de la biomasse. Les termes « biosourcé », « issu de ressources naturelles » ou « issu de ressources renouvelables » désignent des polymères majoritairement composés de matériaux issus de la biomasse, qu'elle soit d'origine végétale ou animale. Ce terme couvre les polymères directement extraits de la biomasse (comme l'amidon, la chitine et les PHA) ainsi que ceux synthétisés par polymérisation d'un monomère naturel (comme le PLA), sans pour autant garantir leur biodégradabilité.

Les matériaux issus de ressources renouvelables ont été intensément étudiés ces deux dernières décennies pour deux raisons principales. D'une part, la prise de conscience de l'épuisement des réserves de pétrole, source principale des plastiques conventionnels, a incité à rechercher des alternatives. D'autre part, les préoccupations environnementales croissantes, notamment en ce qui concerne la gestion des déchets plastiques, ont fait évoluer les attentes de la société vis-à-vis des matériaux plastiques.[2]

II.2. Les polymères biodégradables

Une substance est dite « biodégradable » lorsqu'elle peut être décomposée par des micro-organismes naturels, comme les bactéries ou les champignons, en composants tels que l'eau, le dioxyde de carbone, le méthane, et potentiellement une nouvelle biomasse non toxique.

Ces matériaux peuvent être dérivés de sources végétales ou animales. Le terme "polymère biodégradable" inclut aussi bien les polymères directement extraits de la biomasse (comme

l'amidon, la chitine, et le PHA) que ceux créés par polymérisation de monomères (comme le PLA).[15]

Il existe un grand nombre de normes, aussi bien européennes qu'internationales (ISO), qui définissent la biodégradabilité des matériaux. Ces normes varient en fonction de l'environnement de dégradation (eau douce, milieu marin, sols, compost) et du type de matériau (textiles, emballages, plastiques, lubrifiants, détergents, dispositifs médicaux). Quelques-unes de ces normes sont répertoriées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Définition d'un plastique biodégradable.[15]

Norme	Définition
ISO472	Plastique biodégradable C'est un matériau fabriqué pour subir une modification significative de sa structure chimique dans certaines conditions expérimentales et qui a pour conséquence la perte de certaines propriétés. Ce changement dans la structure chimique est dû à l'action des micro-organismes.
ASTM	Plastique biodégradable Un plastique biodégradable est un matériau qui subit une dégradation par scission de chaînes résultant de l'action de micro-organismes naturellement présents dans le milieu de dégradation tels que les bactéries ou les champignons.

II.3. Sources des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables peuvent être classés selon leur méthode de synthèse et la nature de la matière première utilisée. Voici les quatre principales catégories, parmi lesquelles les trois premières proviennent de ressources renouvelables :[2]

- **Polymères dérivés directement de la biomasse:** Ces polymères, également connus sous le nom d'agro-polymères, incluent les polysaccharides comme l'amidon, la cellulose, la chitine, le chitosane et la lignine, ainsi que les protéines d'origine animale ou végétale.
- **Polymères obtenus par production microbienne ou fermentation :** Cette catégorie englobe les poly(hydroxyalcanoates) (PHA), produits par des procédés microbiens.

- **Polymères synthétisés par des méthodes conventionnelles utilisant des monomères issus de ressources renouvelables ou biotechnologiques:** Le poly(acide-lactique) (PLA) est l'exemple le plus notable de ce groupe.
- **Polymères synthétisés de manière traditionnelle à partir de ressources fossiles:** Cette catégorie comprend les polycaprolactones (PCL), polyesteramides (PEA) et divers copolyesters aromatiques ou aliphatiques, comme le poly(butylèneadipate-co-téréphtalate) (PBAT, par exemple Ecoflex) et le poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA, tel que Bionolle).

Les polymères des trois dernières catégories partagent la caractéristique chimique commune d'être des polyesters.

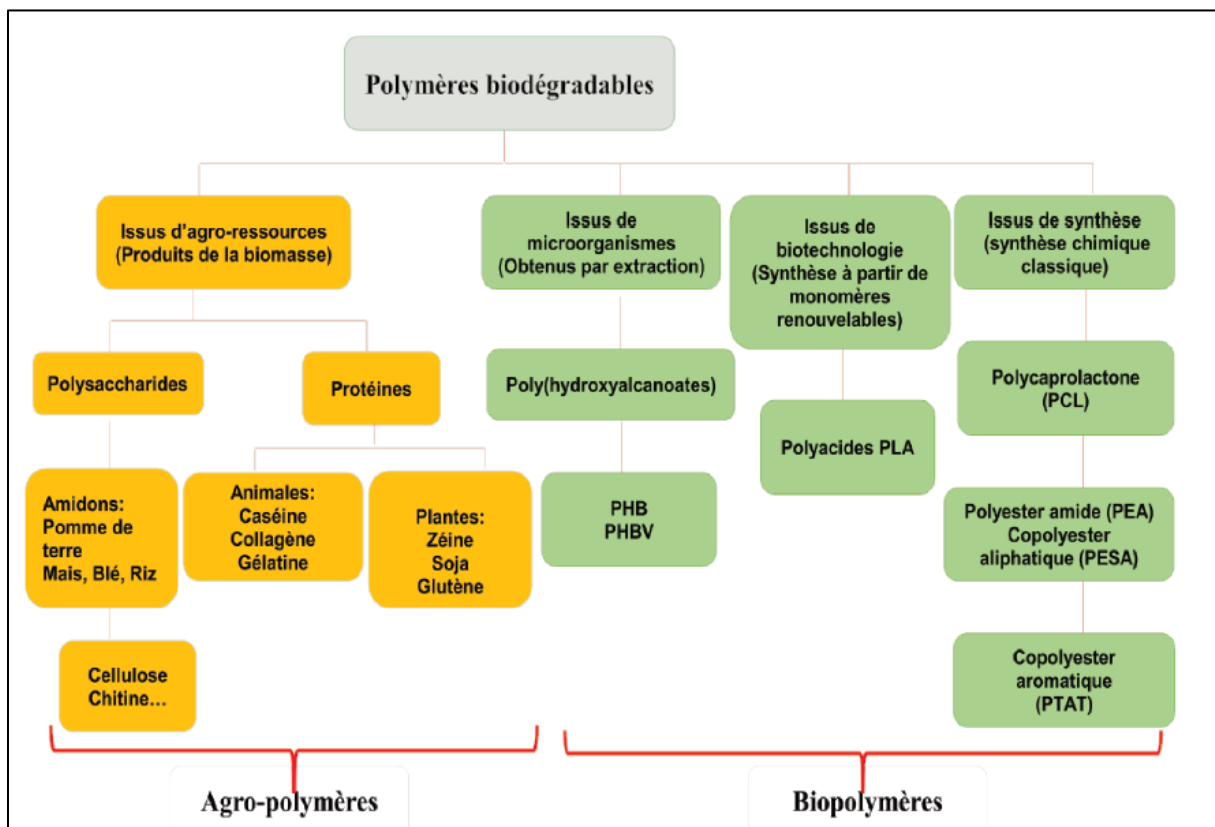


Figure I.7 : Classification des polymères biodégradables selon leurs sources.[2]

II.4. Les polyhydroxyalcanoates (PHAs)

Les poly(hydroxyalcanoates) (PHA) sont des polyesters linéaires produits par une grande variété de bactéries comme réserve énergétique intracellulaire, ils ont suscité un vif intérêt en tant que biopolymères. Découverts en 1925 par le microbiologiste français Maurice Lemoigne, ces polymères sont sensibles à la dégradation microbienne. Les microorganismes

sécrètent des enzymes qui attaquent le polymère, le décomposant en petits segments que la flore microbienne peut métaboliser. Dans un environnement aérobie, cette dégradation génère du méthane et du dioxyde de carbone.[7]

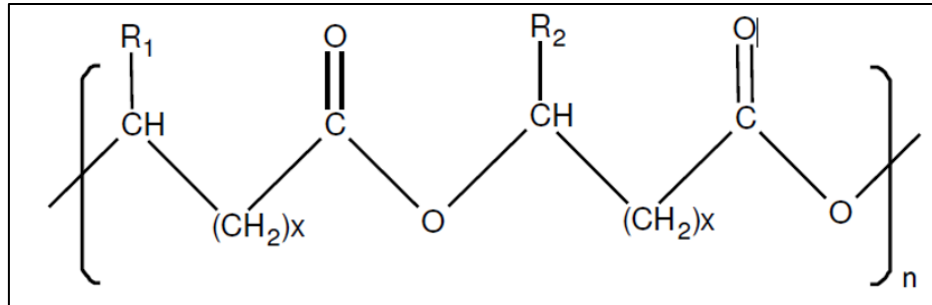


Figure I.8 : structure générale des polyhydroxyalcanoates (PHA).[2]

Actuellement, les bactéries sont la seule source de ces polyesters, mais à l'avenir, le développement de plantes transgéniques pourrait permettre leur production à grande échelle. Le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), qui sert de réserve de carbone chez de nombreuses bactéries, a attiré l'attention en tant que polyester thermoplastique biodégradable. Commercialisé au début des années 1980, le PHB a toutefois rencontré des limites en raison de ses performances mécaniques restreintes et des difficultés de mise en œuvre à l'état fondu, freinant son développement à grande échelle.

Les propriétés des polyesters de la famille des PHA diffèrent selon la nature du polymère et sa composition.

a. Propriétés thermiques et cristallisation

- Le PHB (poly-3-hydroxybutyrate) est hautement cristallin (cristallinité > 80 %) avec une structure orthorhombique et des cristaux lamellaires de 4-7 nm d'épaisseur.
- Température de transition vitreuse : environ 4 °C.
- Température de fusion : environ 180 °C.
- Les copolymères de PHAs, comme P(3HB-co-4HB), P(3HB-co-3HV), et P(3HB-co-3HHx), ont une cristallinité plus faible et une meilleure aptitude à la transformation.
- La température de fusion des copolymères PHBV varie de 178 °C à 108 °C selon la teneur en 3-hydroxyvalérate.[15]

b. Propriétés mécaniques

- Le PHB possède des propriétés mécaniques similaires au polypropylène (PP) mais est plus rigide et cassant (allongement à la rupture de 5 %).
- Les propriétés des PHAs peuvent être ajustées en modifiant les proportions de valérate, augmentant la résistance au choc et réduisant la rigidité (module de Young diminue de 2,9 GPa pour 3 % de 3-HV à 0,7 GPa pour 25 % de 3-HV).[16]

Tableau I.4 : Comparaison des propriétés mécaniques de différents PHA avec le polypropylène et le polyéthylène basse densité. [15]

Echantillon	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (GPa)
P(3HB)	40	5	3.5
P(3HB-co-20mol% 3HV)	20	50	0.8
P(3HB-co-6mol% 3HA)	17	680	0.2
Polypropylène	33	230	1.7
Polyéthylène basse densité	10	620	0.2

c. Stabilité thermique :

- Les PHAs se dégradent rapidement à l'état fondu, avec une diminution rapide de la viscosité et de la masse molaire due aux scissions de chaînes.
- La température de mise en œuvre est inférieure à 190 °C.[15]

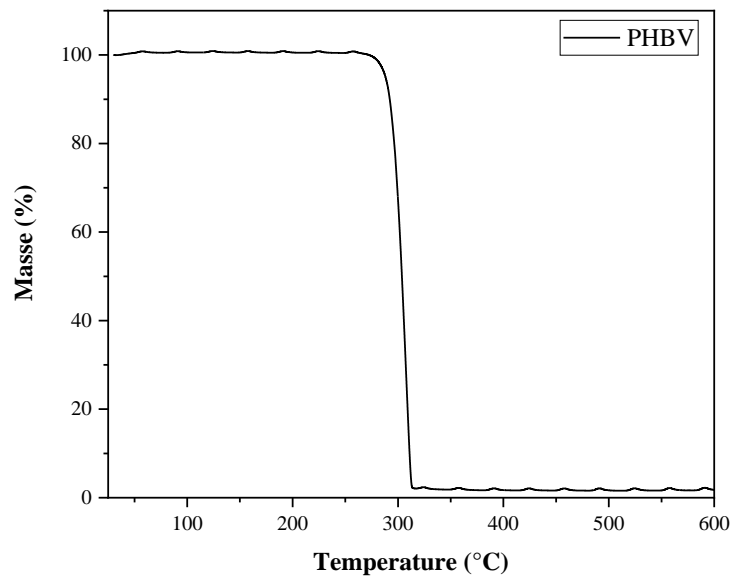


Figure I.9 : Diagramme ATG du PHBV.

Les PHAs sont synthétisés par des voies métaboliques impliquant des enzymes spécifiques à chaque étape de la biosynthèse. Pour améliorer leurs propriétés et permettre leur utilisation en remplacement des plastiques conventionnels, de nombreux copolymères ont été développés, notamment le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).

II.5. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

II.5.1. Synthèse

Le PHBV peut être produit par fermentation bactérienne de bioproduits tels que le glucose avec de l'acide propionique ou valérique, suivie d'une extraction et purification du polymère.

La biosynthèse du poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) et du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV), comme illustré dans la Figure I.10, commence par la condensation de deux molécules d'acétylcoenzyme A (acétyl-co-A) pour former de l'acétoacétyl-co-A sous l'action de l'enzyme 3-cétothiolase. Ensuite, l'acétoacétyl-co-A est réduit en R(-)-3-hydroxybutyryl-co-A par la réductase de l'acétoacétyl-co-A. Enfin, la PHAsynthase polymérise le R(-)-3-hydroxybutyryl-co-A pour produire du PHB et/ou le R(-)-3-hydroxyvaleryl-co-A pour former le copolymère connu sous le nom de PHBV ou P(3HB-co-3HV).[16]

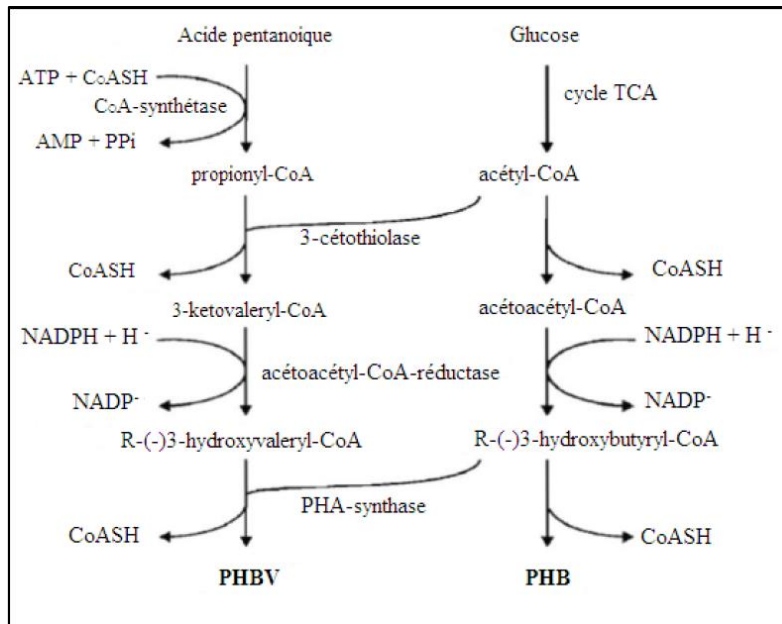


Figure I.10 : Biosynthèse du PHB et du PHBV.[16]

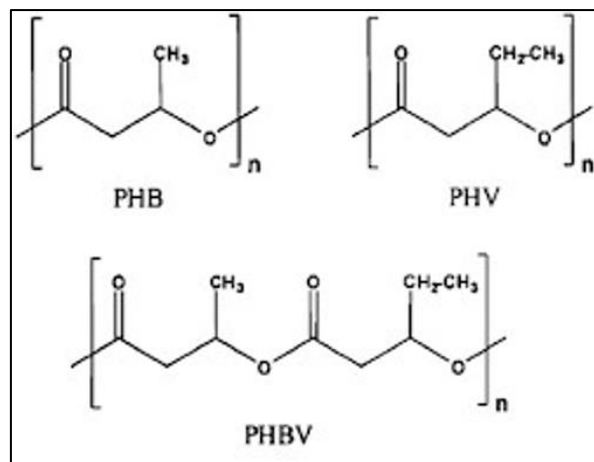


Figure I.11 : Les homopolymères PHB et PHV et leur copolymère PHBV.[16]

II.5.2. Applications et propriétés

Les applications industrielles du PHBV (Figure I.12) sont variées : emballages alimentaires, films, pièces automobiles, carton enduit, et bouteilles d'eau. En biomédical, sa biocompatibilité permet son utilisation sans risque de rejet, et sa structure chimique permet la greffe de principes actifs pour des médicaments à libération contrôlée.[15]

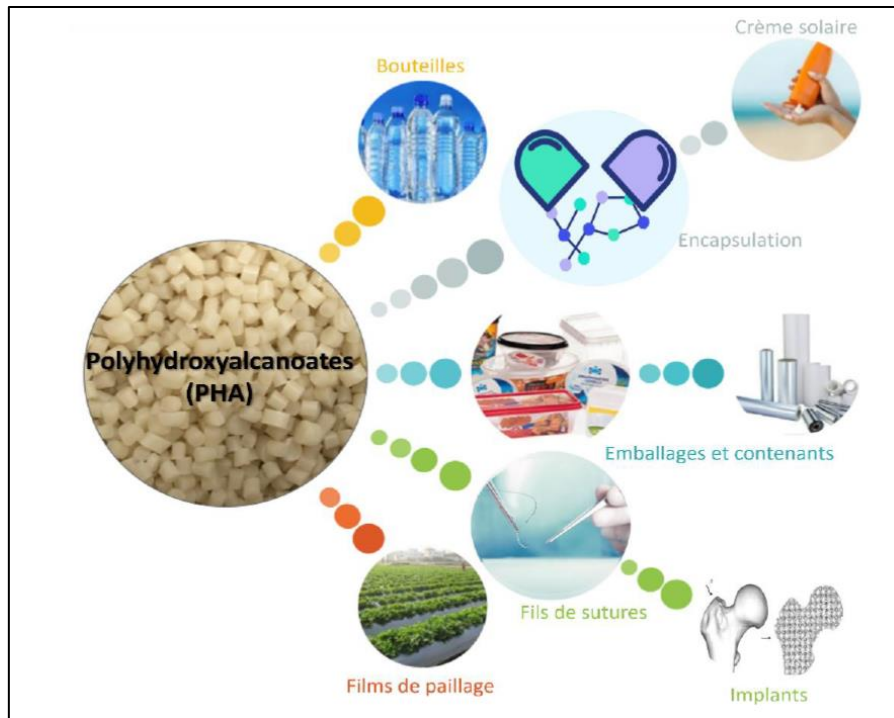


Figure I.12 : Application du PHBV.[1]

Cependant, il est moins compétitif que les thermoplastiques conventionnels en raison de sa structure cristalline qui le rend rigide et cassant, et il est sensible à la dégradation thermique, affectant sa masse molaire et sa viscosité. La dégradation se fait par coupure de chaîne (Figure I.13), produisant des sous-produits comme l'acide crotonique et ses oligomères. La diminution de la masse molaire est due à un mécanisme de coupure de chaîne avec élimination de l'hydrogène en position β par rapport à la liaison ester. Pour les PHAs à chaînes latérales moyennes, la dégradation thermique implique plutôt une scission de chaînes α par hydrolyse des liaisons esters.

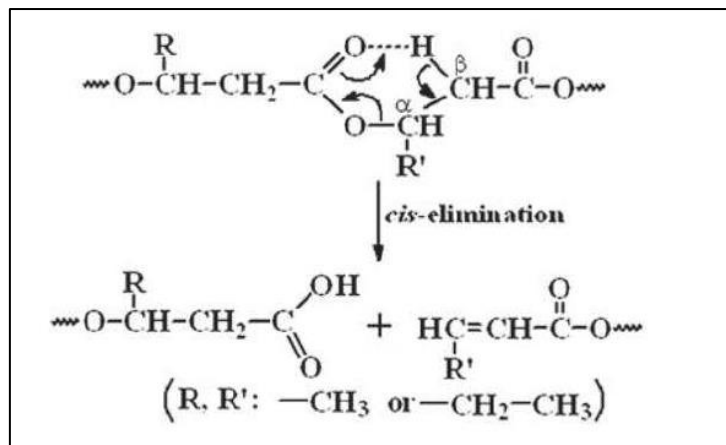


Figure I.13 : Mécanisme de coupure de chaîne aléatoire sur le PHBV.[17]

Tableau I.5 : Comparaison entre les propriétés de quelques PHA et celles du PP.[15]

Propriétés	PHB	PHBV			PP
		3 mol %	14 mol %	25 mol %	
Température de fusion (°C)	175	170	150	137	176
Température de transition vitreuse (°C)	15	-	-	-1	-10
Cristallinité (%)	80	-	-	40	70
Module d'Young (GPa)	3.5	2.9	1.5	0.7	1.7
Contrainte à la rupture (MPa)	40	38	35	30	33
Allongement à la rupture (%)	5	-	-	-	230
Résistance au choc (J/m)	50	60	120	400	45

La température de fusion du PHB (175 °C) est proche de celle du PP (176 °C), tandis que sa température de transition vitreuse (15 °C) est nettement supérieure à celle du PP (-10 °C). La contrainte à la rupture du PHB (40 MPa) dépasse celle du polypropylène (33 MPa). Cependant, son allongement à la rupture (5 %) est considérablement inférieur à celui du PP (230 %).

L'intégration du co-monomère HV dans la chaîne de PHB entraîne des modifications significatives de ses caractéristiques physiques. Par exemple, l'ajout de 25 % mol de HV au PHB réduit le taux de cristallinité de 80 % à 40 % et augmente la résistance au choc de 50 J/m à 400 J/m.

Ainsi, les propriétés du PHBV peuvent être ajustées en fonction de la teneur en HV. Une augmentation de la teneur en HV entraîne une diminution de la température de fusion (T_m), de la température de transition vitreuse (T_g), de la cristallinité et de la perméabilité à l'eau, tout en augmentant la résistance au choc.[15]

Le PHBV suscite un grand intérêt chez les chercheurs et les industriels en raison de son origine naturelle, de sa biodégradabilité, de sa biocompatibilité et de sa thermoplasticité. Ces propriétés variées rendent ce biomatériau prometteur pour les applications industrielles. Cependant, son coût élevé est un inconvénient majeur, avec un prix de 10-12 €/kg, soit environ six fois supérieur à celui du polypropylène (PP), qui est d'environ 1,9 €/kg [15]. Pour réduire son coût, on favorise l'ajout de renforts, tels que d'autres polymères, des nanocharges ou des fibres végétales. Parmi ces options, le choix des fibres végétales est le meilleur en raison de leur caractère renouvelable et biodégradable.

III. Les fibres végétales comme renfort de composites

III.1. Présentation des fibres naturelles

Les fibres naturelles sont employées dans les composites depuis 3000 ans, comme en témoignent les anciennes techniques égyptiennes qui mélangeaient paille et argile pour édifier des murs. Au cours des dix dernières années, les composites renforcés de fibres naturelles ont suscité un intérêt accru de la part du milieu universitaire et de nombreuses industries. Il existe une large gamme de fibres naturelles qui peuvent être utilisées comme renforts ou charges.[5]

Les fibres naturelles se subdivisent en trois grandes catégories selon leur origine : [18]

- **les fibres animales** : qui proviennent des poils, telles que la toison animale, et des sécrétions telle que la soie.
- **Les fibres minérales** : provenant principalement de roches, comme l'amiante. Leurs caractéristiques communes sont leurs capacités de résistances à la chaleur et leur pouvoir d'isolation thermique. Cette nature de fibres doit être manipulée avec de grandes précautions, car elle est très toxique pour l'appareil respiratoire de l'homme.
- **Les fibres végétales** : provenant de différentes sources tel que les plantes à fibres libériennes (extraites de la partie extérieure de la tige, comme le lin, chanvre, jute, kénaf et ramie), les feuilles (celles du sisal, du bananier et du palmier), les fruits (le coir ou fibre de coco), les herbes (l'arundo donax), le bois (résineux et feuillus), les fibres extraites des poils séminaux des graines (comme le coton et le kapok) et les fibres extraites des tiges ou des troncs (la paille de blé, de riz, d'orge ou d'autres cultures telles que le bambou).

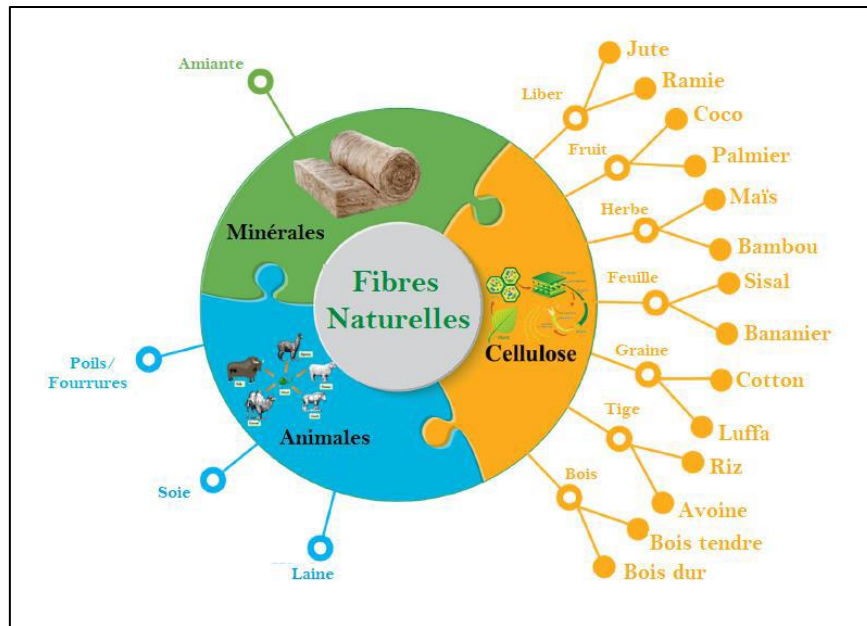


Figure I.14 : Différents types de fibres naturelles.[1]

III.2. Structure et morphologie des fibres végétales

Les fibres végétales peuvent être décrites comme des matériaux composites à plusieurs couches. Leurs divers composants suivent une organisation précise. Ces fibres se composent d'une paroi cellulaire primaire souple et hydrophile (P), ainsi que de trois parois cellulaires secondaires plus rigides et hydrophobes (S1, S2, S3) (Figure I.15). Ces parois cellulaires comprennent des microfibrilles cristallines (chaînes de cellulose assemblées) disposées de manière hélicoïdale et liées entre elles par la lignine et les hémicelluloses.[19]

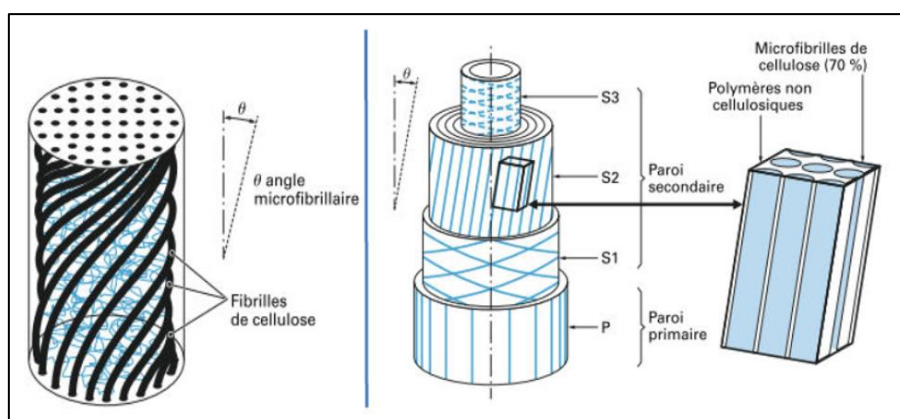


Figure I.15 : Organisation structurale d'une fibre élémentaire.[19]

La paroi secondaire, considérée comme un composite organisé constitué de plusieurs polymères tels que les microfibrilles de cellulose et une matrice amorphe de

lignine/hémicellulose, joue un rôle crucial dans les propriétés physico-chimiques et mécaniques des fibres, du fait de son angle microfibrillaire relativement faible. Cet angle, définissant l'orientation des microfibrilles par rapport à l'axe principal de la fibre, influence les caractéristiques des fibres de renfort. Les faibles angles favorisent une résistance et une rigidité élevées des fibres, tandis que les angles plus larges induisent une ductilité.[19]

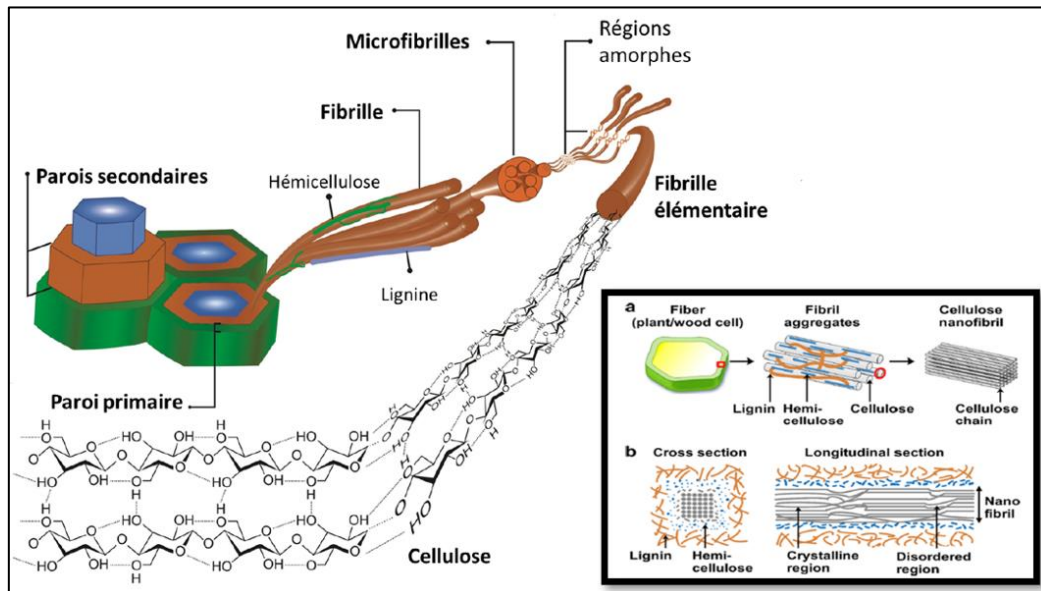


Figure I.16 : Fibre végétale à différentes échelles (méso et microscopique).[20,21]

D'un point de vue morphologique, les fibres végétales affichent une diversité notable selon leur provenance. Leurs dimensions sont soumises à l'influence de la maturité de la plante et des conditions environnementales durant sa croissance. Cette variabilité peut se manifester de manière significative, même le long d'une seule fibre. En outre, l'épaisseur de la paroi cellulaire des fibres varie en fonction de la porosité des fibrilles, ajoutant ainsi une dimension de complexité à leur structure.[22]

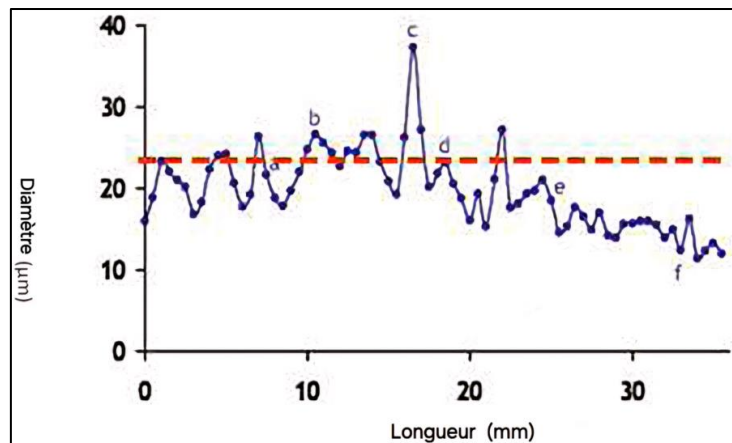


Figure I.17 : Variation du diamètre d'une fibre végétale en fonction de sa longueur. [22]

III.3. Composition chimique des fibres végétales

Les fibres lignocellulosiques sont constituées d'un réseau de composés macromoléculaires, dont les principaux sont la cellulose, les lignines, les hémicelluloses et les pectines. Une bonne compréhension de la composition chimique de ces éléments est essentielle pour appréhender leur impact sur les propriétés des fibres végétales.

Les substances de faible masse moléculaire telles que les matières extractibles et les composés inorganiques ne seront pas traitées dans cette partie. Étant présentes en moindre proportion dans les fibres, elles ont peu d'impact sur leurs propriétés mécaniques et physiques. [22]

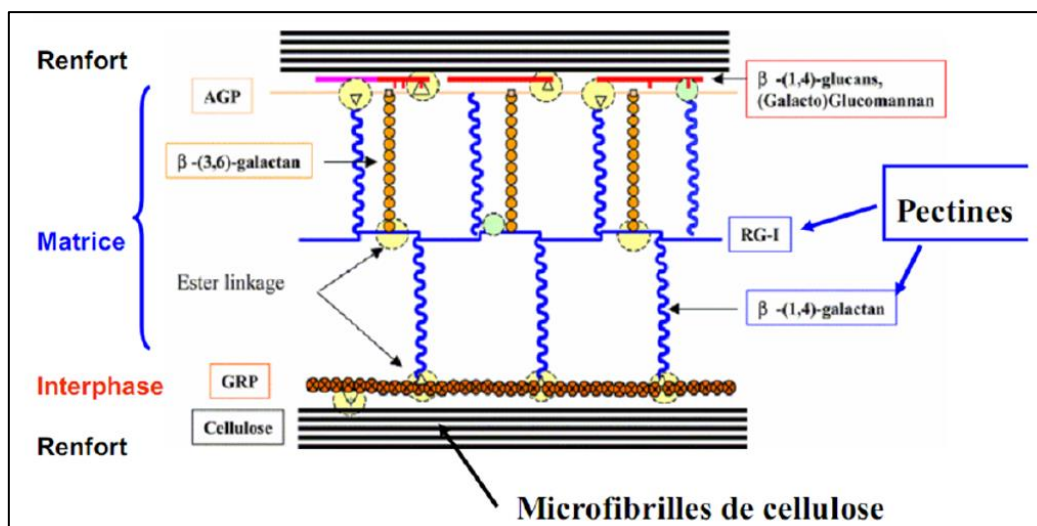


Figure I.18 : Schéma représentatif des compositions chimiques des fibres végétales. [20]

III.3.1. La cellulose

La cellulose est un des constituants polysaccharidiques de la paroi des cellules des plantes de formule empirique $(C_6H_{10}O_5)_n$. Elle joue un rôle structural à la base de l'architecture de la paroi des plantes c'est aussi le principal composant des fibres végétales. Il s'agit du composé organique renouvelable le plus abondant sur Terre, représentant environ la moitié de la biomasse. La cellulose est un homopolymère linéaire constitué d'unités de β -D-glycopyranose. Ce polysaccharide forme des chaînes linéaires grâce à de nombreuses liaisons hydrogène entre les chaînes de cellulose, permettant ainsi la formation de structures cristallines sous forme de microfibrilles. La cellulose des parois végétales est fortement cristallisée (environ 75% de la structure totale), bien qu'il existe des zones amorphes où l'agencement des chaînes est plus irrégulier.[23]

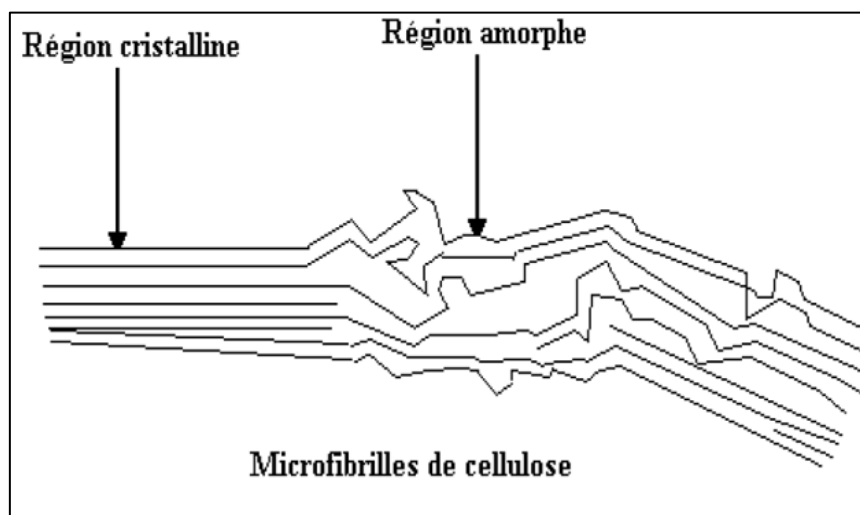


Figure I.19 : Morphologie d'un microfibrille cellulosique.[24]

Le degré de cristallinité varie selon les espèces. Cette forte cristallisation, combinée aux propriétés mécaniques élevées de la cellulose, dont le module de Young est d'environ 137 GPa, confère une très grande rigidité aux microfibrilles de cellulose des parois secondaires.

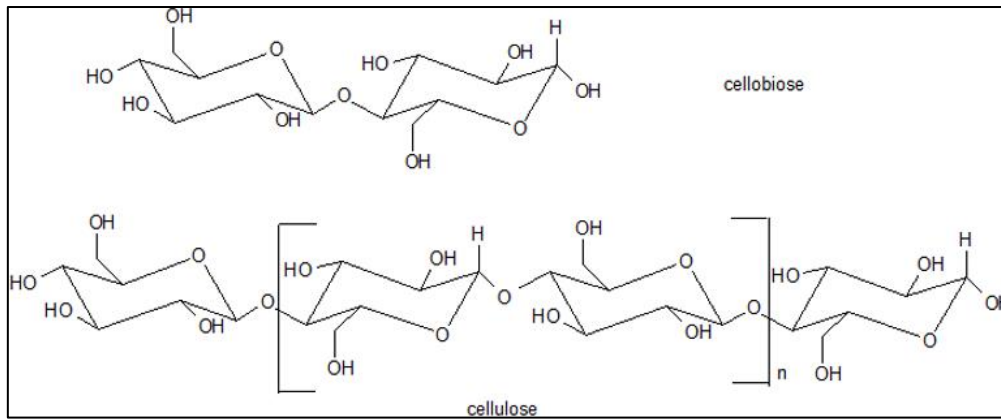


Figure I.20 : Structure chimique de la cellulose.[24]

III.3.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont les polysaccharides les plus répandus dans la nature après la cellulose. Ce sont une classe de polymères amorphes, hydrophiles, solubles en milieu alcalin et facilement hydrolysables par les acides. Les hémicelluloses font référence à tous les polysaccharides qui ne sont ni cellulosiques, ni pectiques présents dans la paroi cellulaire végétale. Elles jouent un rôle fondamental dans le maintien d'une architecture pariétale organisée en servant d'agent de pontage entre la cellulose polaire et la lignine de nature hydrophobe : des liaisons hydrogène sont formées avec les microfibrilles de cellulose et des liaisons covalentes avec les lignines.

Les hémicelluloses sont constituées d'une chaîne de monosaccharides, qui peuvent être soit d'un seul type de monomère (homopolysaccharide), soit de plusieurs types de monomères (hétéropolysaccharide), ce qui explique leur grande diversité structurale. Elles se composent de cycles à 5 et 6 carbones : des hexoses (glucose, mannose, galactose), des pentoses (arabinose, xylose) et des désoxyhexoses (rhamnose, fucose). De plus, elles contiennent en moindre quantité des acides uroniques comme l'acide glucuronique et l'acide galacturonique.[8]

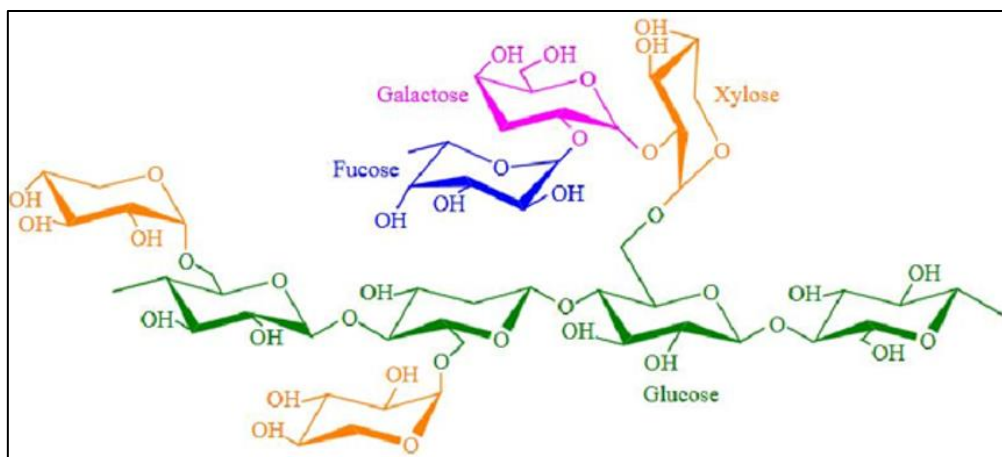


Figure I.21 : Structure chimique de l'hémicellulose.[25]

III.3.3. Les lignines

La lignine est une matière organique renouvelable. Elle se dépose dans la paroi secondaire de certaines cellules végétales, leur conférant solidité et, étant hydrophobe, leur octroie également une imperméabilité. Les lignines sont des polymères phénoliques tridimensionnels et amorphes, composés de trois types d'unités phénylpropane (les alcools p-coumarylique, sinapylique et coniférylique). La structure des lignines varie selon la provenance des fibres naturelles choisies, et pour une même origine végétale, elle diffère entre la lignine des parois des fibres et celle de la lamelle.[23]

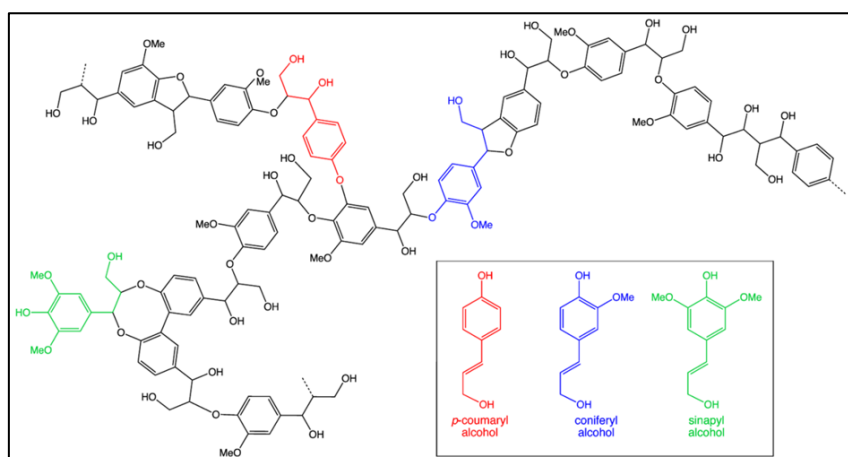


Figure I.22 : Structure chimique de la lignine composée de trois types d'unités phénylpropane.[26]

III.3.4. Les pectines

Les pectines sont des polysaccharides hydrophiles qui assurent la cohésion des tissus végétaux. Principalement composées d'homogalacturonanes, de rhamnogalacturonanes et de

galactanes, ces chaînes de pectines peuvent former des liaisons ioniques entre elles. Ce phénomène conduit à la formation d'un gel, contribuant ainsi au stockage de l'eau dans les parois cellulaires. L'eau s'insère entre les chaînes de pectines et d'hémicelluloses, jouant ainsi le rôle de plastifiant au sein des parois végétales. Le rouissage vise à éliminer une partie des pectines de la lamelle mitoyenne afin de faciliter l'extraction des fibres. [25,27]

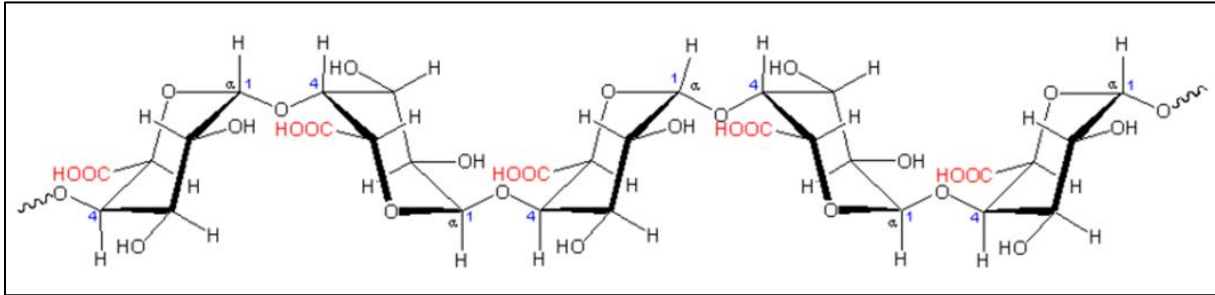


Figure I.23 : Structure chimiques des pectines.[25]

III.3.5. Les extractibles

Ces composés chimiques, constitutifs de la paroi cellulaire, comprennent principalement des matières grasses, des acides gras, des alcools gras, des phénols, des terpène...etc qui peuvent être extraits par différents types de solvants.[24]

III.4. Propriétés des fibres végétales

La densité, la résistivité électrique, la résistance à la traction, le module de Young, l'absorption d'humidité et le degré de cristallinité des fibres dépendent de leur composition chimique et de leur structure interne. En général, les fibres avec une forte teneur en cellulose, un haut degré de polymérisation de la cellulose et un faible angle microfibrillaire regroupent les meilleures propriétés mécaniques.

Les fibres riches en lignine, avec un faible rapport L/D et un angle microfibrillaire élevé, présentent une résistance et un module de Young plus faibles, mais elles sont plus extensibles. En plus de la composition chimique et de la structure, les défauts survenant durant la croissance des plantes influencent également les propriétés mécaniques des fibres.[24]

Il existe deux modes de rupture en traction : intercellulaire et intracellulaire. Pour les fibres riches en cellulose, comme celles de la banane et de l'ananas, les fissures se répandent à travers les liaisons faibles entre les cellules, entraînant une rupture intercellulaire sans détériorer les microfibrilles. En revanche, pour les fibres à faible teneur en cellulose, les fissures se propagent à travers les cellules, entraînant une rupture intracellulaire avec retrait

microfibrillaire. L'allongement des fibres dépend du degré de cristallinité, de l'orientation et de l'angle des microfibrilles par rapport à l'axe des fibres.

Les fibres lignocellulosiques changent de dimensions et de propriétés en fonction de leur teneur en humidité. Une augmentation de l'humidité diminue la résistivité électrique des fibres. La capacité des fibres à absorber ou désorber l'humidité doit être prise en compte pour évaluer leur comportement dans diverses applications.[24]

L'hémicellulose joue un rôle crucial dans les propriétés plastiques des fibres, tandis que la lignine agit comme un adhésif, un rigidifiant et un durcisseur pour les fibres lignocellulosiques. Le Tableau I.6 représente quelques propriétés physiques de fibres lignocellulosiques

Tableau I.6 : Propriétés physiques de quelques fibres végétales.[24]

Nature des fibre	Diamètre (µm)	Longueur (mm)	Facteur de forme (L/D)	Angle microfibrillaire (°)	Densité (Kg/m³)	Reprise de l'humidité (%)
Abaca	17.0-21.4	4.6-5.2	257	-	1500	14.0
Bagasse	20	1.7	-	-	550-1250	-
Banane	-	2.0-3.8	-	11-12	1300-1350	-
Bambou	10-40	2.7	-	-	1500	-
Coco	16.2-19.5	0.9-1.2	64	34-49	1250	13.0
Coton	11.5-17.0	20-64	2752	20630	1550	8.5
Lin	17.8-21.6	27.4-36.1	1258	5	1400-1500	12.0
Chanvre	17.0-22.8	8.3-14.1	549	6.2	1400-1500	12.0
Jute	15.9-20.7	1.9-3.2	157	8.1	1300-1500	17.0
Kapok	15-35	32	724	-	384	10.9
Kénaif	17.7-21.9	2.0-2.7	119	-	1220-1400	17.0
Ananas	20-80	-	-	6-14	1520-1560	-
Ramie	28.1-35.0	60-250	4639	-	1550	8.5
Sisal	18.3-23.7	1.3-3.1	115	10-22	1300-1500	14.0
Malva	65-100	400	-	11-12	1104	-

De plus, le Tableau I.7 présente les propriétés mécaniques de quelques fibres végétales.

Tableau I.7 : Propriétés mécaniques de quelques fibres végétales [24].

Propriétés	Force de traction (MPa)	Module de Young (GPa)	Allongement à la rupture (%)
Abaca	12	41	3.4
Banane	529-914	27-32	1-3
Ananas	413-1627	60-82	0-1.6
Sisal	80-840	9-22	2-14
Bambou	575	27	-
Lin	500-900	50-70	1.3-3.3
Chanvre	310-750	30-60	2-4
Jute	200-450	20-55	2-3
Kénaf	295-1191	22-60	-
Ramie	915	23	3.7
Coco	106-175	6	15-40
Coton	300-700	6-10	6-8
Kapok	93.3	4	1.2
Malva	986.46	17.86	-

III.5. L'utilisation des fibres végétales comme renfort des matériaux composites entre avantages et inconvénients

L'intérêt croissant pour l'utilisation des fibres végétales en tant que renfort dans les matériaux composites découle de leur contribution significative au développement de composites à la fois performants et respectueux de l'environnement. Ces matériaux bénéficient de plusieurs avantages, notamment leur caractère renouvelable, non toxique, recyclable, ainsi que leur faible coût et leur densité réduite. Cependant, leur utilisation comme renfort présente des limitations, telles qu'une résistance relativement faible à la flexion et à la compression, ainsi qu'une sensibilité accrue à des facteurs environnementaux tels que la température et l'humidité. En effet, une augmentation de l'humidité peut entraîner une diminution des propriétés mécaniques et de la stabilité dimensionnelle des composites. De plus, les

constituants chimiques des fibres végétales, notamment l'hémicellulose, la lignine et les pectines, sont thermiquement instables et tendent à se dégrader à des températures relativement basses (inférieures à 500°C). Un autre inconvénient potentiel de ces fibres est une adhérence interfaciale limitée entre la fibre et la matrice, étant donné que l'efficacité du renforcement des fibres naturelles dépend largement de leur capacité à transférer l'effort de la matrice aux fibres, ce qui nécessite une bonne adhésion à l'interface fibre naturelle/matrice.[24]

III.6. Optimisation de l'interface matrice/fibre végétale

Les propriétés des matériaux composites dépendent non seulement des propriétés de leurs constituants individuels, mais aussi de l'interface fibre/matrice. La nature hydrophile des fibres naturelles, due à la présence de groupes hydroxyle, les rend incompatibles avec la plupart des polymères hydrophobes, ce qui diminue les propriétés mécaniques des composites [28]. Une bonne adhésion à l'interface est nécessaire pour un transfert de contrainte efficace. De plus, les fibres naturelles hydrophiles rencontrent des difficultés à se disperser dans les matrices hydrophobes, créant des liaisons hydrogène entre elles [29]. Leur sensibilité à l'humidité affecte aussi la stabilité dimensionnelle des composites. [30]

Pour améliorer la compatibilité entre le polymère et les fibres naturelles, réduire leur absorption en eau et prévenir leur agrégation, la surface des fibres peut être modifiée par des méthodes physiques, chimiques [31] ou enzymatiques [32]. Ces méthodes varient en efficacité concernant l'adhésion entre la matrice et les fibres.[33,8]

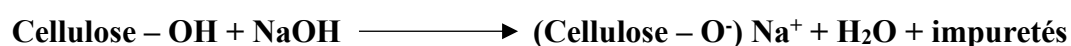
III.7. Modifications des fibres végétales

III.7.1. Traitements chimiques

III.7.1.1. Traitement alcalin

C'est le traitement des fibres le plus couramment utilisé, il est également connu sous le nom de mercerisation. Cette méthode ancienne est largement employée dans le domaine du textile et est aussi fréquemment utilisée avec les fibres végétales destinées au renforcement des thermodurcissables et des thermoplastiques.

Le schéma de la réaction de l'hydroxyde de sodium avec la cellulose est le suivant:



Ce traitement permet d'éliminer les composants indésirables des fibres, tels que l'hémicellulose, la lignine, la pectine et les huiles, entraînant ainsi des modifications dimensionnelles, morphologiques et mécaniques. La surface texturée par l'apparition des microfibrilles devient rugueuse, ce qui facilite l'accrochage physique et améliore l'imprégnation de la matrice.[23]

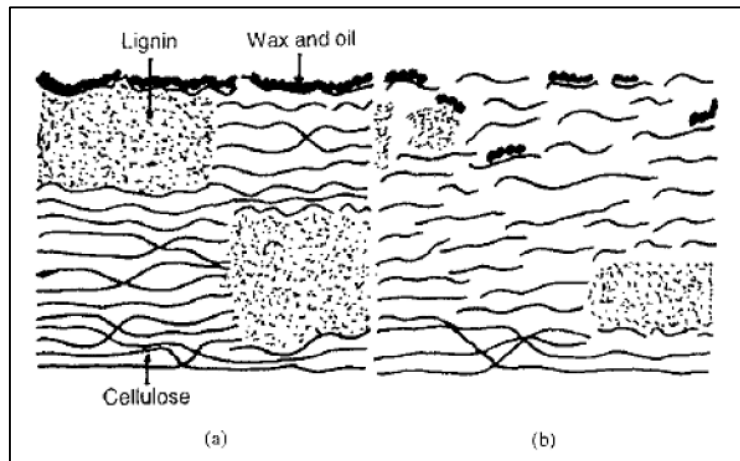


Figure I.24 : Structure typique d'une fibre cellulosique non traitée (a) et mercerisée(b).[24]

Après un traitement alcalin, le taux de cristallinité des fibres augmente en raison de l'élimination des parties amorphes. Cependant, la soude à certaines concentrations peut réduire la cristallinité des fibres. L'amélioration des propriétés mécaniques après traitement alcalin dépend étroitement de la conservation de cette cristallinité. En effet, un traitement à haute concentration de soude ou prolongé peut entraîner une extraction excessive de l'hémicellulose et de la lignine, ce qui endommage et dégrade les parois cellulaires, diminuant ainsi les propriétés mécaniques des fibres.

Le traitement alcalin influence également les propriétés thermiques des fibres naturelles. *Narendar et Dasan, 2014 [34]* ont étudié la modification chimique des fibres de noix de coco et ont montré qu'un traitement à la soude à une concentration de 5% pendant 4 heures améliore la stabilité thermique des fibres.

III.7.1.2. Traitement au silane :

La modification des fibres végétales avec des silanes a été largement étudiée. Les silanes, composés chimiques de formule $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ tels que les alcoxydes de silicium, sont hydrophiles. Ils possèdent différents groupements associés au silicium, permettant à une extrémité de se lier à la fibre hydrophile et à l'autre à la matrice, servant ainsi d'agent de pontage entre les

phases du composite. L'absorption des silanes dépend de plusieurs facteurs, notamment la température, le pH, le temps d'hydrolyse et la fonctionnalité.

Agrawal et al., (2000) [35] ont étudié l'effet de la modification chimique des fibres de palmier avec des silanes. Ils ont montré que ce traitement améliore la compatibilité entre les fibres et la résine, tout en augmentant la résistance à la traction et la stabilité thermique des composites.[5]

III.7.1.3. Traitement au permanganate

Le traitement au permanganate (ions MnO^{4-}) vise à créer des sites radicalaires dans la cellulose des fibres naturelles, augmentant ainsi leur réactivité avec les matrices polymères. Ce traitement utilise généralement du permanganate de potassium (KMnO^4) en solution (dans l'acétone) à différentes concentrations, avec une durée de trempage de 1 à 3 minutes, après un prétraitement alcalin. Ce procédé réduit le caractère hydrophile des fibres naturelles, diminuant ainsi l'absorption d'eau des composites renforcés par ces fibres. La tendance hydrophile de la fibre diminue à mesure que la concentration de KMnO^4 augmente. Toutefois, des concentrations supérieures à 1% peuvent entraîner la dégradation des fibres naturelles.[23]

III.7.1.4. Traitement par acétylation

Le traitement par acétylation est une méthode employée pour modifier la surface des fibres végétales afin de les rendre moins hydrophiles. Ce procédé consiste à faire réagir les groupes hydroxyles (-OH) des fibres avec des groupements acétyles ($\text{CH}_3\text{CO}-$), transformant ainsi la surface de la fibre en une surface hydrophobe. Les groupes hydroxyles impliqués dans cette réaction se trouvent aussi bien dans les composants minoritaires de la fibre (hémicelluloses et lignine) que dans la cellulose amorphe. Les groupes hydroxyles des zones cristallines de la fibre, en revanche, sont trop compactés par des liaisons intermoléculaires fortes pour être accessibles aux réactifs chimiques. Les réactions d'acétylation sont représentées dans les figures ci-dessous :[36]

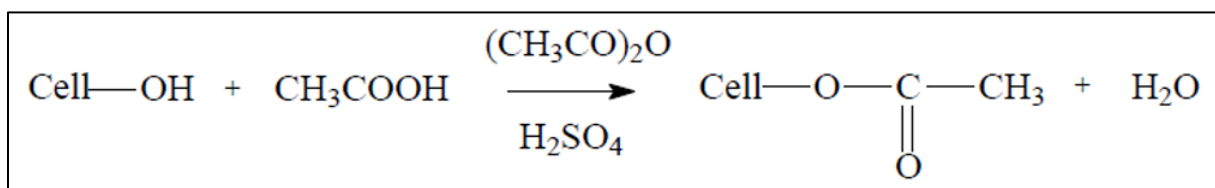


Figure I.25 : Acétylation avec un catalyseur acide.[36]

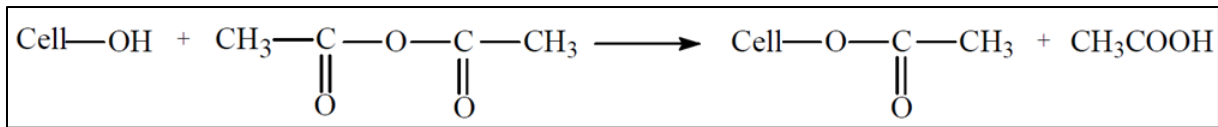
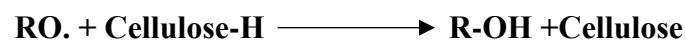


Figure I.26 : Acétylation sans catalyseur acide.[36]

Étant donné que l'acide acétique ne réagit pas facilement avec la cellulose, il est remplacé par l'anhydride acétique. Pour accélérer la réaction, les fibres peuvent être préalablement trempées dans l'acide acétique, puis traitées avec l'anhydride acétique pendant 1 à 3 heures. Ce traitement améliore la stabilité thermique des fibres végétales et réduit significativement leur hygroscopicité.

III.7.1.5. Traitement au peroxyde

En raison de la facilité du processus de la modification chimique et de l'amélioration des propriétés mécaniques des fibres, ce type de traitement a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. En effet, les peroxydes organiques ont tendance à se décomposer facilement en radicaux libres (RO.) qui réagissent avec les groupements hydrogènes de la cellulose et de la matrice également :[24]



III.7.1.6. Addition d'un compatibilisant (Agent de couplage)

Parmi les agents de couplage organiques, les anhydrides tels que l'anhydride maléique, l'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique sont les plus couramment utilisés pour les composites renforcés par des fibres. L'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique possèdent deux groupements fonctionnels (par exemple, les groupes carboxylate -COO-) qui peuvent se lier aux fibres par estérification et liaison hydrogène. L'anhydride maléique, en revanche, est un composé carbonyle insaturé contenant une double liaison carbone-carbone (-C=C-) et deux groupements carboxylate (-COO-). Cette structure unique accroît considérablement la réactivité de la liaison carbone-carbone avec la matrice hydrophobe, aboutissant à une réaction ou une adhésion forte à l'interface.[36]

III.7.2. Traitements physiques

Les fibres de renfort peuvent être soumises à des traitements physiques ou chimiques. Les méthodes physiques, comme l'étirage, le calandrage, le traitement thermique et la fabrication de fils hybrides, n'altèrent pas la composition chimique des fibres. Elles agissent plutôt sur la

structure physique de la surface, modifiant ainsi les liaisons mécaniques des fibres dans les matrices polymères.

La décharge électrique, incluant le traitement Corona et le plasma froid, est une autre méthode de traitement physique des fibres. Le traitement Corona est particulièrement intéressant pour l'oxydation et l'activation de la surface, car il modifie l'énergie de surface des fibres cellulosiques. Des effets similaires peuvent être obtenus avec le traitement au plasma froid. Selon la nature et le type de gaz utilisé, diverses modifications de surface peuvent être réalisées : la réticulation de la surface, l'augmentation ou la diminution de l'énergie de surface, ainsi que la génération de radicaux et de groupements réactifs.

Les techniques par décharge électrique, notamment le traitement Corona et le plasma froid, sont bien adaptées pour les polymères non réactifs comme le polystyrène, le polyéthylène et le polypropylène. Ces procédés ont également prouvé leur efficacité sur les fibres cellulosiques, permettant de diminuer la viscosité à l'état fondu des composites cellulose/polyéthylène et d'améliorer leurs caractéristiques mécaniques.[37]

III.7.3. Traitements enzymatiques

Les traitements enzymatiques sont perçus comme une solution prometteuse pour la modification de surface des fibres naturelles. En effet, ce type de traitement biologique s'inscrit dans une approche respectueuse de l'environnement et de la santé, les enzymes étant des protéines biodégradables et non toxiques. Les enzymes sont particulièrement efficaces pour extraire les composés non cellulosiques grâce à leur spécificité d'action.

Aehle a identifié plusieurs autres avantages des technologies enzymatiques, notamment la réduction des coûts de traitement, les économies d'eau et d'énergie, ainsi que l'amélioration de la qualité des produits traités. Cependant, les industriels restent réticents à adopter ces traitements en raison de leur durée d'action plus longue comparativement aux méthodes chimiques et physiques. [8]

Comme évoqué antérieurement dans ce chapitre, une variété de fibres végétales est disponible. Dans cette étude, nous donnerons une attention particulière à la fibre de Malva, motivée par diverses raisons, notamment la valorisation des ressources locales, la disponibilité de cette plante et ses excellentes propriétés mécaniques.

IV. Fibres de Malva

IV.1. Description de la plante de Malva

Malvasylvestris L., connue sous le nom de « Mauve » ou « Mejr » en Kabyle, est une plante herbacée de la famille des Malvacées. Elle pousse spontanément dans les terrains incultes, le long des haies et au bord des chemins. Ce genre de plante est largement réparti dans les régions tempérées, particulièrement en Europe, Asie et en Afrique du Nord. Les tiges de Malva peuvent varier en longueur, atteignant généralement 40 à 150 cm. Elles sont souvent dressées, mais peuvent également être rampantes ou ascendantes. Les feuilles sont alternes, palmées ou lobées avec une texture douce et souvent poilue. Ses fleurs sont actinomorphes (radialement symétriques), de couleur violette parfois striées de veines plus foncées.



Figure I.27 : Plante de Malva.

IV.2. Les fibres de Malva

Les fibres des Malva sont des fibres végétales naturelles extraites des tiges de la Mauve. Elles sont utilisées comme renfort de matrices polymères pour produire des matériaux composites. Ces fibres sont longues, douces de couleur blondes avec de légères brillances et représentent des propriétés mécaniques intéressantes.



Figure I.28 : *Fibres de Malva.*

Cette fibre, encore peu connue et sous-exploitée par les industries, présente une lacune significative en termes de données disponibles sur ses propriétés et sa composition. Les informations actuellement disponibles sont énumérées ci-dessous.

IV.3. Propriétés des fibres de Malva

Les fibres de Malvasylvestris se distinguent par leur stabilité thermique jusqu'à 301 °C, un paramètre clé lors de leur traitement avec des polymères thermoplastiques. L'analyse thermique a également révélé un rendement de charbon de 30,31 %. Grâce à leur densité relativement faible (1,104 g/cm³), elles sont adaptées aux applications nécessitant des matériaux légers. Leur diamètre moyen (100µm), indice de cristallinité (60,9 %), teneur en cellulose (75,7 %) et température de dégradation maximale (355 °C) sont comparables à ceux des fibres cellulosiques naturelles courantes et nouvelles. Les observations morphologiques ont confirmé la rugosité de leur surface à l'état brut. Les fibres de Malvasylvestris s'avèrent être un matériau approprié pour la fabrication de composites verts, servant de renfort et/ou d'additif. [38,39]

V. Mise en œuvre des composites renforcés par des fibres végétales

Les techniques de fabrication des composites renforcés par des fibres naturelles sont similaires à celles des composites à fibres de verre, carbone ou aramide. Les principaux procédés utilisés sont l'extrusion pour les thermoplastiques, l'imprégnation pour les tissus et fils, et le dépôt pour les composites en sandwich.

Ces procédés sont souvent suivis d'un moulage qui détermine les formes du matériau composite. Le moulage peut être effectué de plusieurs manières.

Avant de procéder à l'énumération des différents types de moulages, nous allons parler de l'influence de l'humidité dans les composites qui est un paramètre important durant la mise en œuvre de ces derniers.

V.1. Influence de l'humidité

Le séchage des fibres avant le renforcement est important, car l'eau présente à la surface de la fibre peut détériorer l'adhérence à l'interface fibre/matrice. Cet aspect est particulièrement important puisque des vides ou pores peuvent se former dans la matrice pendant la polymérisation (la plupart des résines thermodurcissables polymérisent à des températures supérieures à 100°C, et les thermoplastiques à des températures bien au-dessus de la vaporisation de l'eau). Ces deux phénomènes entraînent une diminution des propriétés mécaniques des composites renforcés de fibres naturelles. Par exemple, pour les composites jute/époxyde, la résistance à la traction des fibres préalablement séchées à 1% d'humidité augmente d'environ 10% par rapport à celle des fibres séchées à 10% d'humidité. De même, on observe une augmentation d'environ 20% de la rigidité. Le séchage des fibres peut être réalisé dans une étuve sous vide à différentes températures pour atteindre différents taux d'humidité.[37]

V.2. Différents types de moulages

V.2.1. Moulage au contact

Le moulage au contact est la technique la plus basique et nécessite le moins d'équipements. Des moules en bois verni, en métal, ou autres matériaux sont utilisés, sur lesquels on applique successivement : un lubrifiant, une couche de surface optionnelle, puis des couches de renforts imprégnées de résine, qui polymérisent à température ambiante avec un rouleau.[40]

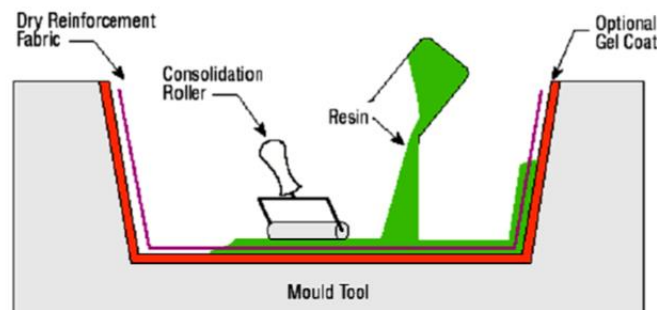


Figure I.29 : Moulage au contact.[40]

V.2.2. Moulage par projection

Dans cette technique, la résine et les fibres de renfort coupées sont simultanément déposées sur une forme à l'aide d'un pistolet de projection.[40]

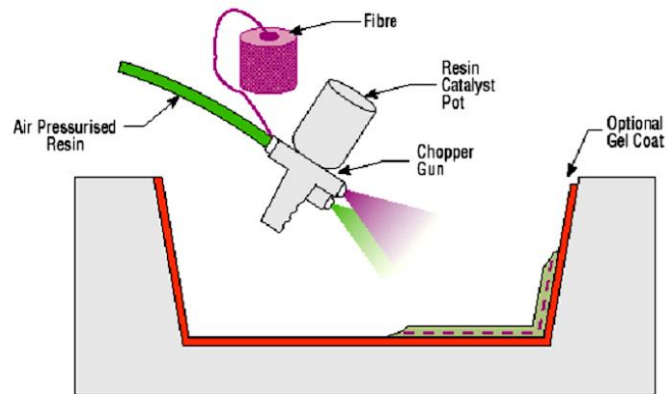


Figure I.30 : Méthode de projection simultanée.[40]

V.2.3. Moulage par compression

Le moulage par compression est l'un des procédés les plus économiques pour produire de grandes séries de pièces de petites et moyennes dimensions. Dans ce procédé, une préforme de compound de moulage (composée de résine, renfort, catalyseur et additifs prémélangés dans des proportions optimales) est placée dans la cavité d'un moule chauffé, puis pressée aux dimensions finales.[41]

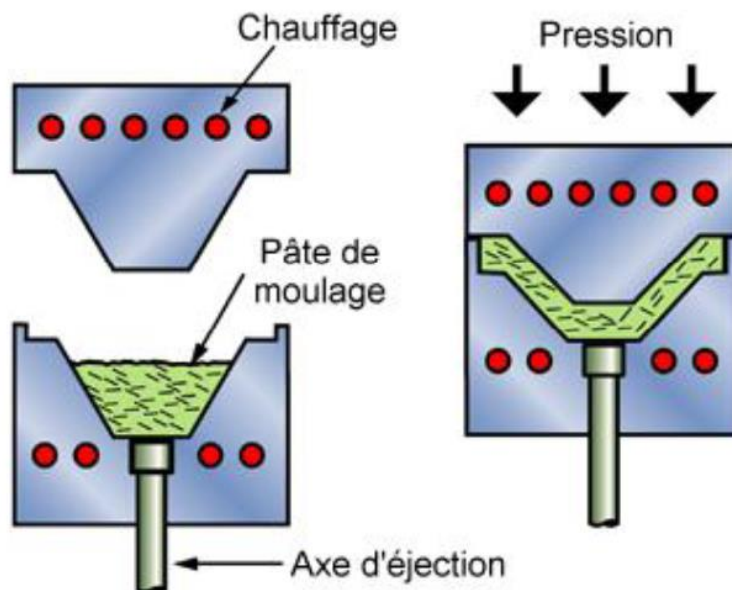


Figure I.31 : Méthode de moulage par compression.[40]

V.2.4. Moulage sous vide

Les étapes de fabrication débutent par le positionnement des renforts fibreux sur un film démoulant, lequel épouse parfaitement les contours du moule. Une membrane souple agit en tant que contre-moule, assurant l'étanchéité. L'élimination de l'air entre le moule et la membrane par aspiration crée un vide, favorisant ainsi la diffusion de la résine dans les renforts fibreux et les cavités. Une option envisageable est de coupler ce procédé avec un dispositif de chauffage dédié à la polymérisation de la résine. À température ambiante, la pression nécessaire pour faire circuler la résine est équivalente à la pression atmosphérique standard, soit 1 atm.[41]

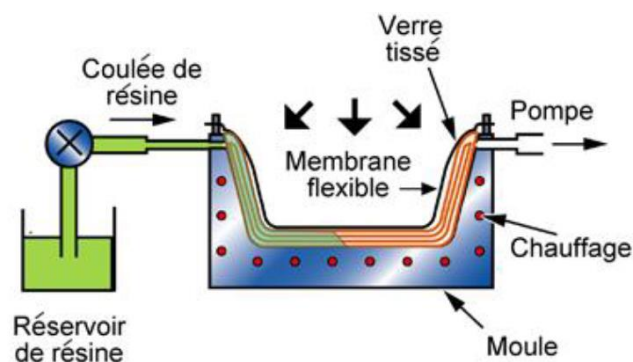


Figure I.32 : Méthode du moulage sous vide.[40]

V.2.5. Moulage par transfert de résine (RTM- Resin Transfert Molding)

Le moulage par transfert de résine implique l'imprégnation d'un renfort situé à l'intérieur d'un ensemble moule et contre-moule rigide et fermé. La résine est introduite soit par aspiration sous vide, soit par injection. Cette technique permet d'obtenir des taux volumiques élevés de fibres, ce qui se traduit par des pièces aux caractéristiques mécaniques supérieures. Ce procédé est particulièrement adapté à la fabrication de pièces profondes et aux formes complexes.[41]

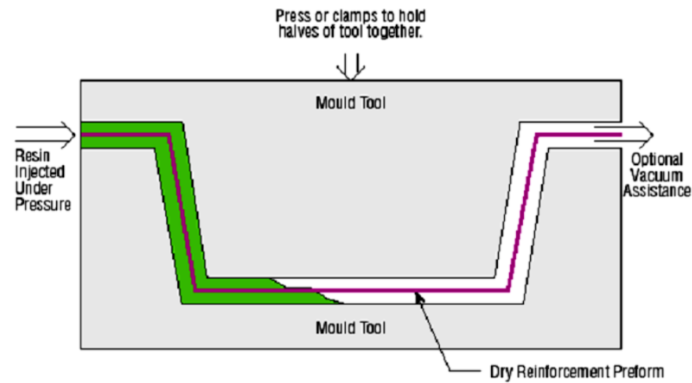


Figure I.33 : Principe du moulage par injection de résine.[40]

VI. Rappels bibliographiques

Cette partie regroupe quelques travaux réalisés sur des matériaux composites renforcés par des fibres végétales.

Russo et al. (2013) [42] ont préparé des biocomposites à base de fibres de kénaf en utilisant deux polymères biodégradables, le PBAT et le PHBV, ainsi qu'un polymère conventionnel, le PEbd. Les composites ont été élaborés dans un mélangeur interne suivi d'un moulage par compression. Les fibres de kénaf ont subi des traitements alcalins à la soude et au silane. L'étude au MEB a montré une meilleure compatibilité des fibres de kénaf avec la matrice PHBV par rapport au PBAT et au PEbd, justifiant ainsi le comportement mécanique des matériaux. Les composites à base de PHBV ont présenté une amélioration notable de la résistance à la flexion et aux chocs, grâce à une bonne adhésion interfaciale fibre/matrice. Les auteurs ont conclu que les biocomposites de fibres de kénaf avec PHBV et PBAT peuvent offrir une alternative aux thermoplastiques classiques, tout en conservant de bonnes performances et en réduisant les coûts.

Oksman et al. (2003) [43] ont examiné l'impact de l'incorporation de fibres de lin dans le PLA. Ils ont utilisé une extrudeuse baxis pour mélanger des composites contenant jusqu'à 40 % en masse de fibres, suivie d'un moulage par compression. Les résultats ont montré que la rigidité en flexion du PLA a été améliorée, passant de 3,4 à 8,4 GPa avec 30 % de fibres de lin. De plus, les composites PLA/fibres de lin ont présenté une résistance à la traction 50 % supérieure à celle des composites polypropylène/fibres de lin, couramment utilisés dans l'industrie automobile. L'analyse MEB a révélé une bonne dispersion et orientation des fibres de lin dans la matrice PLA, contribuant ainsi à l'amélioration des propriétés mécaniques.

Toutefois, l'adhésion interfaciale entre les fibres et le polymère nécessite des améliorations pour optimiser davantage les propriétés mécaniques des biocomposites.

Belhassen et al. (2008) [44] ont étudié l'effet de l'incorporation de fibres d'Alfa traitées à la soude dans une matrice biopolymère commerciale Biopar-S®, un polyester à base d'amidon. Les biocomposites ont été préparés dans un mélangeur interne, suivi d'une injection. L'incorporation de fibres lignocellulosiques a considérablement augmenté le module d'élasticité ainsi que la résistance maximale à la traction et à la flexion des biocomposites, en fonction du taux de fibres de 10 à 30 %, tout en diminuant l'allongement à la rupture. Une amélioration de la résistance aux chocs des biocomposites a également été observée. Les auteurs ont attribué l'amélioration des propriétés mécaniques à la forte adhésion entre les fibres d'Alfa et la matrice, comme démontré par les images MEB, ainsi qu'à la valeur du facteur de forme des fibres, qui dépasse la valeur critique.

Alvarez et Vazquez (2006) [45] ont étudié l'impact de l'ajout de fibres de sisal traitées et non traitées à un polymère biodégradable de type Mater-Bi® grade Y, dont la formulation précise reste inconnue. Deux méthodes de traitement ont été utilisées : le traitement alcalin à une concentration de 5 % (m/v) et l'acétylation. Les résultats ont montré que les deux traitements ont altéré la morphologie des fibres en éliminant les matériaux de cimentation, en créant des vides et en provoquant la fibrillation de la fibre. Ces modifications ont entraîné une meilleure adhésion entre les fibres traitées et la matrice, ce qui s'est traduit par une amélioration des performances mécaniques des biocomposites, notamment en termes de rigidité et de ténacité.

Pan et al. (2007) [46] ont analysé l'influence de l'incorporation de fibres courtes de kénaf à des concentrations de 0, 10, 20 et 30 % en masse dans une matrice biopolyester poly-L-lactide (PLLA). Les caractéristiques thermiques des biocomposites ont été évaluées à l'aide de diverses techniques (DSC, ATG et microscopie optique à lumière polarisée). Les résultats ont révélé que la température de transition vitreuse (T_g) n'a pas été affectée par l'ajout de fibres de kénaf, mais que la température de fusion (T_f) a légèrement augmenté et que la température de cristallisation (T_c) a significativement augmenté avec l'accroissement de la concentration en fibres dans le composite. Le taux de cristallisation était supérieur à celui de la matrice pure. Pour la cinétique de cristallisation isotherme, une réduction significative du temps de demi-cristallisation a été observée en présence de fibres. En particulier, l'ajout de 30 % de fibres de kénaf a entraîné une diminution de 46,5 % et de 28,1 % des temps de demi-cristallisation isotherme à 120°C et 140°C, respectivement, par rapport au PLLA pur. L'analyse par

microscopie optique à lumière polarisée a confirmé que l'incorporation de fibres naturelles augmentait la densité de nucléation et réduisait considérablement la taille des sphérolites, indiquant ainsi un fort effet nucléant des fibres de kénaf sur la matrice PLLA. En ce qui concerne l'étude de la stabilité thermique par ATG, il a été observé que la stabilité thermique des biocomposites diminuait par rapport au PLLA pur, d'autant plus que la concentration en fibres dans le composite augmentait.

Huang et al. (2010) [47] ont élaboré des biocomposites à base de poly(caprolactone) (PCL) et de fibres de bambou à l'aide d'un mélangeur interne. Leur analyse par DSC a révélé que les températures de fusion (T_f) et de début de cristallisation ($T_{onset c}$) des biocomposites étaient plus élevées que celles de la matrice seule. Ils ont également étudié la cinétique de cristallisation isotherme par DSC et ont observé une diminution du temps de demi-cristallisation après l'incorporation des fibres, indiquant une cinétique de cristallisation plus rapide pour les biocomposites PCL/fibres de bambou par rapport à la matrice pure à une température donnée. Cela suggère que les fibres de bambou ont agi comme agents de nucléation pour la matrice PCL. Les chercheurs ont conclu que l'ajout de fibres de bambou favorise une nucléation hétérogène et accroît la capacité de cristallisation du polymère. Des résultats similaires ont été rapportés par **Pinheiro et al. (2014) [48]** pour des biocomposites à base de PBAT et de fibres de Munguba.

Mittal et al. (2014) [49] ont étudié les propriétés rhéologiques des biocomposites composés de farine de noyaux de dattes et de deux types de biopolyesters, le PLA et le PBAT, à l'aide d'un rhéomètre AR 2000 (TA Instruments). Leur analyse a révélé que le comportement rhéologique des biocomposites était principalement visqueux, et que les modules de conservation et de perte augmentaient avec le taux de charge, passant de 0 à 40 % en masse. Pour les biocomposites à base de PLA et à des taux de charge élevés (30 et 40 %), ces modules étaient significativement plus élevés que pour les autres mélanges. Les chercheurs ont attribué ce phénomène à la présence d'agrégats de charges, confirmée par des images au microscope électronique à transmission (MET), ainsi qu'à l'absence d'interactions entre la matrice PLA et la farine de noyaux de dattes. Dans une étude similaire sur des biocomposites à base de PLA et de farines de bois menée par **Gaudin et al. (2007) [50]**, la caractérisation rhéologique a mis en évidence l'effet de renforcement de ces charges en comparant la réponse viscoélastique des biocomposites à celle de la matrice pure, avec une différence de plus d'une décade entre leurs modules de conservation.

D'après la littérature, les fibres de Malva ne sont pas suffisamment étudiées. Il y a quelques références bibliographiques traitant cette fibre. Ces dernières années, 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 reste encore non dévoilé, et ce sujet a attiré jusque-là, peu d'attention de la part des chercheurs et industriels.

Chapitre II
Matériaux et Méthodes
Expérimentales

Chapitre II

Matériaux et méthodes expérimentales

II.1. Matériaux

II.1.1. Matrice

Pour cette étude, le PHBV a été choisi comme matrice des biocomposites à mettre en œuvre, il est fourni par la société Tianan Biologic Material (Chine), sous l'appellation ENMAT Y1000P. Il se présente sous forme de granulés et renferme des additifs tels que des stabilisants thermiques et des agents nucléants. Selon le fournisseur, ce grade contient 8% en moles de groupes hydroxyvalérate (HV), ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du PHBV Y1000P.

Propriété	Valeur
Température de fusion	165-175°C
Température de transition vitreuse (Tg)	5°C
Température de dégradation	200°C
Indice de fluidité [190°C / 2,16 kg]	15-30 g/10min
Densité	1.25
Résistance à la traction	31-36 MPa
Allongement à la rupture	2.5-4 %
Module en traction	2200-3500 MPa



Figure II.1 : Granulés de PHBV.

II.1.2. Renfort

Concernant le renfort, c'est la fibre de Malva qui a été utilisée. Cette dernière a été extraite à partir de la plante de Malva qui, à son tour, a été récoltée au village TIFRIT de la commune d'AKBOU (BEJAIA) durant le mois de mars, car c'est à cette période qu'elle atteint sa maturité.



Figure II.2 : Plante de Malva.

II.1.2.1. Protocole d'extraction des fibres de Malva

Après la récolte de la plante, seules les tiges longues et épaisses sont gardées car elles contiennent de grandes quantités de fibres avec de meilleures propriétés.

Tout d'abord, les tiges ont été immergées dans une cuve contenant de l'eau pendant 20 jours (Figure II.3). Lorsque cette durée est atteinte, les fibres se détachent facilement des tiges, elles sont donc extraites manuellement, lavées plusieurs fois à l'eau distillée (les lavages sont arrêtés lors de l'obtention d'une eau claire sans impuretés), séchées à l'air libre et enfin

étuvées pendant 24 heures à 60°C afin d'éliminer toute humidité restante. Les fibres extraites font en moyenne une longueur de 600 mm.



Figure II.3 : Protocole d'extraction des fibres de Malva.

II.1.3. Agents compatibilisants

Un agent compatibilisant a été ajouté aux matériaux composites afin d'améliorer la compatibilité entre la matrice et le renfort. Deux compatibilisants ont été utilisés dans cette étude à savoir :

II.1.3.1. PHBV-g-MA

Le PHBV-g-MA utilisé est synthétisé par le Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) (Béjaia). C'est un polymère modifié où le PHBV est greffé avec de l'anhydride maléique (MA) avec un taux de greffage $0.6 \pm 0.1\%$. Cette modification améliore la compatibilité et l'adhésion interfaciale dans les composites, conduisant à de meilleures propriétés mécaniques.



Figure II.4 : Granulés de PHBV-g-MA.

II.1.3.2. EBA-g-MA

L'EBA-g-MA est un copolymère d'éthylène-butyl acrylate greffé avec de l'anhydride maléique. Il est produit par la firme multinationale DuPont et commercialisé sous le nom d'Elvaloy PTW. Il est dérivé de 66,75% en poids d'éthylène, 28 % en poids d'acrylate de butyle et 5,25 % en poids de méthacrylate de glycidyle. La structure chimique du terpolymère EBA-g-MA est présentée dans la Figure II.5 (b). Les principales caractéristiques fournies par le fabricant sont un indice d'écoulement de 1.2 g/min, tel que mesuré par la méthode ASTM D1238, un point de fusion de 72°C, une température de transition vitreuse (T_g) de 55°C, une résistance à la traction de 5,17 MPa et un allongement à la rupture de 950%.

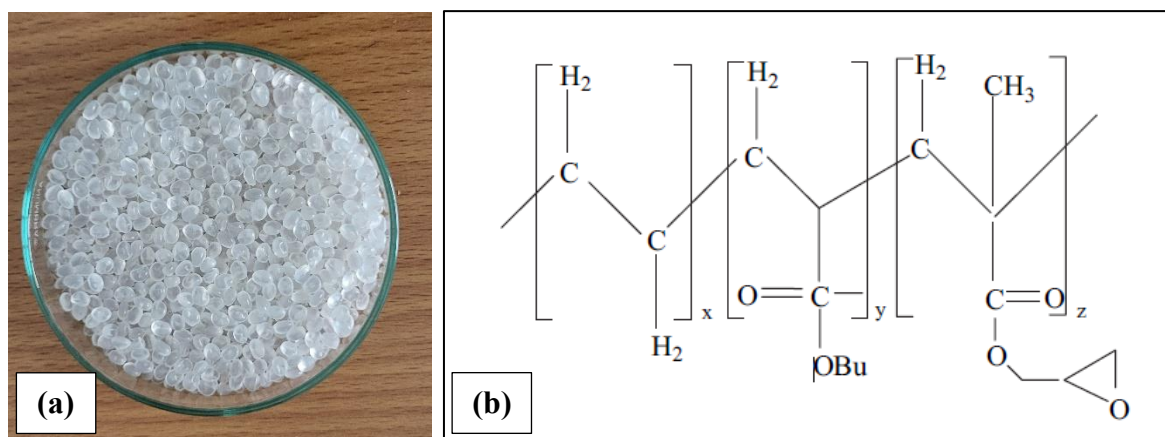


Figure II.5 : (a) Granulés d'EBA-g-MA ; (b) Structure chimique de l'EBA-g-MA. [51]

II.1.3. Autres produits utilisés

Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des réactifs et produits chimiques ainsi que certaines de leurs caractéristiques physico-chimiques utilisés durant les manipulations.

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.

Produits	formule	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Société
Hydroxyde de sodium	NaOH	98.0	40.00	Honeywell
Silane (TAMOS)	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ Si(OCH ₃) ₃	0.883 à 25°C	374.08	Sigma Aldrich
Acide nitrique	HNO ₃	65.0	63.01	Loba chemie PVT.LTD
Acide acétique glacial	C ₂ H ₄ O ₂	99.8	60.04	BIOCHEM Chemopharma
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	34.5-36.5	34.01	Honeywell
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	96.0	46.07	VWR CHEMICALS

II.2. Traitement des fibres de Malva

II.2.1. Traitement alcalin

Avant de procéder au traitement, une solution à 5% de NaOH doit être préparée. Par expérience, il a été trouvé que 1g de fibre nécessite 250mL de solution de soude. Pour ce cas, 30g de fibre ont été traités, nécessitant ainsi 750mL de solution à 5% de NaOH.

Afin d'obtenir cette concentration, 37.5g de NaOH ont été dissous dans de l'eau distillée jusqu'à atteindre un volume de 750mL dans un bécher. La solution a ensuite été mise sur un agitateur jusqu'à dissolution totale du NaOH. Une fois cette étape terminée, la fibre a été introduite dans la solution, placée sur une plaque chauffante pendant 4h30 en maintenant la température à 50°C, une agitation manuelle a été appliquée afin d'homogénéiser la température.

Lorsque la durée du traitement a été atteinte, six lavages à l'eau normale et un à l'eau distillée ont été effectués afin d'obtenir un pH neutre. Enfin, la fibre a été étuvée à 60°C pendant 18 heures.

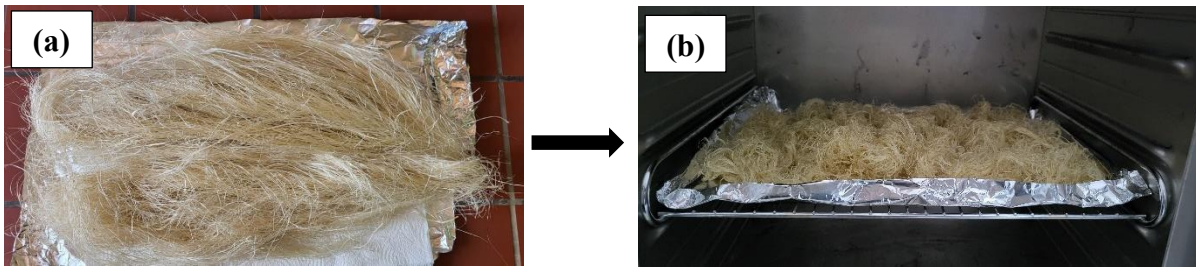


Figure II.6 : *Fibres de Malva : (a) Non traitées ; (b) Traitées alcalin.*

II.2.2. Traitement combiné (alcalin-silane) :

Préparation de la solution d'éthanol : Dans 500 ml de solution (éthanol/eau), à 60/40% en volume. Dans cette expérience, 500 ml de solution ont été utilisés, dont 300 ml d'éthanol. Ensuite, de l'acide acétique glacial a été ajouté jusqu'à ce que le pH ait atteint 4,26. Après cela, 0,847 ml de silane à 3% en masse ont été introduits avec une micropipette, ce volume ayant été déduit d'après la relation suivante : $V = m/d$.

Avec :

V : le volume des silanes.

m : la masse des silanes ($m=0.75g$).

d : la densité des silanes (90%).

Le barreau magnétique a été placé dans le bécher contenant la solution, lequel a été recouvert de papier aluminium afin de le protéger de la lumière, puis mis sur l'agitateur pendant 2 heures. Lorsque l'agitation s'est achevée, les fibres de Malva traitées avec le traitement alcalin ont été introduites dans la solution et laissées ainsi pendant 3 heures, le bécher étant recouvert de papier aluminium. Pendant les 30 premières minutes, la solution a été agitée afin d'homogénéiser et d'assurer un bon greffage des silanes sur les fibres.

Une fois le protocole terminé, la fibre a été retirée de la solution, essorée délicatement, étalée sur du papier aluminium et mise dans l'étuve pendant 24 heures.

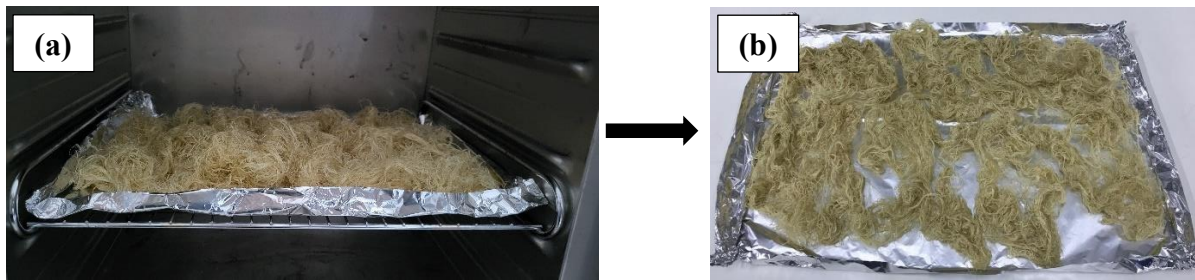


Figure II.7 : Fibres de Malva : (a) Traitées alcalin ; (b) Traitées alcalin-silane.

II.2.3. Traitement combiné (alcalin-acide nitrique/pyroxyde d'hydrogène)

Ce traitement consiste à immerger des fibres préalablement traitées avec une solution de NaOH (soude caustique) pendant 2 heures à 60°C dans un mélange d'acide nitrique (HNO_3) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans un rapport de 1/2. Ce mélange est agité à 50°C pendant 30 minutes. Après traitement, les fibres sont soigneusement lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soit neutre.

Cette combinaison de traitements alcalin et acide vise à améliorer les propriétés mécaniques et chimiques des fibres, en éliminant les impuretés, en ouvrant les structures fibreuses et en introduisant des groupes fonctionnels sur la surface des fibres.

Le traitement alcalin avec NaOH dissout les lignines et les hémicelluloses, augmentant la surface spécifique et diminuant l'hydrophilie des fibres. L'étape suivante avec H_2O_2 et HNO_3 améliore encore la pureté et active les surfaces fibreuses, favorisant une meilleure interaction avec les matrices polymères dans les composites.

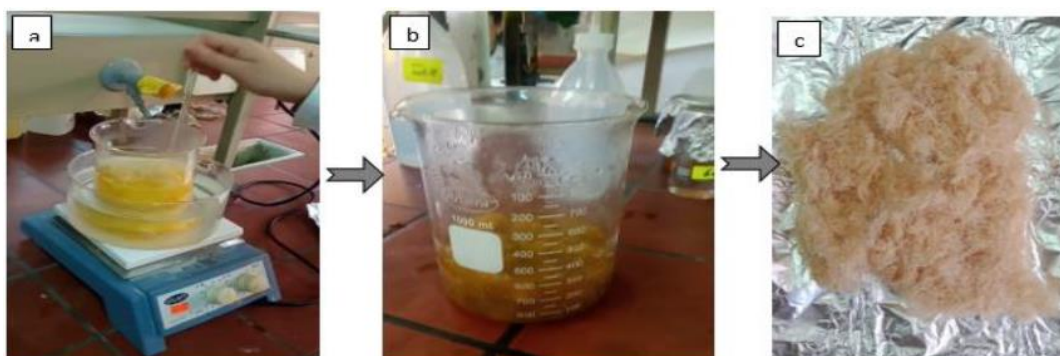


Figure II.8 : Etapes de traitement combiné (alcalin- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$).

II.3. Elaboration des biocomposites

Avant d'entamer l'élaboration des biocomposites, tous les composants ont été étuvés pendant 24 heures à 70°C pour éliminer l'humidité et les fibres de Malva ont été coupées pour avoir

une longueur de 5 à 10 mm. Le tableau ci-dessous résume les formulations biocomposites élaborés, leurs abréviations et leurs proportions.

Tableau II.3 : Formulations des biocomposites élaborés.

Formulation	Abréviation	Composition massique (%)
PHBV vierge	PHBV	100
PHBV+Fibres de malva non traitées	PHBV/FNT	80/20
PHBV+Fibres de malva traitées alcalin-(HNO₃/H₂O₂)	PHBV/FTAA	80/20
PHBV+Fibres de malva traitées alcalin-silane	PHBV/FTAS	80/20
PHBV+Fibres de malva traitées alcalin-silane+PHBV-g-MA	PHBV/FTAS/PHBV-g-MA	75/20/5
PHBV+Fibres de malva traitées alcalin-silane+EBA-g-MA	PHBV/FTAS/EBA-g-MA	75/20/5

Le PHBV, les fibres de Malva et les agents de couplage, séchés et pesés conformément aux compositions massiques présentées dans le tableau ci-dessus, ont été progressivement introduites dans le mélangeur interne (Figure II.9.a). Une fois le mélange terminé, la chambre a été ouverte et la matière en fusion a été récupérée à l'aide d'une spatule. Avant le refroidissement, la matière a été étalée pour faciliter son découpage en petits fragments (Figure II.9.b). Pour éviter toute contamination, la chambre et les rotors ont été nettoyés avant la préparation de nouveaux échantillons. Les paramètres ajustables, à savoir la température de la chambre, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélange, ont été fixés à 180°C, 50 tr/min et 7 minutes, respectivement. La technique de mise en forme par compression a été employée afin d'obtenir des éprouvettes.

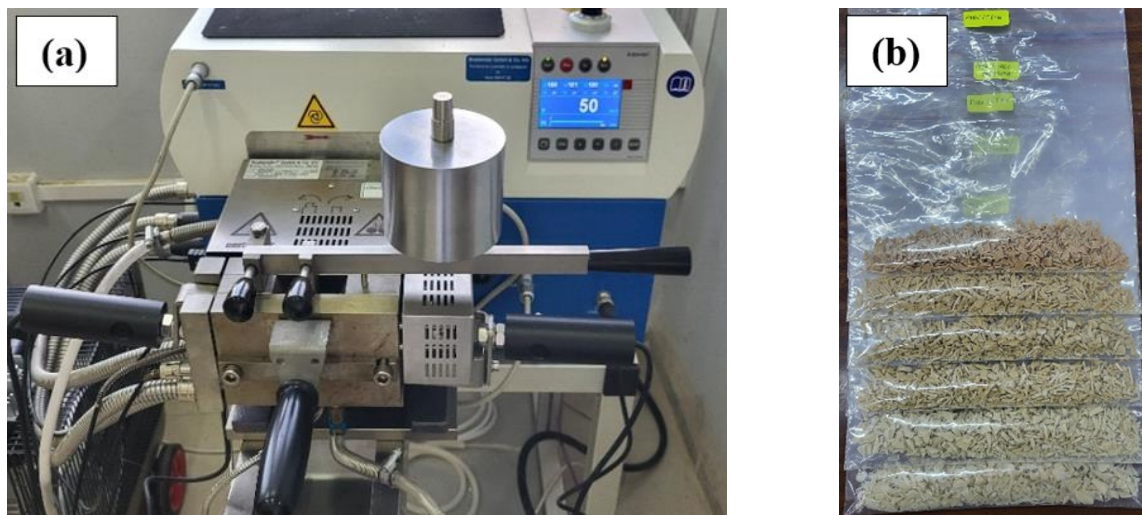


Figure II.9 : (a) Mélangeur interne de type Brabender; (b) Formulations préparées.

II.3.3. Mise en forme

Les mélanges préparés (Figure II.9.b) ont été étuvés pendant 24 heures à 70°C et mis dans un dessiccateur contenant du gel de silice afin de les maintenir dans un état sec.

La mise en forme par compression a été réalisée par une presse de type Carver (Figure II.10) en trois cycles, chacun ayant des conditions spécifiques de température, de durée et de force de compression, comme résumé dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.4 : Conditions de mise en forme par moulage par compression.

Cycle	Température (°C)	Temps (min)	Force (t)
1. Préchauffage	180	3	0.5
2. Dégazage	180	1	10
3. Compression	180	3	10



Figure II.10 : Machine de moulage par compression type Carver.

La matière première est mise dans le moule contenant différentes formes d'éprouvettes normalisées (Figure II.11.a), du papier en téflon a été mis des deux faces du moule afin de faciliter le démoulage. Dès que la presse atteint 180°C le moule y est introduit.

Une fois les cycles terminés, le moule a été retiré de la presse et chargé d'un poids pour permettre au matériau de prendre forme en refroidissant. Après refroidissement, les éprouvettes ont été démoulées et les excédents de matière (bavures) ont été enlevés.

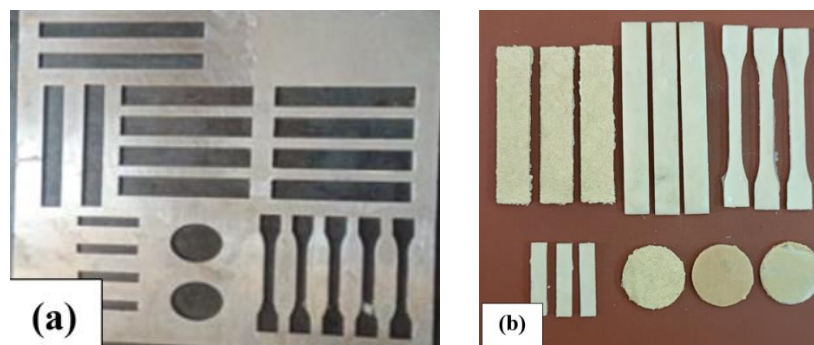


Figure II.11 : (a) Moule ; (b) Eprouvettes élaborées.

II.4. Techniques de caractérisation

Après la mise en forme, les biocomposites sont soumis à des tests et analyses ainsi que les fibres avec et sans traitements afin d'évaluer leurs propriétés.

II.4.1. Détermination de la densité

La densité des fibres et des biocomposites a été mesurée par la méthode du pycnomètre.

Le principe de cette méthode est de mettre une masse de fibre ou de biocomposite dans le pycnomètre et de remplir d'éthanol en effectuant des pesés selon la relation suivante : [7]

$$d = (m_2 - m_0) / [(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)]$$

Avec :

m₀: masse du pycnomètre vide.

m₁ : masse du pycnomètre + éthanol.

m₂ : masse du pycnomètre + fibre/composite.

m₃: masse du pycnomètre + éthanol + fibre/composite.

Le test a été répété trois fois pour chaque échantillon afin de confirmer les résultats obtenus.



Figure II.12 : Mesure de la densité avec la méthode du pycnomètre.

II.4.2. Mesure du taux d'humidité

Pour mesurer le taux d'humidité, les échantillons ont été laissés au contact de l'humidité pendant une durée de 72 heures, ils ont été ensuite pesés puis mis dans l'étuve réglée à 105°C pendant 26 heures. Une fois cette période atteinte les échantillons ont été sortis de l'étuve un par un et pesés simultanément afin d'éviter qu'ils réabsorbent l'humidité.

Le taux d'humidité est déterminé par la relation suivante : [7]

$$H(\%) = [(m_h - m_s) / m_s] \times 100$$

Avec :

m_h : masse humide de l'échantillon (avant étuvage).

m_s : masse sèche de l'échantillon (après étuvage).



Figure II.13 :Préparation des échantillons au test d'humidité.

II.4.3. Mesure du taux d'absorption d'eau

Des échantillons uniformes et sans défauts de bulles d'air de polymères et biocomposites ont été pesés puis immergés dans de l'eau distillée. Après un délai de 24 heures, ils ont été retirés de l'eau, essuyés délicatement pour éliminer tout excès d'eau à la surface du matériau, puis pesés à nouveau. Cette procédure a été répétée après 48 heures et 13 jours.

Toutes les formulations ont été testées trois fois afin d'avoir des résultats corrects.



Figure II.14 : Préparation des échantillons au test d'absorption d'eau.

II.4.4. Spectroscopie infrarouge

La caractérisation de la structure chimique des constituants des fibres de Malva, traitées et non traitées, a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode de réflexion totale atténuée (ATR). Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Thermo scientifique, en effectuant 20 acquisitions par échantillon dans une plage de 650 à 4500 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} au niveau de CRAPC.

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier les liaisons et les groupements fonctionnels dans un échantillon. Le FTIR est une technique avancée de la spectroscopie infrarouge classique qui mesure simultanément toutes les fréquences. Contrairement au mode de transmission, où le rayon infrarouge traverse entièrement l'échantillon, le FTIR-ATR collecte les informations par réflexion. Le principe consiste à déposer l'échantillon sur un cristal. Une partie du faisceau infrarouge se réfléchit sur le cristal, tandis que les ondes évanescentes, qui émergent du cristal, sont absorbées par l'échantillon. La profondeur de pénétration, de l'ordre de quelques micromètres, fournit des informations sur la surface. Le spectre obtenu montre l'intensité du signal évanescent en fonction du nombre d'ondes, qui est l'inverse de la longueur d'onde.



Figure II.15 : Spectromètre IRTF de type Thermo scientifique.

II.4.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique a été effectuée au sein du CRAPC, elle permet de suivre les variations de masse des échantillons en fonction de la température, facilitant ainsi la comparaison de l'influence des traitements sur la stabilité thermique des fibres. La mesure thermogravimétrique est effectuée à l'aide d'un dispositif composé d'un four dans lequel l'échantillon est placé, relié directement à une balance via une nacelle. L'objectif est d'étudier la stabilité thermique de nos échantillons (fibres seules, polymère vierge, et matériaux composites). Pour faciliter l'interprétation, les résultats ont été dérivés pour obtenir la courbe différentielle de l'analyse thermogravimétrique (DTG). Cette courbe met en évidence les phénomènes de perte de masse sous forme de pics, rendant leur identification plus aisée.

La Figure II.16 illustre le principe de fonctionnement de cet appareil d'analyse thermogravimétrique.

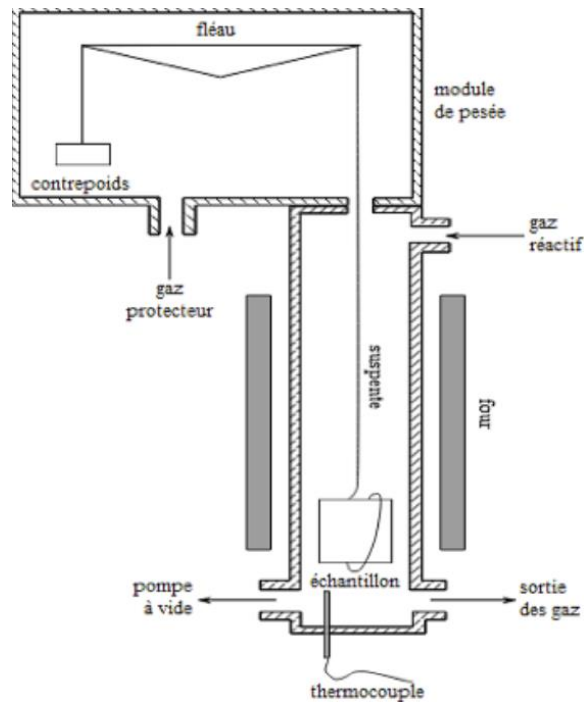


Figure II.16 : Schéma du principe de l'analyse thermogravimétrique.[8]

II.4.6. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure cristalline d'un matériau en se basant sur la diffraction des rayons X à travers la matière. Un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé vers la surface plane de l'échantillon à analyser. Ce faisceau est réfléchi par une certaine famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) uniquement si sa direction par rapport à ces plans correspond à l'angle de Bragg.

Les analyses de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type EMPYREAN. Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie $K\alpha_1$ du cuivre, avec une longueur d'onde de $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. L'intensité des rayons X réfléchis est enregistrée en fonction de l'angle de diffraction 2θ , dans une plage allant de 5° à 60° .



Figure II.17 : Diffractomètre de type EMPYREAN.

II.4.7. Taux de cristallinité

L'organisation structurelle d'un polymère influe sur sa dégradabilité. Il est bien établi que les segments amorphes d'un polymère sont dégradés en premier. Cette dégradation différenciée s'explique par le degré élevé d'organisation des chaînes polymériques dans les régions cristallines, qui rend ces zones moins accessibles aux enzymes capables de rompre les liaisons.

Pour déterminer le taux de cristallinité des fibres, la relation suivante a été appliquée : [7]

$$I_c (\%) = [(I_{001} - I_{am}) / I_{002}] \times 100$$

Avec :

I₀₀₂: l'intensité maximale de diffraction du pic à $2\theta = 22^\circ$.

I_{am}: l'intensité minimale de diffraction de la fraction amorphe à $2\theta = 18^\circ$.

Le taux de cristallinité (I_c) du PHBV et des biocomposites a été déterminé avec le logiciel Origin suivant la relation suivante : [7]

$$I_c (\%) = (\text{Surface cristalline} / \text{Surface totale}) \times 100$$

Les données des deux formules ci-dessus ont été extraites des courbes DRX.

II.4.8. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou "Scanning Electron Microscopy" (SEM), est une technique puissante pour observer la topographie des surfaces. Elle repose principalement sur la détection des électrons secondaires qui émergent de la surface sous l'impact d'un fin faisceau d'électrons primaires balayant l'échantillon. Cette méthode permet de produire des images avec une résolution souvent inférieure à 5 nm et une grande profondeur de champ.

En complément, la MEB exploite également d'autres interactions entre les électrons primaires et l'échantillon : les électrons rétrodiffusés, l'absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois de photons proches du visible. Chacune de ces interactions fournit des informations précieuses sur la topographie et/ou la composition de la surface analysée. [52]

II.4.9. Test de dureté

La dureté d'un matériau se définit comme sa résistance à la pénétration d'un pénétrateur ayant une forme et des dimensions spécifiques. Dans cette expérience, la méthode Shore D est utilisée, spécialement conçue pour les matériaux durs sous la norme ISO 868. Après avoir positionné l'échantillon sur une surface rigide, horizontale et plane, le duromètre est maintenu en position verticale. Le pied presseur est ensuite appliqué sur l'éprouvette, en veillant à ce qu'il reste parallèle à sa surface. Une pression suffisante mais contrôlée est exercée pour assurer un contact étroit entre le pied presseur et l'éprouvette. La valeur de la dureté est enregistrée une fois que l'aiguille du duromètre s'est stabilisée dans le matériau. Quarante essais sont réalisés avec l'échantillon positionné de différentes manières, et le résultat final est exprimé comme la moyenne des valeurs obtenues.



Figure II.18 : Duromètre shore D type MITUTOYO, Japon.

II.4.10. Essai de résistance au choc

Cet essai a été fait sur des éprouvettes $61 \times 12 \times 2$ mm sous la norme ISO180. Il implique l'application d'une charge, soit dynamique soit statique, sur une éprouvette.

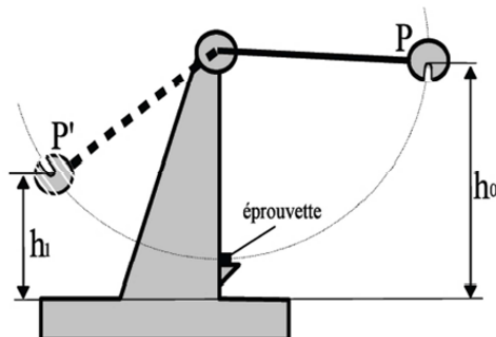


Figure II.19 : Essai de Charpy.[8]

Pendant cet essai, l'éprouvette est rompue par un choc causé par l'impact d'une masse pendulaire (mouton pendule). La différence entre les hauteurs ($h_0 - h_1$) représente l'énergie absorbée lors de la rupture de l'éprouvette. Cette énergie est appelée résilience du matériau.

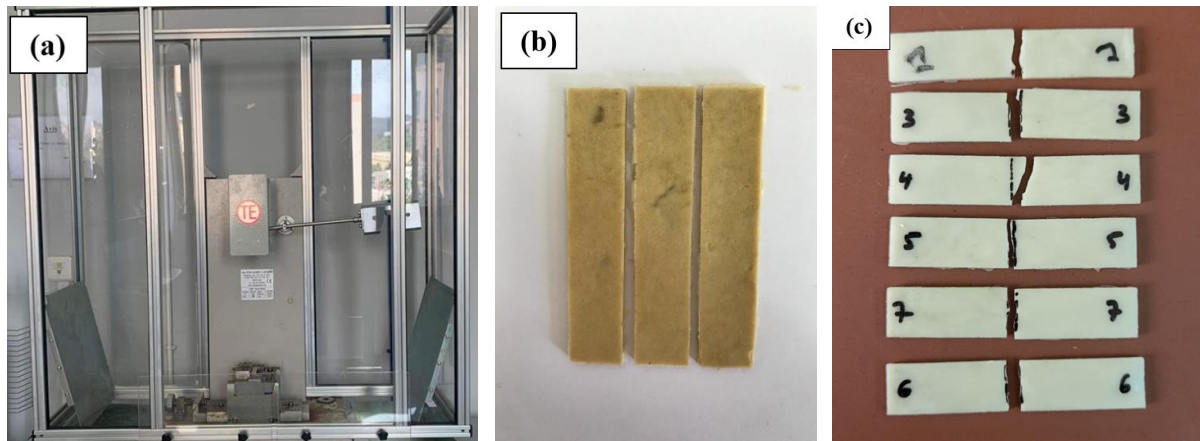


Figure II.20 : (a) Machine à essai de choc; (b) Epreuve pour l'essai de choc ; (c) Epreuves après rupture.

II.4.11. Essai de traction

L'essai de traction uniaxiale implique d'appliquer une force de traction sur une éprouvette de dimensions standardisées à une vitesse de déplacement constante jusqu'à sa rupture, ce qui crée un état de contrainte uniaxiale et homogène dans la zone calibrée de l'éprouvette. Les extrémités de l'éprouvette sont fixées dans des mors ou des mâchoires. Le mors inférieur est attaché à un support fixe, tandis que le mors supérieur est connecté à une traverse mobile dont la vitesse de déplacement est contrôlée (Figure II.21). La force appliquée ainsi que le déplacement de la traverse mobile sont mesurés et enregistrés simultanément.

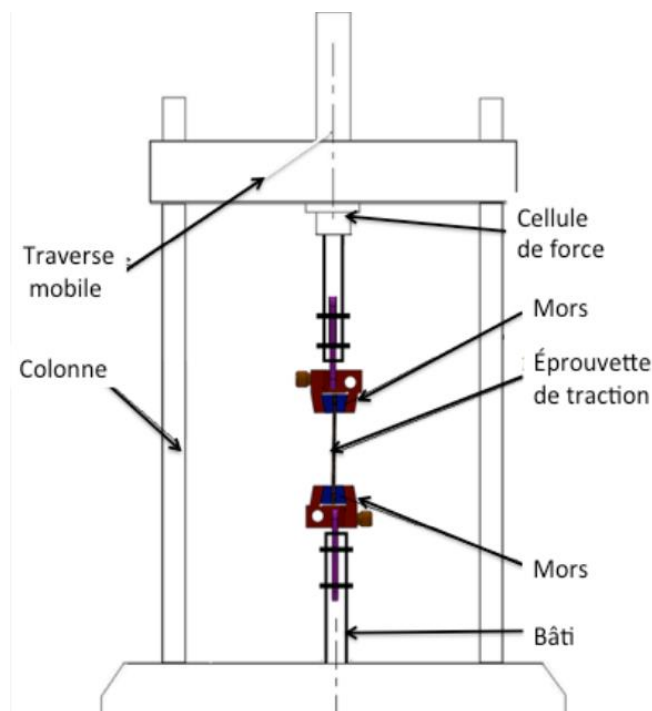


Figure II.21 : Schéma de principe de la machine d'essai de traction.[8]

À partir de cet essai, les caractéristiques suivantes de l'éprouvette peuvent être déterminées :

- La résistance à la traction (σ_m), calculée à partir de la force de traction maximale.
- La déformation à la rupture (ϵ_r).
- Le module de Young (E) (ou module d'élasticité à la traction), qui représente la pente de la courbe contrainte-déformation dans le domaine élastique.
- L'énergie spécifique, égale à l'aire sous la courbe contrainte-déformation.

Ce test a été effectué sur une machine de traction de payasse de type Zwick/Z010 (Figure II.22) sous une vitesse de traction de 1 mm/min sur des éprouvettes normalisées ISO 527. Toutes les formulations ont été testées cinq fois afin d'avoir des résultats corrects.

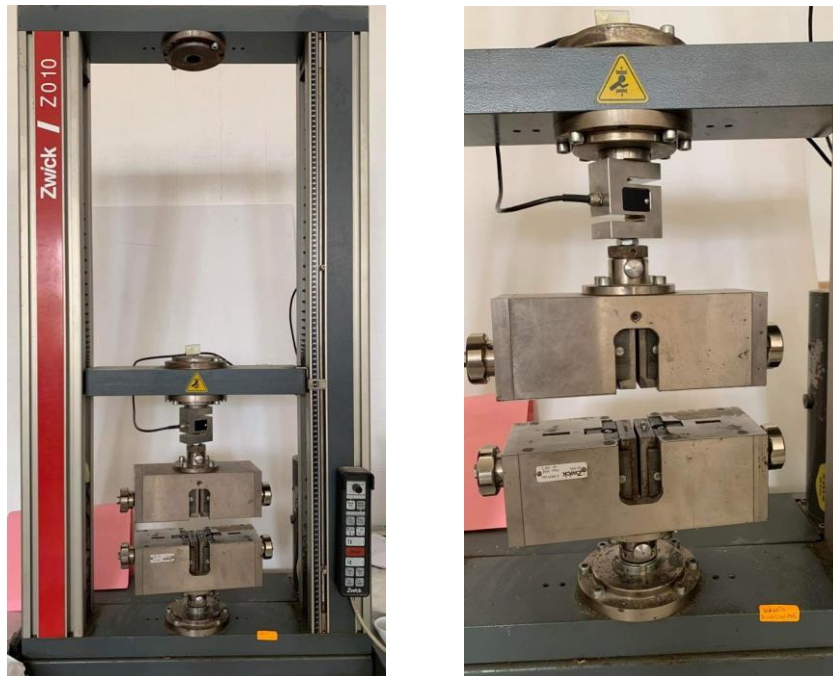


Figure II.22 : Machine de traction de payasse de type Zwick.

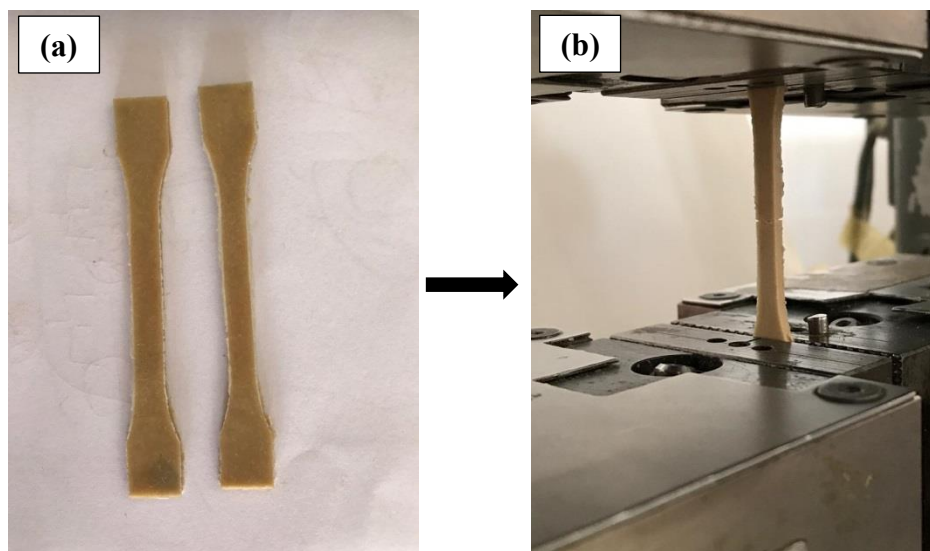


Figure II.23 : (a) Eprouvette avant rupture ; (b) Eprouvette après rupture.

Chapitre III
Résultats et Discussion

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Caractérisation des fibres de Malva traitées et non traitées

III.1.1. Analyse de la structure chimique par IRTF-ATR

La Figure III.1 présente les spectres IRTF-ATR des fibres FNT, FTAA et FTAS. Sur le spectre de la FNT, plusieurs bandes caractéristiques des fibres lignocellulosiques sont observées. Une large bande d'absorption à 3330 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles de la cellulose. Une bande à 2885 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des groupements CH et CH₂ de la cellulose et des hémicelluloses. De plus, deux pics à 1727 et 1600 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C=O et C=C des groupements carboxyliques et acétyles de la lignine, respectivement. Une bande centrée à 1240 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation de la liaison C-O des groupements acétyles des hémicelluloses. Un pic à 1025 cm^{-1} est également observé, correspondant aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons C-OH de la lignine.

Après le traitement alcalin suivi de HNO₃/H₂O₂, le spectre de la FTAA montre la disparition des bandes à 1240 cm^{-1} et 1727 cm^{-1} , ce qui indique la diminution de l'hémicellulose et d'une partie de la lignine, attestant ainsi de l'efficacité du traitement. Une légère augmentation de la bande à 3300 cm^{-1} est observée, résultant de l'augmentation des groupements hydroxyles libres dans la cellulose après l'élimination de la lignine.

Pour le spectre de la FTAS, les mêmes observations que pour la FTAA sont faites. Cependant, une diminution de l'intensité de la bande à 3330 cm^{-1} est observée, due à la réaction d'estérification. De plus, une diminution de l'intensité du pic à 1025 cm^{-1} est notée, probablement en raison de l'élimination de la lignine, qui est fortement soluble en milieu alcalin.[1]

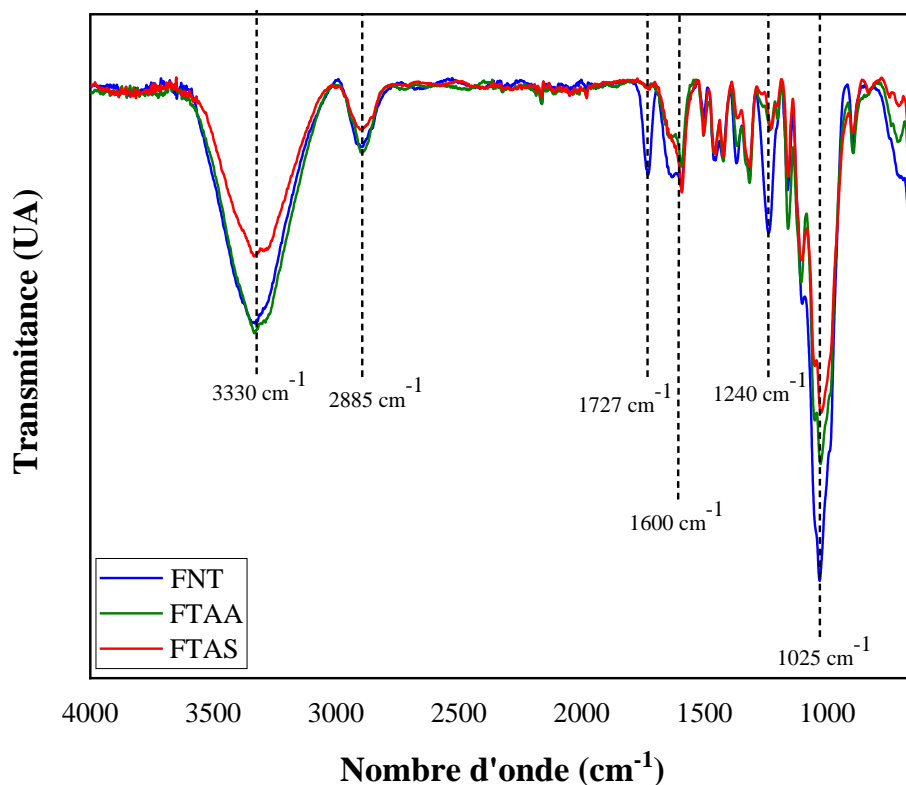


Figure III.1 : Spectres IRTF-ATR de la fibre de Malva non traitées (FNT), traitées alcalin-HNO₃/H₂O₂ (FTAA) et traitées alcalin-silane (FTAS).

III.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure III.2 (a) et (b) présente des clichés MEB de la morphologie de surface des fibres non traitées (FNT) et des fibres traitées (alcalin-silane) (FTAS) respectivement. La Figure III.2 (a) relative aux FNT révèle une surface homogène, avec des microfibrilles simples intégrées dans une matrice de lignine et d'hémicelluloses, ainsi que quelques défauts de surface typiques des fibres naturelles. En revanche, après le traitement, la Figure III.2 (b) montre une surface lisse, avec une réduction notable des amas de lignine et d'hémicelluloses. Cette observation témoigne clairement de l'efficacité du traitement combiné alcalin/silane pour améliorer la topographie et la morphologie des fibres de Malva.[1]

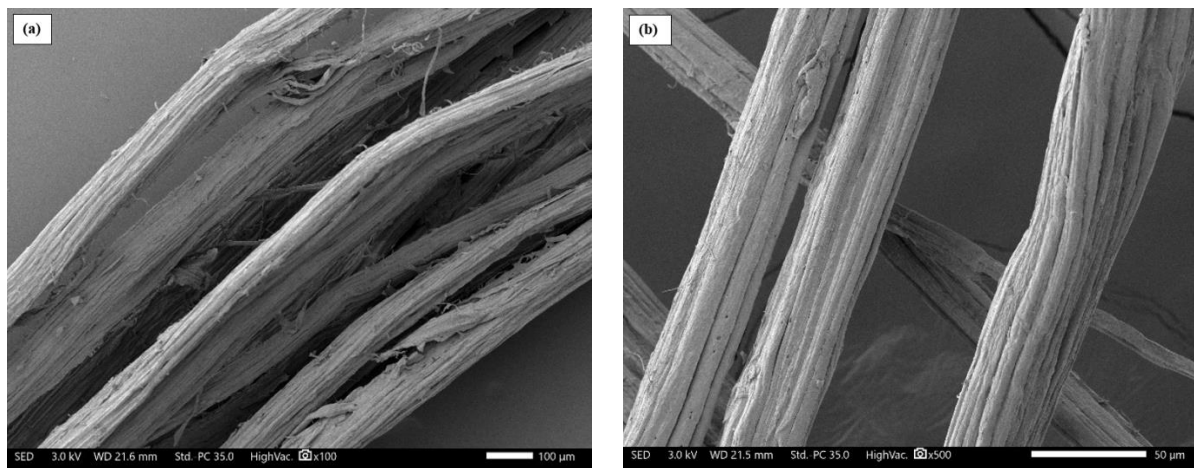


Figure III.2 : Clichés MEB des fibres : (a) non traitées (FNT) ; (b) traitées alcalin-silane (FTAS).

III.1.3. Analyse par DRX

L'analyse par DRX a été effectuée afin d'évaluer l'effet des deux traitements sur la cristallinité de la fibre. La Figure III.3 montre les différents spectres obtenus.

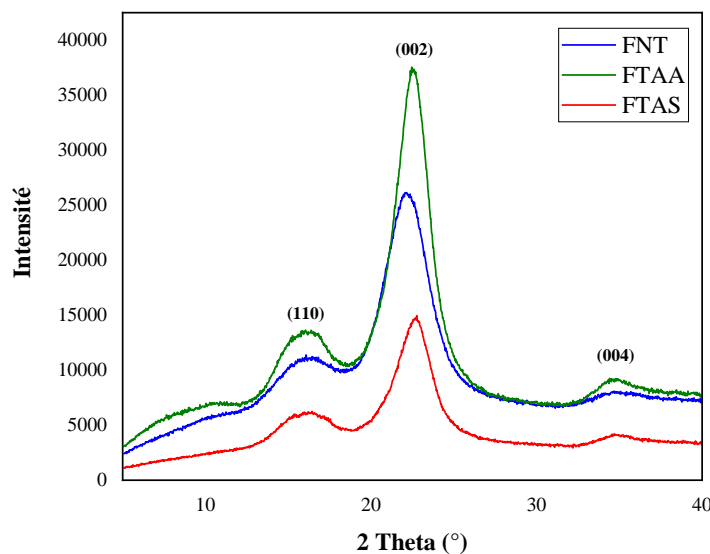


Figure III.3 : Spectres de DRX des fibres de Malva non traitées (FNT), traitées alcalin- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (FTAA) et traitées alcalin-silane (FTAS).

D'après la figure III.3, 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), (002) et (004), respectivement. Ces pics sont attribués à la cellulose I..

Le taux de cristallinité de la fibre non traitée est de 62.1%, Après les traitements combinés (alcalin-HNO₃/H₂O₂) et (alcalin-silane) le taux augmente pour atteindre 71.8% et 69.7% respectivement. Cette augmentation est attribuée à la diminution du contenu amorphe (hémicellulose et lignine) dans la fibre. [2]

Tableau III.1 : Indice de cristallinité des fibres de Malva non traitées (FNT), traitées alcalin-HNO₃/H₂O₂ (FTAA) et traitées alcalin-silane (FTAS).

Fibres	I₀₀₂	I_{am}	Taux de cristallinité (%)
FNT	26148	9888	62.1
FTAA	37544	10578	71.8
FTAS	14956	4521	69.7

III.1.4. Densité

La Figure III.4 montre les densités des fibres traitées et non traitées obtenues. En comparant les résultats de l'histogramme avec ceux d'autres fibres végétales, il est évident que la densité des fibres de Malva est plus ou moins égale à celle des fibres présentées dans le Tableau I.6 du chapitre I. Pour les fibres traitées, une augmentation de la densité est observée. Cette dernière est attribuée à l'élimination partielle des composants fibreux moins denses, tels que les hémicelluloses et les pectines, et à la proportion accrue de composants plus denses, principalement la cellulose.[7]

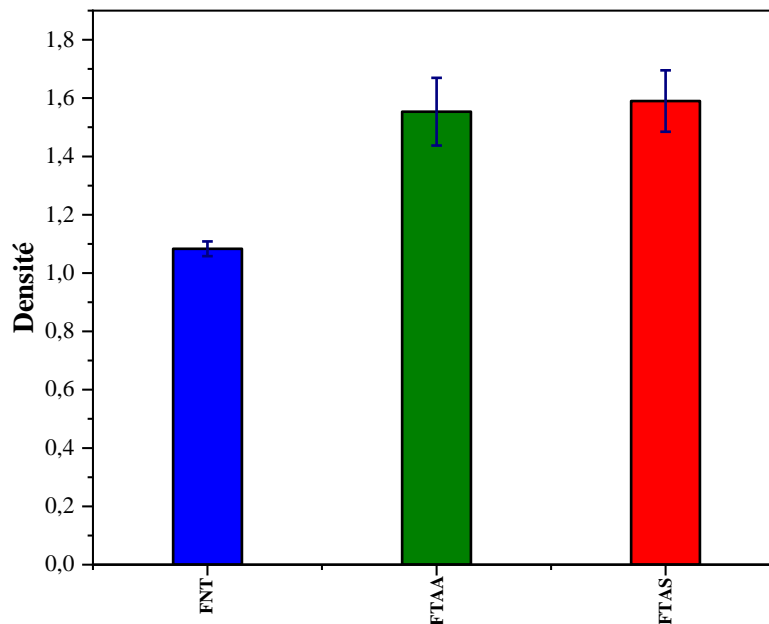


Figure III.4 : Densité des fibres de Malva non traitées (FNT), traitées alcalin- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (FTAA) et traitées alcalin-silane (FTAS).

III.1.5. Taux d'humidité

La Figure III.5 illustre la variation du taux d'humidité des fibres de Malva, tant pour les fibres traitées que pour les fibres non traitées. Les données montrent que les fibres non traitées ont une forte affinité pour l'eau, résultant en des taux d'humidité élevés. En revanche, après les traitements chimiques, une diminution significative de l'absorption d'humidité est observée. Cette réduction est attribuée à la diminution des groupements hydroxyles après la modification chimique des fibres de Malva, indiquant une réduction de leur caractère hydrophile.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par *Joung-Man Park et al. [53]*, qui ont examiné l'effet de traitements au NaOH et au silane sur l'humidité des fibres de jute. Ils ont également constaté une diminution de la teneur en humidité après ces traitements. Le traitement alcalin élimine les composants amorphes, tels que les hémicelluloses, les cires et la lignine, ce qui contribue à la réduction de l'absorption d'eau.[7]

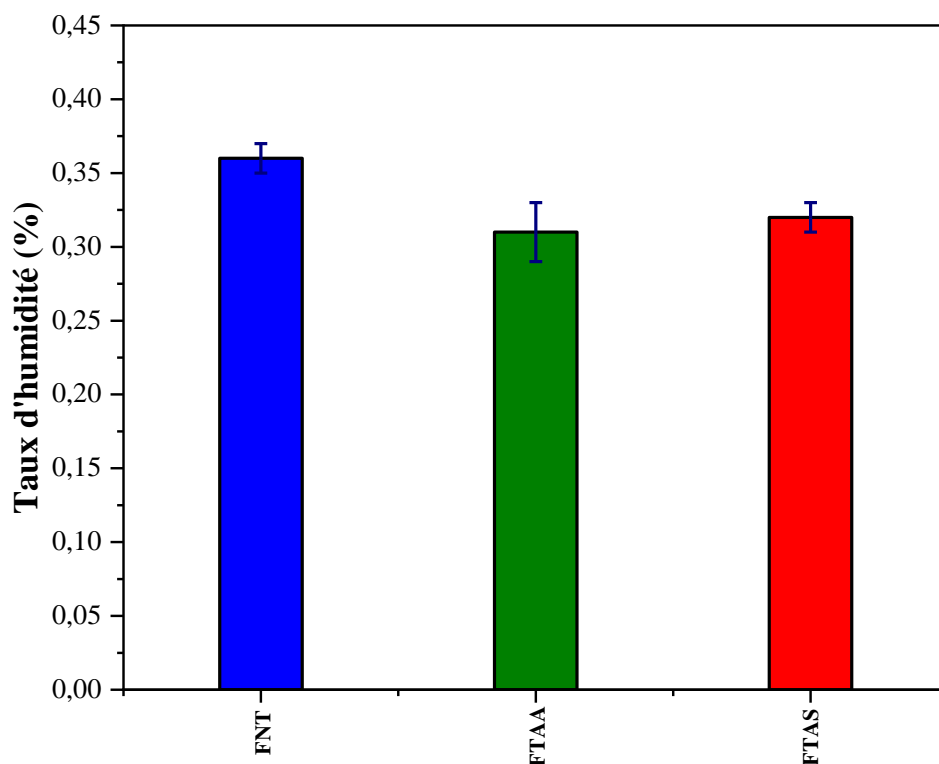


Figure III.5 : Taux d'humidité des fibres de Malva non traitées (FNT), traitées alcalin- HNO_3/H_2O_2 (FTAA) et traitées alcalin-silane (FTAS).

III.2. Caractérisation des matériaux biocomposites PHBV/ Fibres de Malva : Effets du traitement de la surface des fibres et l'ajout des agents de couplage

III.2.1. Analyse par DRX

Les spectres DRX de PHBV et des biocomposites élaborés sont présentés dans la figure III.6. On observe l'apparition de deux pics intenses pour le PHBV, situés à $2\theta = 13,5^\circ$ et 17° , qui correspondent aux plans (020) et (110) de la structure élémentaire orthorhombique. D'autres pics de faible intensité sont également observés aux angles $2\theta = 20, 25,5, 27$ et $30,4^\circ$ correspondant aux plans (021), (101), (111) et (121), respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés en littérature [2]. Par ailleurs, on n'observe aucun changement dans la structure cristalline de PHBV en présence des fibres de Malva traitées ou non traitées

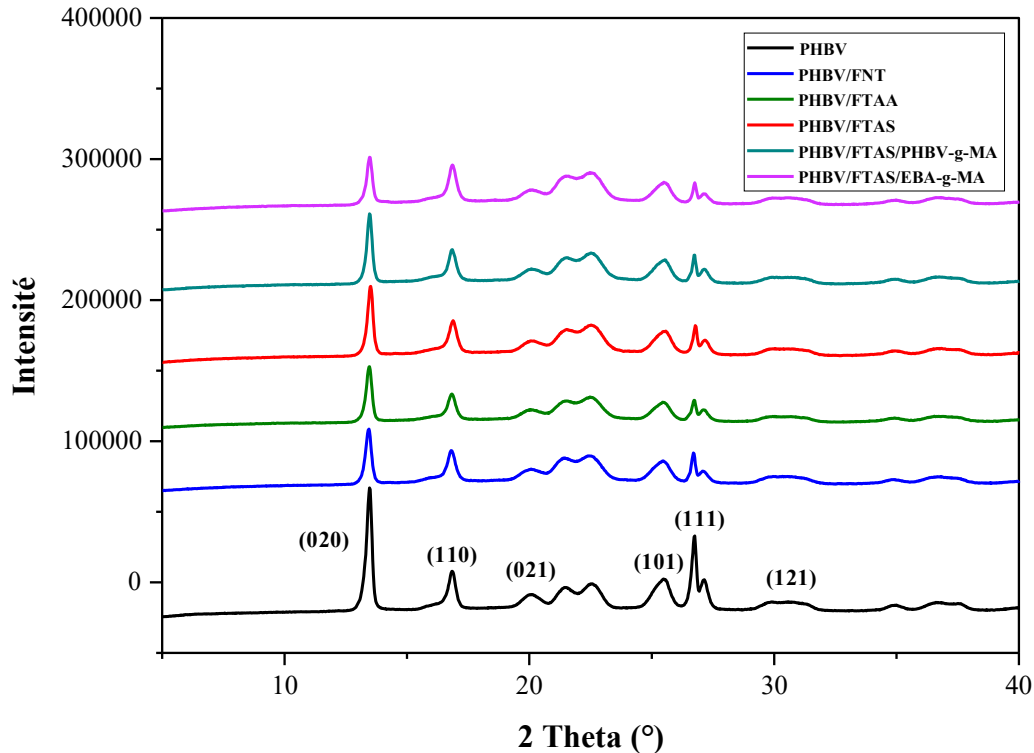


Figure III.6 : Spectres de DRX du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.

L'analyse par DRX a été utilisée pour déterminer l'indice de cristallinité du PHBV et des biocomposites PHBV/Malva. Les résultats de calcul du taux de cristallinité sont rapportés dans le Tableau III.2. Selon les résultats, le taux de cristallinité des biocomposites PHBV/FNT a augmenté par rapport à la matrice PHBV. Cette augmentation pourrait être attribuée à la présence des fibres de Malva, qui agissent comme agents de nucléation, favorisant ainsi la cristallisation du matériau. Par ailleurs, le taux de cristallinité des composites renforcés par les fibres traitées alcalin-silane (FTAS) ou $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (FTAA) dépasse celui des composites PHBV/FNT. La littérature suggère que cela pourrait résulter de l'intensification des interactions entre la fibre et la matrice causée par les silanes ou l'acide nitrique, exerçant une plus grande influence sur la cristallisation du PHBV. Le taux de cristallinité le plus élevé est observé dans les composites PHBV/FTAS avec le compatibilisant PHBV-g-MA, ce qui pourrait s'expliquer par une meilleure adhésion à l'interface fibre-matrice.

Javadi et al. [54] ont préparé des biocomposites à base du PHBV et de fibres de coco. La surface hydrophile des fibres de coco a été modifiée avec des organosilanes et avec la soude afin d'améliorer l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice. Les biocomposites traités avec des organo-silanes ont renforcé l'augmentation du taux de cristallinité par rapport à ceux non traités.

Salim et al. [55] ont démontré que l'introduction du PHBV-g-MA comme agent compatibilisant au sein de biocomposites PHBV/fibres de palmier, améliore nettement l'adhésion interfaciale fibres/matrice, augmentant ainsi le taux de cristallinité des biocomposites.[2]

Tableau III.2 : Indice de cristallinité du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA..

Matériau	Taux de cristallinité (%)
PHBV	52
PHBV/FNT	59.2
PHBV/FTAA	63.5
PHBV/FTAS	62.8
PHBV/FTAS/PHBV-g-MA	67.5
PHBV/FTAS/EBA-g-MA	61.0

III.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le Figure III.7 et III.8 illustrent les thermogrammes ATG et DTG du PHBV et des biocomposites élaborés, respectivement. Les paramètres cruciaux pour évaluer la stabilité thermique comprennent la température de début de dégradation, déterminée par les températures correspondant à 5% ($T_{\text{dégradation}5\%}$) et 10% ($T_{\text{dégradation}10\%}$) de dégradation, la température de mi-dégradation ($T_{\text{dégradation}50\%}$) à 50% de dégradation, et la fraction non volatilisée, appelée résidu, à 600°C, tous récapitulés dans le Tableau III.3.

Les thermogrammes ATG et DTG présentés dans les Figures III.7 et III.8 respectivement montrent que la dégradation du PHBV sous atmosphère inerte (N_2) commence autour de 270°C et se déroule en une seule étape. Cependant, les biocomposites PHBV/FNT exhibent deux étapes de décomposition, attribuées à la présence des fibres de Malva. Leur

incorporation dans la matrice PHBV entraîne une diminution de la température de début de décomposition $T_{5\%}$ (Tableau III.3), indiquant un "mélange physique" où les particules de FNT s'agglomèrent, créant des hétérogénéités et des défauts dans la matrice PHBV. Cette diminution est généralement due à la faible stabilité thermique des composants lignocellulosiques, principalement la dégradation de l'hémicellulose, dont la température de décomposition est inférieure à celle du PHBV.

Les données du Tableau III.3 révèlent également que les températures de décomposition $T_{50\%}$ des biocomposites PHBV/FNT sont inférieures à celles du PHBV, indiquant une stabilité thermique réduite des biocomposites en présence de FNT. Cela est principalement dû aux réactions et interactions complexes entre la charge et la matrice, pouvant entraîner la scission des chaînes polymériques et affecter la stabilité thermique. Ce phénomène est accentué par la présence de cellulose dans les FNT, où la pyrolyse commence par la dépolymérisation, rompant les liaisons glycosidiques β (1 \rightarrow 4), qui sont les plus fragiles, entraînant une déshydratation et la formation de levoglucosane.

Les températures de dégradation restent supérieures à la température de mise en œuvre des échantillons (180°C), indiquant une stabilité thermique suffisante pour les applications pratiques. L'incorporation de FNT dans la matrice PHBV augmente les taux massiques résiduels à 600°C, en raison de l'ajout du résidu de décomposition thermique des FNT à celui du PHBV.

Après traitement, la stabilité thermique du biocomposite à base de FTAS est considérablement améliorée par rapport à celle du biocomposite à base de FNT. Cette amélioration est attribuée à la purification chimique des FNT, éliminant les acides gras, cires et pectines moins stables thermiquement, et à une meilleure interaction charge-matrice après traitement. Cela conduit à une stabilité accrue des fibres purifiées et du biocomposite traité, avec un plateau de stabilité associé au résidu de carbone.[2]

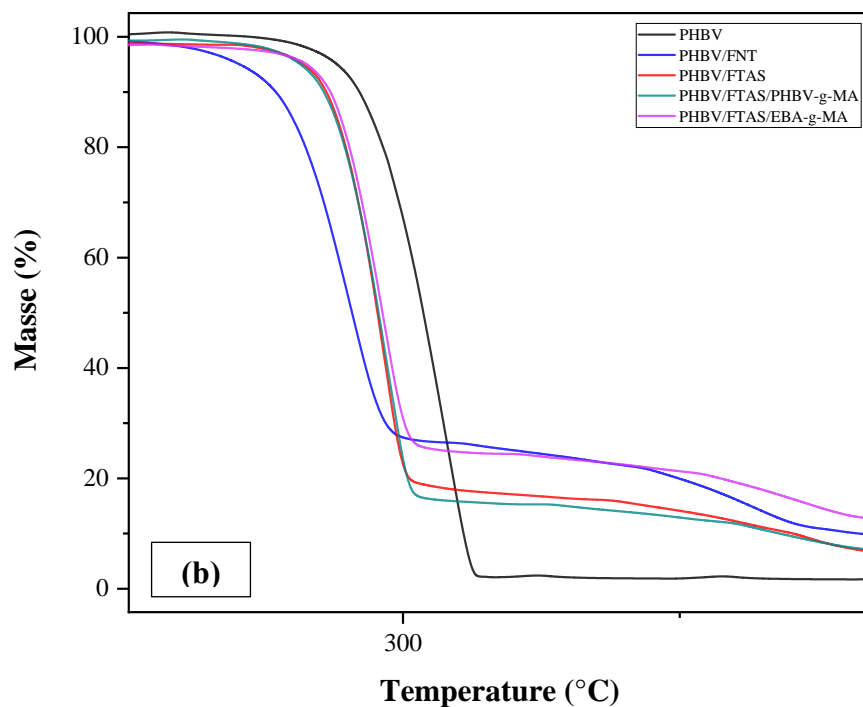
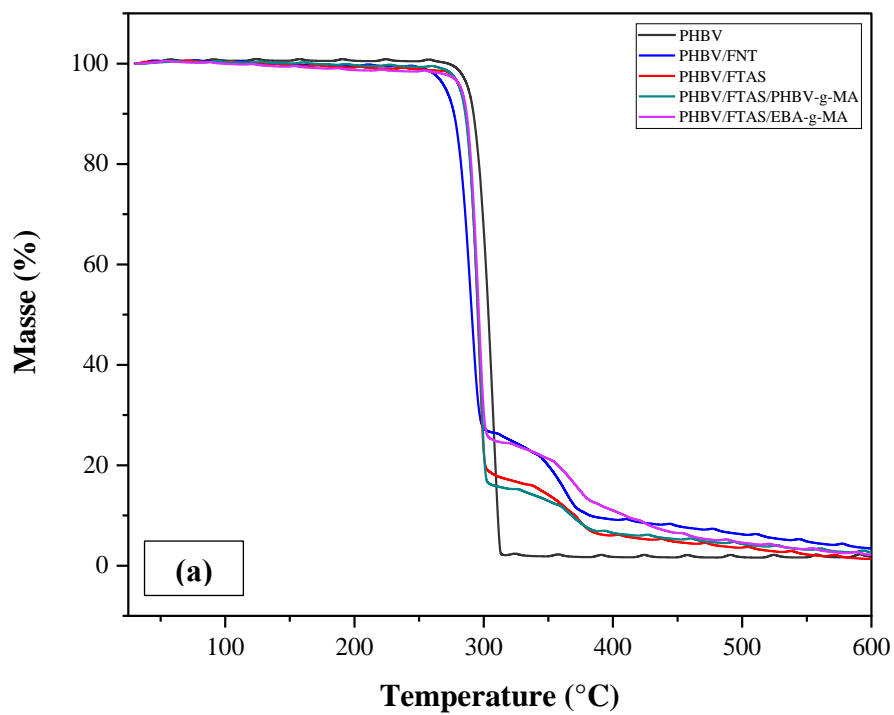


Figure III.7 : Thermogrammes ATG du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.

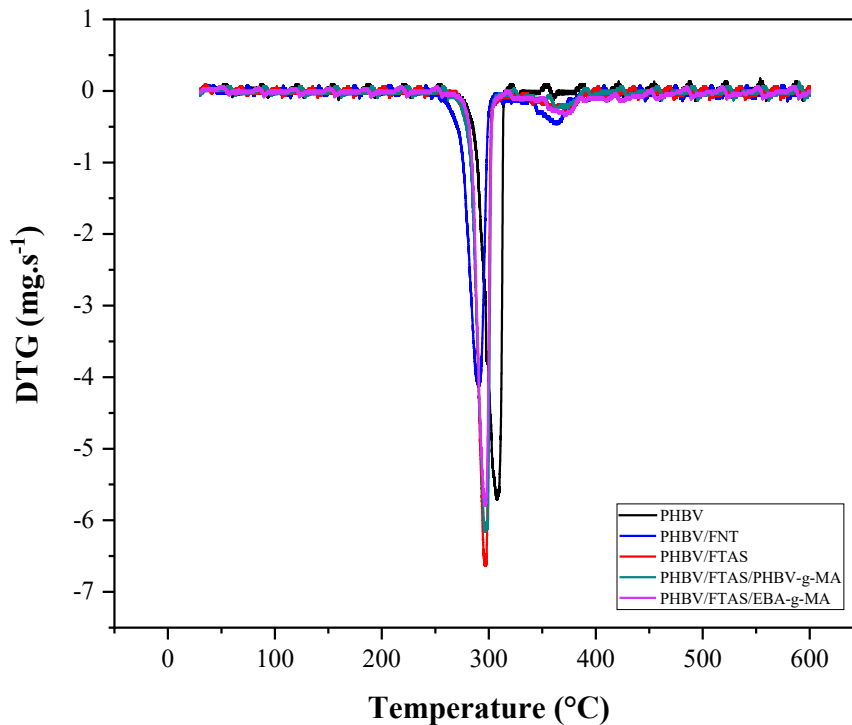


Figure III.8 : Thermogrammes ATG du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.

Enfin, l'incorporation de PHBV-g-MA n'affecte pas significativement le processus de dégradation thermique des biocomposites par rapport aux non-compatibilisés. Cependant, la vitesse de dégradation des biocomposites compatibilisés est plus lente au-delà de 300°C, en raison de l'augmentation de la teneur en charbon, ce qui peut contribuer à protéger le matériau biocomposite restant. Des résultats similaires ont été rapportés par *Avella et al.*[56]

Tableau III.14 : Températures de décomposition du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA..

Matériaux	T5 (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	m _r (%)
PHBV	288.1	292.2	303.7	1.783
PHBV/FNT	270.5	277.0	290.8	3.410
PHBV/FTAS	282.0	286.2	295.4	1.414
PHBV/FTAS/PHBV-g-MA	281.5	285.7	295.6	2.615
PHBV/FTAS/EBA-g-MA	282.6	286.9	296.3	2.129

III.2.3. Densité

La Figure III.9 montre les densités du PHBV et des biocomposites élaborés. La valeur de la densité du PHBV obtenue est de 1.7 et se rapproche des valeurs citées dans la littérature. L'ajout de la fibre de Malva augmente la densité du PHBV . Après le traitement, la structure des fibres est modifiée ce qui offre une meilleur adhérence fibre-matrice réduisant ainsi la porosité du biocomposite et augmentant sa densité, l'ajout des agents compatibilisants dans les biocomposites PHBV/FTAS ne donne pas de nouveaux résultats.

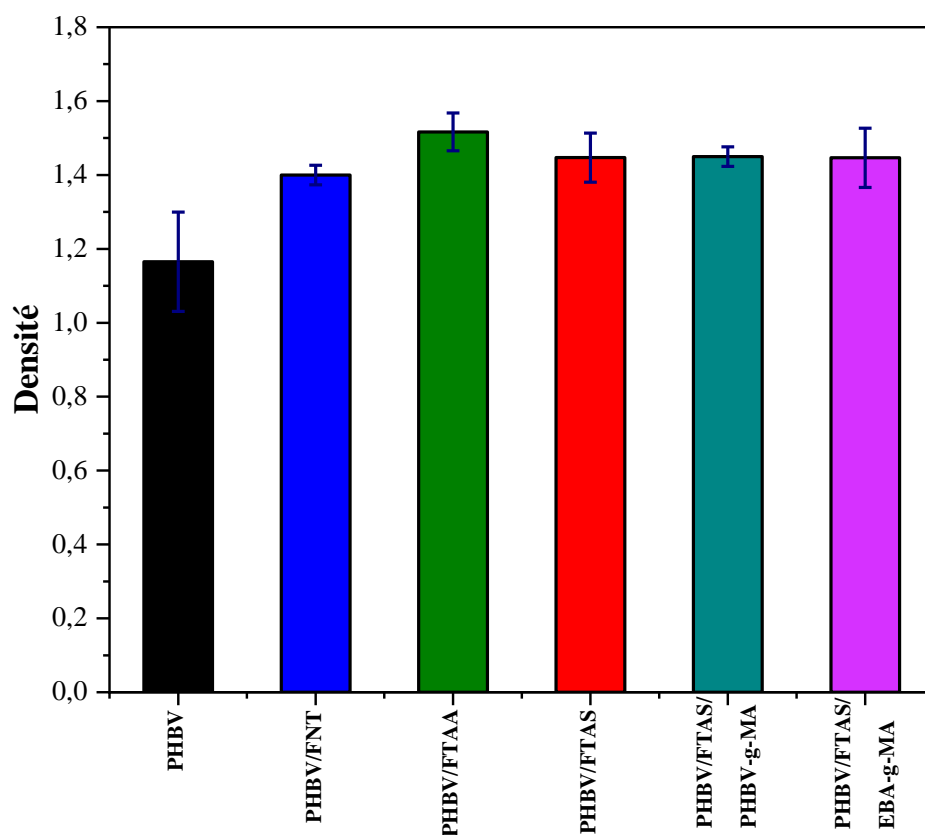


Figure III.9 : Densité du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.

III.2.4. Taux d'humidité

Le PHBV pur présente un faible taux d'humidité en raison de son caractère hydrophobe. L'ajout des FNT au PHBV augmente le taux d'humidité du composite car les fibres végétales sont hydrophiles en raison de la présence de groupes hydroxyles (-OH) dans la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, ce qui les rend susceptibles d'absorber l'eau. Le traitement

chimique peut enlever certains composants hydrophiles (comme les hémicelluloses) et introduire des groupes chimiques qui réagissent avec les groupes hydroxyles des fibres, par conséquent cela confère une hydrophilie réduite aux fibres et par la suite au biocomposite.[17]

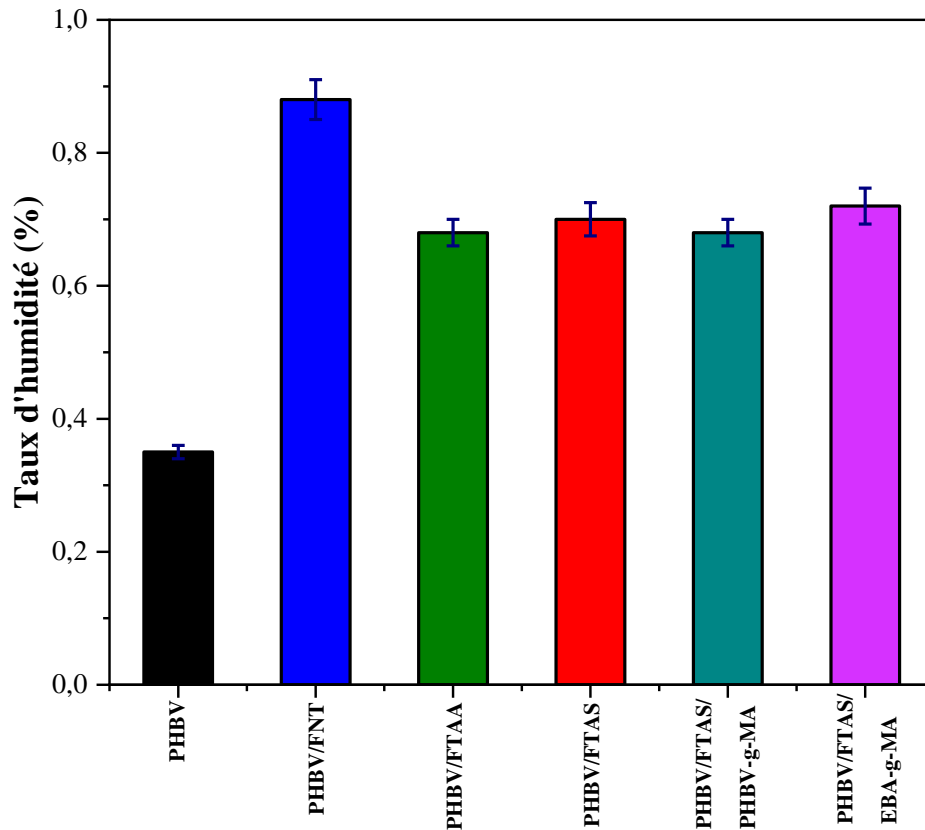


Figure III.10 : Taux d'humidité du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.

III.2.5. Taux d'absorption d'eau

L'absorption d'eau est principalement due à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles présents sur les fibres cellulosiques. À cet égard, la figure III.8 montre les histogrammes de l'absorption d'eau en fonction du temps d'immersion à température ambiante pour le PHBV pur et des biocomposites élaborés. D'après cette figure, tous les histogrammes suivent une tendance similaire en deux étapes : une augmentation rapide de l'absorption d'eau au cours des premières 24 heures d'immersion pour tous les échantillons, suivie d'une absorption plus lente, menant à une saturation en eau après 13 jours.

Le PHBV pur présente la plus faible absorption d'eau, en raison de son caractère hydrophobe. En revanche, le caractère hydrophile des fibres de Malva entraîne une augmentation significative de l'absorption d'eau dans les biocomposites comparativement au polymère vierge, avec un taux particulièrement élevé pour le PHBV/FNT. Les biocomposites PHBV/FTAA et PHBV/FTAS montrent les taux d'absorption d'eau les plus bas.

La résistance accrue à l'absorption d'eau des biocomposites traités avec des silanes peut être attribuée aux groupes alkoxy hydrolysables des silanes, qui forment des silanols. Ces silanols réagissent avec les groupes hydroxyles des fibres en présence d'humidité, formant des liaisons covalentes stables au niveau de la paroi cellulaire et s'adsorbant chimiquement à la surface des fibres. Les chaînes hydrocarbonées apportées par les silanes empêchent ainsi le gonflement des fibres, réduisant encore leur capacité d'absorption d'eau. Le compatibilisant exerce aussi une influence sur la reprise d'eau et conduit à une diminution de la sensibilité à l'eau du biocomposite par rapport au même biocomposite sans le PHBV-g-MA. En effet, la teneur en eau des biocomposites est réduite après l'incorporation de 5% en masse de PHBV-g-MA. Cette réduction peut être attribuée à une augmentation de l'adhésion interfaciale qui réduit l'accumulation d'eau dans les espaces inter-faciaux et empêche l'eau de pénétrer à travers la fibre de Malva. Ces résultats s'avèrent cohérents avec ceux trouvés par *Kaci et al.*[57] [2]

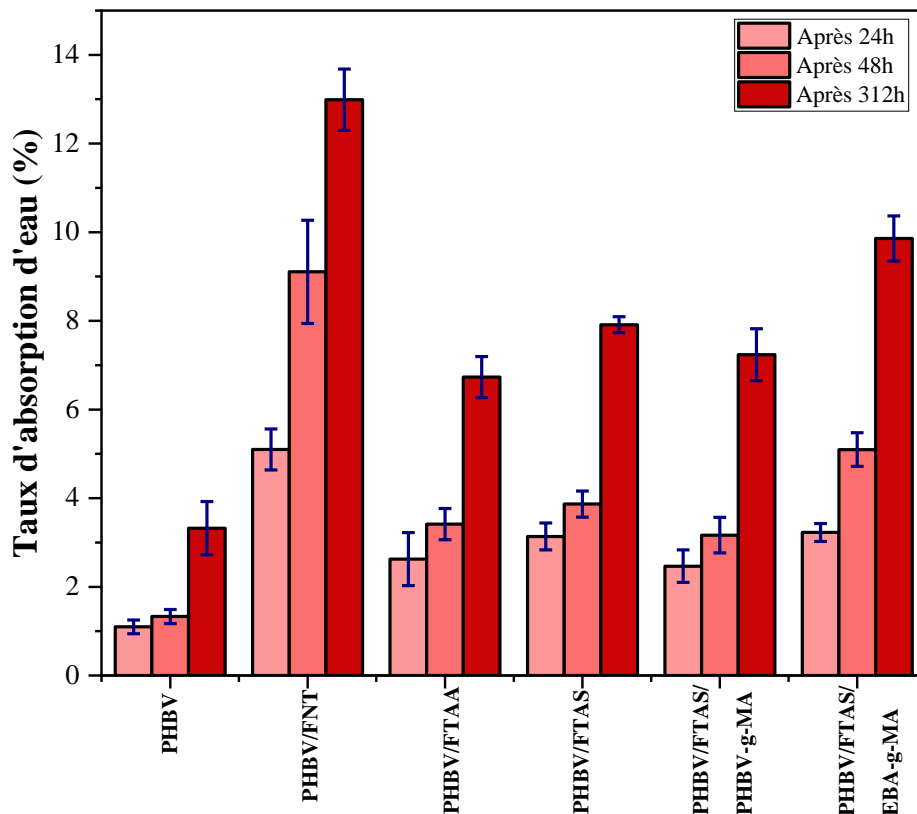


Figure III.11: Taux d'absorption d'eau du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.

III.2.6. Tests de dureté

Selon les résultats présentés dans la Figure III.12, on observe une légère amélioration de la dureté avec l'incorporation de fibres de Malva non traitées. Cette amélioration est encore plus prononcée en présence de fibres de Malva traitées. L'augmentation de la dureté peut s'expliquer par 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 PHBV. De plus, une meilleure dispersion des faisceaux de fibres dans le PHBV peut également contribuer à cette augmentation de la dureté.

Les traitements chimiques des fibres de Malva entraînent une amélioration encore plus significative de la dureté par rapport aux fibres non traitées. Cette évolution est attribuée à une meilleure adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice, résultant en une excellente

cohésion fibre-matrice. En somme, l'incorporation de fibres de Malva, et particulièrement de fibres traitées, renforce non seulement la dureté mais aussi la résistance globale du biocomposite, en augmentant sa rigidité et en favorisant une distribution homogène des fibres au sein de la matrice polymère. [7]

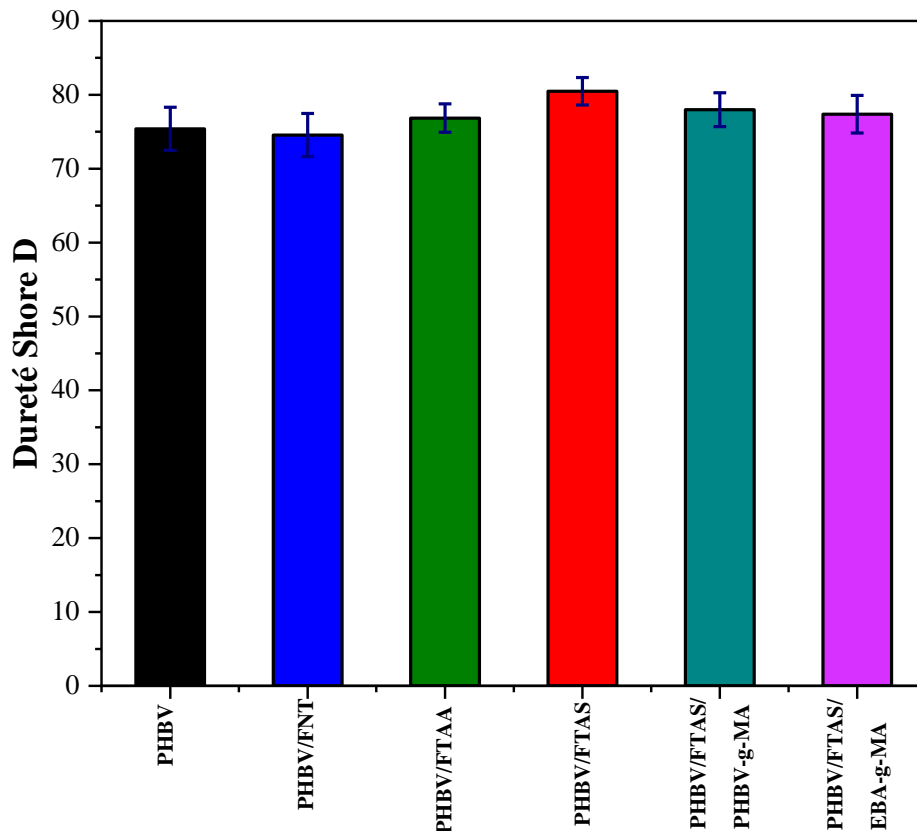


Figure III.12 : Test de dureté du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.

III.2.7. Tests de choc

Les résultats des essais de choc Charpy sur les échantillons de PHBV et de biocomposites, avant et après traitement des fibres de Malva, sont illustrés dans la Figure III.13. Les données révèlent une nette diminution de la résistance aux chocs après l'incorporation de fibres de Malva non traitées dans la matrice PHBV. En effet, l'ajout de 20% en masse de ces fibres entraîne une chute drastique de la résistance aux chocs comparativement à la matrice PHBV

pure. Cette diminution peut être attribuée à la présence de micro-vides à l'intérieur du biocomposite PHBV/FNT et à une interface fibre-matrice de mauvaise qualité.

Les micro-vides formés pendant la mise en œuvre du biocomposite peuvent favoriser la formation de fissures, conduisant à une rupture prématurée sous faible contrainte. De plus, une interface fibre-matrice défectueuse limite le transfert efficace des charges à l'interface, résultant en une dispersion inadéquate des fibres et induisant des hétérogénéités, ainsi qu'un transfert de contraintes non uniforme au sein de la matrice PHBV. Par conséquent, les fibres ont tendance à fragiliser la matrice polymère. Des conclusions similaires ont été rapportées par *Kaci et al.*[57]

En revanche, après traitement des fibres et ajout d'agents de couplage, la résistance aux chocs des biocomposites traités montre une amélioration significative par rapport aux biocomposites non traités. Cette amélioration peut être expliquée par une meilleure adhésion interfaciale entre les fibres de Malva traitées et la matrice PHBV, permettant un transfert de contraintes plus efficace de la matrice vers les fibres.[2]

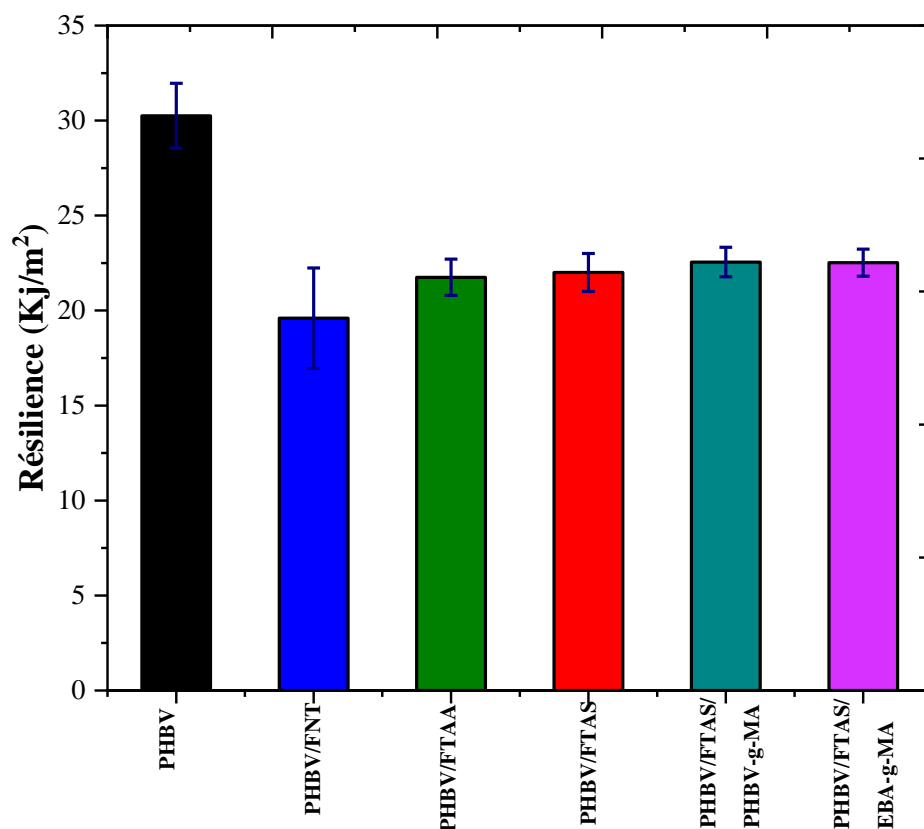


Figure III.13 : Résistance au choc du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA.

III.2.8. Tests de traction

Les évolutions du module d'Young, de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture des matériaux composites PHBV/Fibres de Malva, avant et après traitements, sont présentées dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : Résultats des tests mécaniques en traction du PHBV et des biocomposites PHBV/FNT, PHBV/FTAA, PHBV/FTAS, PHBV/FTAS/PHBV-g-MA et PHBV/FTAS/EBA-g-MA..

Matériaux	Module (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PHBV	3069 ± 139.9	21.8 ± 0.4	2.3 ± 0.13
PHBV/FNT	3378 ± 134.0	17.0 ± 1.2	0.8 ± 0.11
PHBV/FTAA	4265 ± 116.5	28.5 ± 0.4	1.4 ± 0.11

PHBV/FTAS	4366 ± 353.4	28.8 ± 1.9	1.3 ± 0.03
PHBV/FTAS/PHBV-g-MA	4557 ± 6.1	29.2 ± 4.5	1.1 ± 0.19
PHBV/FTAS/EBA-g-MA	4013 ± 87.4	24.6 ± 0.5	1.2 ± 0.09

L'incorporation des FNT dans la matrice PHBV améliore la résistance du biopolymère qui passe de 3069 MPa pour le PHBV à 3378 MPa pour les biocomposites PHBV/FNT. Les traitements chimiques des fibres entraînent une augmentation de la rigidité des biocomposites traités (PHBV/FTAA, PHBV/FTAS), dont les résistances sont de 4265 MPa et 4366 MPa respectivement, par rapport aux non traités (PHBV/FNT). Cela s'explique par une meilleure dispersion des fibres traitées dans la matrice PHBV et une adhésion interfaciale améliorée entre la charge et la matrice. En effet, une meilleure adhésion interfaciale restreint la mobilité des chaînes de PHBV dans la zone élastique, augmentant ainsi la rigidité du biocomposite. Cette observation est en accord avec les taux de cristallinité mesurés, une plus forte cristallinité et une meilleure compatibilité charge-matrice se traduisant par un module plus élevé.

La contrainte à la rupture augmente également pour les biocomposites traités. Cette augmentation est attribuée à une meilleure adhésion interfaciale résultant d'une bonne affinité chimique entre les fibres de Malva traitées et la matrice PHBV.

L'incorporation de 5% de PHBV-g-MA dans le biocomposite PHBV/FTAS engendre la meilleure résistance en l'améliorant de 50% par rapport à la matrice PHBV, il améliore aussi légèrement la contrainte à la rupture et réduit la déformation à la rupture, restreignant ainsi la zone de plasticité du matériau. En conséquence, la rigidité des matériaux augmente en raison de la réduction du volume libre au sein de la matrice. Cette amélioration peut être attribuée à une meilleure adhésion interfaciale entre la charge et la matrice, résultant de deux effets : premièrement, les groupements anhydride maléique de l'agent compatibilisant interagissent chimiquement avec la charge par la formation de liaisons covalentes avec les groupes hydroxyles sur la surface des fibres ; deuxièmement, la longue chaîne moléculaire du PHBV-g-MA crée des enchevêtrements de chaînes avec la matrice PHBV non polaire, améliorant ainsi la compatibilité entre la charge et la matrice. Par conséquent, l'énergie de surface au sein du matériau est optimisée, renforçant la cohésion globale du composite.[2]

Javadi et al. [54] ont préparé des biocomposites à base du PHBV et de fibres de coco. La surface hydrophile des fibres de coco a été modifiée avec des organosilanes et avec la soude

afin d'améliorer l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice. Les propriétés mécaniques ont été étudiées. Les biocomposites traités avec des organo-silanes ont montré une meilleure ténacité spécifique et une meilleure contrainte à la rupture par rapport aux biocomposites non traités et traités avec la soude.[2]

Srubar *et al.* [58] ont évalué les propriétés de biocomposites à base de PHBV et de farine de chêne. Ils ont également démontré que l'introduction du PHBV-g-MA ou le traitement de la charge avec des organo-silanes améliore les propriétés mécaniques de ces biocomposites.[2]

Avella *et al.* [56] et **Jiang *et al.* [59]** ont préparé des biocomposites à base de PHBV et des fibres de kénaf et de bambou, respectivement. Ces auteurs ont montré que l'incorporation du PHBV-g-MA comme agent compatibilisant dans ces biocomposites améliore l'adhésion interfaciale fibres/matrice. Par conséquent, les propriétés mécaniques ont été considérablement améliorées.[2]

Conclusion

Conclusion

Le travail réalisé dans cette étude avait pour objectif d'élaborer des biocomposites à base de PHBV et fibres de Malva par voie fondue à une teneur en charge de 20 % massique en utilisant un mélangeur interne de type Brabender. Pour améliorer l'adhésion à l'interface PHBV/fibres de Malva, divers traitements chimiques ont été appliqués, un traitement alcalin, traitement avec peroxyde d'hydrogène/acide nitrique (H_2O_2/HNO_3), et traitement combiné alcalin/ silane.

Au terme de cette étude et sur la base des résultats obtenus avec les différentes techniques, nous avons pu tirer les conclusions suivantes:

- Les spectres IRTF ont mis en évidence des modifications structurelles des fibres de Malva traitées, avec une élimination partielle des composants non cellulose tels que l'hémicellulose et la lignine ce changement a d'ailleurs été observé par microscope électronique à balayage (MEB).
- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré une augmentation de la cristallinité des fibres de Malva après traitement. Cette augmentation est attribuée à l'élimination partielle des composés amorphes, ce qui a conduit à une meilleure cristallinité des biocomposites.
- L'évaluation de la stabilité thermique par ATG a révélé que les fibres de Malva traitées possèdent une stabilité thermique supérieure à celle des fibres non traitées.
- Le taux d'absorption d'humidité des fibres de Malva traitées était inférieur à celui des fibres non traitées. La nature hydrophile des fibres de Malva entraîne une augmentation de l'absorption d'eau des biocomposites, cependant les traitements chimiques appliqués aux fibres améliorent l'hydrophobie du matériau biocomposite ce qui abaisse l'absorption de l'humidité et de l'eau des biocomposites PHBV/Fibres de Malva.
- Les propriétés mécaniques des biocomposites élaborés dépendent de divers facteurs, tels que l'adhésion interfaciale entre les fibres de malva et la matrice PHBV, la ténacité de la matrice et des fibres et les défauts aux interfaces matrice/fibres. Les essais de résistance aux chocs ont montré que le PHBV est tenace mais perd de sa ductilité en présence de fibres de Malva. Toutefois, les traitements appliqués aux fibres de Malva ont amélioré l'adhésion entre le PHBV et les fibres, se traduisant par une amélioration des propriétés mécaniques. De plus,

l'ajout du compatibilisant PHBV-g-MA a permis d'obtenir un taux de cristallinité supérieur, se traduisant par une augmentation de module de Young et une meilleure résistance à la traction.

- Au terme de ce travail, on peut conclure que la méthode d'élaboration des biocomposites PHBV/fibres de Malva offre la possibilité d'améliorer les propriétés fonctionnelles du PHBV et par conséquent, elle constitue une voie prometteuse pour élargir le champ d'applications des matériaux biodégradables dans plusieurs secteurs industriels. L'utilisation des traitements de surface des fibres et/ou d'agents compatibilisants peut constituer une approche complémentaire pour l'amélioration des propriétés résultantes de ces biocomposites PHBV/Malva.

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 sur la durabilité et la biodégradation de ces matériaux.

Références bibliographiques

- [1] IDRES, C (2024), Elaboration et Caractérisation de Biocomposites à Base de Polyesters Bactériens et de Fibres d'Agave Americana, Thèse de Doctorat, Université A-Mira (Béjaia) ; Université Bretagne Sud.
- [2] HASSAINI, L (2017). Étude de la Morphologie et des Propriétés de Biocomposites Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalérate) (PHBV)/Farine de Grignons d'Olive, Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Sud; Université Abderrahmane Mira – Bejaïa, Bejaïa.
- [3] MEYS, R.; Kätelhön, A.; Bachmann, M.; Winter, B.; Zibunas, C.; Suh, S.; Bardow, A. Achieving Net-Zero Greenhouse Gas Emission Plastics by a Circular Carbon Economy. *Science* (2021), 374, 71–76.
- [4] HAMMICHE, D. (2023) Cours de Matériaux Polymériques et Composites, Polycopié de cours, Université A. Mira- Béjaia, Page 64, 70, Béjaia.
- [5] BENKHELLAT, M (2020). Étude et Analyse par éléments finis d'un composite renforcé par des fibres de palmier dattier. Ecole Nationale Polytechnique, Page 19 , Algerie.
- [6] LEDRU, Y (2009). ETUDE DE LA POROSITE DANS LES MATERIAUX COMPOSITES STRATIFIES AERONAUTIQUES (Thèse de doctorat). Université de Toulouse, Toulouse.
- [7] MELLAHI. L, KIROUANE. T (2023). Matériaux biocomposites à matrice Polylactide chargée de fibres de Malva : Formulation et caractérisation, Mémoire de Master, Université A-Mira (Béjaia), Page 16/22 , Algérie.
- [8] VIDIL, L (2019), Etude de matériaux naturels 2D – Potentialités d'utilisation comme renfort de matériaux composites, Thèse de Doctorat, Page 62-65 , Pointe-à-Pitre.

[9] DJEBLOUN, Y (2004). ETUDE DE LA RUPTURE EN MODE ID'OUVERTURE DES MATERIAUX COMPOSITES. Mémoire Magistère, Université de Biskra, Page 3, Biskra.

[10] ABDOULAYE, S (2008). Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Page 26, Toulouse.

[11] KUENY, R (2018). Biocomposites : composites de hautes technologies en renfort de fibres naturelles et matrice de résines naturelles, Université de Lorraine, Page 7, France.

[12] TURKMAN, M, (2020) Elaboration des matériaux, Algérie.

[13] DANIEL, G (2009). Matériaux Composites 4^{ème} Edition, Hermès.

[14] Mediachimie, <https://www.mediachimie.org/ressources-enseignants/240?page=1>

[15] KENNOUCHE, S (2018). Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalérate)(PHBV)/nanotubes d'halloysite et évaluation de leurs Performances, Thèse de Doctorat, Université Montpellier; Université Abderrahmane Mira – Bejaïa, Page 7, Bejaïa.

[16] DJEMAOUNE, L ; BEN MEZIANE, H (2014). Etude des Composites à base de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalérate) (PHBV) /Alfa et Cellulose, Mémoire Master, Université Abderrahmane Mira – Bejaïa, Page 9, Bejaïa.

[17] CHIKH, A (2018). Etude des mélanges PHBV/PBS et des mélanges hybrides PHBV/PBS/sépiolite : Préparation, Caractérisation physico-mécanique et Durabilité, Thèse de Doctorat, Université Bretagne Sud, Page, France.

[18] BALEY, C (2020), « Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites », <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plastiques-et-environnement-42657210/fibres-naturelles-de-renfort-pour-materiaux-composites-am5130/classification-des-differentes-fibres-naturelles-am5130v3niv10002.html>, 10 juillet.

[19] BADJI, C (2019). Vieillissement de matériaux composites renforcés de fibres naturelles : étude de l'impact sur les propriétés d'aspect et sur les émissions dans l'air intérieur, Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays bas de l'Adour, Page 39,40, France.

[20] NGUYEN, DC (2016). Caractérisation de l'interface fibre/matrice. Application aux composites polypropylène/chanvre , Thèse de Doctorat, Université de technologie de Troyes, Page 4, France.

[21] VINAYAK S. Hiremath, D. Mallikarjuna Reddy, Rajasekhara Reddy Mutra, Aditya Sanjeev, Thulasidhas Dhilipkumar, Naveen J (2024). Thermal degradation and fire retardant behaviour of natural fibre reinforced polymeric composites- A comprehensive review, Journal of Materials Research and Technology 30 (2024) 4053–4063.

[22] NEGOUDI, A ; Khinech, S (2016). Etude de comportement mécanique des composites biosourcés, Mémoire Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, Page 6, Ouargla.

[23] BORCHANI, K (2016). 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, Page 12, Tunisie.

[24] SAAD, H (2013). Développement de bio-composites à base de fibres végétales et de colles écologiques, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Page 8.

[25] LEPLANOIS, T (2017) . Etude par les éléments finis du module d'Young selon les caractéristiques des fibres élémentaires de chanvre et de coco.

[26] DELUZARCHE. C, (2023) FUTURA, Propriétés de la lignine, Lignine et usages industriels.

- [27] BRUDIEUX. V, (2007) Extraction, modification enzymatique et caractérisation chimique de nouvelles structures pectiques. Application de la relation structure / activité à la dermocosmétique, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.
- [28] LI, X., TABIL, L. G. & PANIGRAHI, S., (2007), Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review, *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 15, n°1, p. 25-33.
- [29] SAHEB, D. N. & JOG, J. P., (1999), Natural fiber polymer composites: A review, *Advances in Polymer Technology*, vol. 18, n°4, p. 351-363.
- [30] BOGOEVA-GACEVA, G., AVELLA, M., MALINCONICO, M., BUZAROVSKA, A., GROZDANOV, A., GENTILE, G. & ERRICO, M. E., (2007), Natural fiber eco-composites, *Polymer Composites*, vol. 28, n°1, p. 98-107.
- [31] BLEDZKI, A. K. & GASSAN, J., (1999), Composites reinforced with cellulose based fibres, *Progress in Polymer Science*, vol. 24, n°2, p. 221-274.
- [32] FARUK, O., BLEDZKI, A. K., FINK, H.-P. & SAIN, M., (2012), Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, *Progress in Polymer Science*, vol. 37, n°11, p. 1552-1596.
- [33] SREEKALA, M. S. & THOMAS, S., (2003), Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres, *Composites Science and Technology*, vol. 63, n°6, p. 861-869.
- [34] NARENDAR, R., Priya Dasan K (2014). « Chemical treatments of coir pith: Morphology, chemical composition, thermal and water retention behavior », *Composites Part B*, vol. 56, , p. 770–779.
- [35] AGRAWAL, Richa, et al (2000):. "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* .916-921.
- [36] DO THI Vi Vi (2011). *Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non*, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, Page 28, France.

- [37] NTENGA, R (2007). MODÉLISATION MULTI-ÉCHELLES ETCARACTÉRISATION DE L'ANISOTROPIE ÉLASTIQUE DE FIBRES VÉGÉTALES POUR LE RENFORCEMENT DE MATÉRIAUX COMPOSITES, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont II, Page 27, France.
- [38] ALBAYRAK. D, Seki. Y, (2022) Exploration d'une fibre cellulosique naturelle alternative à partir de la tige de Malva sylvestris
- [39] LUCIO FABIO Cassiano Nascimento, Luane Isquerdo Ferreira Holanda, Luis Henrique Leme Louro, Sérgio Neves Monteiro, Alaelson Vieira Gomes and Édio Pereira Lima Júnior, (2017) Behavior with Epoxy Composite Reinforced with Malva Fibers.
- [40] NGUYEN, AV (2015). Matériaux composites à renfort végétal pour l'amélioration des performances de systèmes robotiques, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont II, Page 44, France.
- [41] METRANE. N, (2018), Contribution à l'étude du comportement d'un matériau composite à base de fibres de carbone pour la réalisation de prothèses orthopédiques (ONAAPH Annaba), Mémoire de Master, Annaba.
- [42] RUSSO P., Carfagna C., Cimino F., Acierno D., Persico P. « Biodegradable composites reinforced with Kenaf fibers: thermal, mechanical, and morphological issues », *Advances in Polymer Technology*, vol. 32, , p.313–22.
- [43] OKSMAN K., Skrifvars M., Selin J.F (2013). « Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites », *Composites Science and Technology*, vol. 63, 2003, p. 1317-1324.
- [44] BELHASSEN R., Boufi S., Vilaseca F., Lopez J. P., Méndez J. A., Franco E., Pèlach M. A., Mutjé P (2008). « Biocomposites based on Alfa fibers and starch-based biopolymer », *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 20, p. 1068–1075.

- [45] ALVAREZ V. A., Vazquez A (2006). « Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites », *Composites Part A*, vol. 37, p. 1672–1680.
- [46] PAN P., Zhu B., Kai W., Serizawa S., Iji M., Inoue Y (2007). « Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Bio-Based Green Composites Based on Poly(L-lactide) and Kenaf Fiber », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, p. 1511–1520.
- [47] HUANG Y., Liu H., He P., Yuan L., Xiong H., Xu Y., Yu Y (2010). « Nonisothermal crystallization kinetics of modified bamboo fiber/PCL composites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, p. 2119–2125.
- [48] PINHEIRO I. F., Morales A.R., Mei L.H (2014). « Polymeric biocomposites of poly (butylene adipate-coterephthalate) reinforced with natural Munguba fibers », *Cellulose*, vol. 21, p. 4381-4391.
- [49] MITTAL V., Chaudhry A.U., Matsko N.B (2014). « “True” Biocomposites with Biopolyesters and Date Seed Powder: Mechanical, Thermal, and Degradation Properties », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, DOI: 10.1002/APP.40816.
- [50] GAUDIN S., Commereuc S., Verney V., Guyonnet R., Govin A (2007). « Durabilité de composites bois-polymères biodégradables », *Matériaux et Techniques*, vol. 95, p. 143 – 148.
- [51] MUSTAPHA Kaci, D. Duraccio, Aida Benhamida, Clara Silvestre (2006). EthyleneButyl Acrylate GlycidylMethacrylateTerpolymer as an InterfacialAgent for Isotactic Poly(propylene)/Wood Flour Composites, *Macromolecular Materials and Engineering* · July 2006.
- [52] TILLIER. J, (2010), FILMS Ni-Mn-Ga ET MÉMOIRE DE FORME MAGNETIQUE: ELABORATION ET ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France.
- [53] R. NARENDAR et K.P. DASAN(2014), « Chemical treatments of coir pith: morphology, chemical composition, thermal and water retention behavior », *Composites Part B: Engineering*, vol. 56, pages 770-779.

- [54] JAVADI A, Srithep Y, Pilla S, Lee J, Gong S, Turng LS (2010). Processing and characterization of solid and microcellular PHBV/coir fiber composites. *Mater. Sci. Eng.: C*. 2010; 30:749–757.
- [55] SALIM YS, Abdullah AA, Nasri M, Ibrahim MM (2011). Biosynthesis of poly(3hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and characterisation of its blend with oil palm empty fruit bunch fibers. *Bioresour. Technol*; 102: 3626–3628.
- [56] AVELLA M, Bogoeva-Gaceva G, Buzoarovska A, Emanuela Errico M, Gentile G, Grozdanov A (2007). Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*; 104: 3192–3200.
- [57] KACI M, Djidjelli H, Boukerrou A, Zaidi L. Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites. *Express. Polym. Lett.* 2007; 7: 467–473.
- [58] SRUBAR WV, Frank CW, Billington SL (2012). Mechanisms and impact of fiber–matrixcompatibilization techniques on the material characterization of PHBV/oak wood flourengineered biobased composites. *Polymer*; 53: 2152–2161.
- [59] JIANG L, Huang J, Qian J, Chen F, Zhang J, Wolcott MP (2008). Study of poly(3 hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/bamboo pulp fiber composites: effects of nucleation agent and compatibilizer. *J. Polym.*; 16:83–93.

Résumé

Le travail réalisé dans ce mémoire avait pour objectif d'élaborer des biocomposites à base de PHBV et fibres de Malva par voie fondue à une teneur en charge de 20 % massique en utilisant un mélangeur interne de type Brabender. Pour améliorer l'adhésion à l'interface entre PHBV et fibres de Malva, divers traitements chimiques ont été appliqués, un traitement alcalin, un traitement combiné alcalin-peroxyde d'hydrogène/acide nitrique (H_2O_2/HNO_3) et un traitement combiné alcalin-silane. Au terme de cette étude, les biocomposites PHBV/fibres de Malva élaborés offrent la possibilité d'améliorer les propriétés fonctionnelles du PHBV et par conséquent, l'ajout des fibres de Malva constitue une voie prometteuse pour élargir le champ d'applications du PHBV dans plusieurs secteurs d'applications. L'utilisation des traitements de surface des fibres et/ou d'agents compatibilisants peut constituer une approche complémentaire pour l'amélioration des propriétés des biocomposites PHBV/ fibres de Malva. Les propriétés des biocomposites élaborés dépendent de divers facteurs, tels que l'adhésion interfaciale entre les fibres de Malva et la matrice PHBV, la ténacité de la matrice et des fibres et les défauts aux interfaces matrice/fibres.

Mots clés : PHBV, Fibres végétales, Biocomposites, Traitements chimiques, PHBV-g-MA.

Abstract

The work presented in this thesis aimed to develop biocomposites based on PHBV and Malva fibers through melt processing with a filler content of 20% by weight, using a Brabender-type internal mixer. To improve interfacial adhesion between PHBV and Malva fibers, various chemical treatments were applied: an alkaline treatment, a combined alkaline-hydrogen peroxide/nitric acid (H_2O_2/HNO_3) treatment, and a combined alkaline-silane treatment. At the end of this study, the developed PHBV/Malva fiber biocomposites demonstrate the potential to improve the functional properties of PHBV. Consequently, the addition of Malva fibers represents a promising approach to expanding the range of applications for PHBV across various sectors. The use of fiber surface treatments and/or compatibilizing agents can provide a complementary approach to improving the properties of PHBV/Malva fiber biocomposites. The properties of the developed biocomposites depend on several factors, such as the interfacial adhesion between Malva fibers and the PHBV matrix, the toughness of the matrix and fibers, and defects at the matrix/fiber interfaces.

Keywords : PHBV, Plant fibers, Biocomposites, Chemical treatments, PHBV-g-MA.