

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche

Scientifique

Université Abderrahmane Mira- Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères et Composites

Thème

Etude des Composites à base de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalérate) (PHBV) /Alfa et Cellulose

Présenté par :

M^{elle} BEN MEZIANE Hayat

M^{elle} DJEMAOUNE Lynda

Dirigé par :

Pr. A. BOUKERROU

Dr. D. HAMMICHE

Promotion 2014

REMERCIEMENTS

Louange à dieu le tout puissant, le miséricordieux, qui nous a donné le courage, la santé et la patience pour réaliser ce modeste travail.

Il nous est particulièrement agréable d'exprimer ici notre gratitude envers tous ceux qui ont rendu possible ce travail.

*Nos vifs, chaleureux et sincères remerciements vont à notre promoteur **Pr. Amar BOUKERROU** et notre co-promotrice **Dr. Dalila HAMMICHE** qui nous ont orientés afin de voir ce travail aller à sa fin.*

Nos sincères remerciements au président et aux membres de jury pour avoir accepté de corriger et juger notre travail.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de l'ECOLE MILITAIRE POLYTECHNIQUE, à Alger pour leur accueil et leur aide précieux pour réaliser le test de traction.

Nos remerciements vont également à tous les techniciens des laboratoires d'analyses, ainsi qu'à toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces



A mes très chers parents qui m'encourage et me donne de la volonté pour avancer. Mon père Mehdi et ma mère Nora, je vous dédie ce travail, sans vous je ne serais pas arrivé jusqu'à là.

A mes chers frères : Cherif et Marouane

A mes sœurs formidables : Lynda, Sounia, Khadidja, Samira, Dina et Inas.

À mon marie et âme sœur Yazid, qui m'a soutenue et épaulée durant

Tout mon cursus ainsi que ma belle –famille (Khalti Fatima, Dada El arbi, Saou, Sofiane, Nassime, Nassima, Zohra, Zina et Samir).

À mes tentes et leurs maris.

A ma binôme Lynda et sa famille.

A mes très chères amies : Biha, Samra, Houria, Syla, Hasna.

A mon ami Hicham.

Sans oublier toute la promotion Génie des procédés en général et spécialité Polymère en particulier, à tous ceux qui me connaissent.



B.Hayat

Je dédie ce travail

À mes parents pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.

Mes très chères grand-mères qui m'ont appris le courage et la patience.

À mes sœurs Kahina, Zina et mes frères Mounir, Hocine et Lamine

pour leur

tendresse, leur complicité et leur présence.

À mon fiancé et âme Mourad, ma plus grande source du bonheur, j'espère

que la vie lui réserve le meilleur.

À mes beaux parents, belles sœurs et beaux frères pour l'affection qu'ils m'ont donnée.

À mes oncles et leurs familles, mes tentes et leurs maris particulièrement (Amti Douia, Nazira et Khalti

Malika);

À ma cousine Chabha;

À toutes mes copines particulièrement : Nisrine.

À ma collègue Hayat et sa famille.

À toute ma famille ainsi qu'à mes amis.

D. LYNDIA

Liste des abréviations

ABS: Acrylonitrile butadiène styrène à l'état amorphe.

AGV: Acides gras volatils.

Al₂O₃: Hydrate d'alumine.

AM: Anhydride maléique.

C: concentration de l'espèce absorbante.

CMO: Composites à matrices organiques.

CO₂: Dioxyde de Carbone.

(CO₃²⁻): Carbonates.

d: la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.

DMAc: Diméthyl acétamide.

DRX: Diffraction des rayons X.

E: Module d'Young.

HA: Hydroxyalcanoates.

HDPE: Polyéthylène à haute densité.

H₂S: Oxydant l'hydrogène sulfuré.

(HCO₃¹⁻): Iyoncarbonates.

ICI: Imperial Chemical Industries.

IRTF: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

L: longueur du trajet optique.

LiCl: Chlorure de lithium.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MET : Microscopie électronique à transmission.

MFA: Angle Microfibrillaire.

n: l'ordre de diffraction (nombre entier).

NH₃: Acide nitrique.

PA: Polyamide.

PC: Polycarbonates.

PCL: Poly (ϵ -caprolactone).

PE: Polyéthylène.

PEC: Carbonate de polyester.

PET: Polyéthylène téréphtalate.

PGA: l'acide poly (glucolique).

PHA: polyhydroxyalcanoate.

PHALC: Poly (hydroxyalcanoates) à chaîne latérale longue (ou Long Chain).

PHAMC: Poly (hydroxyalcanoates) à chaîne latérale moyenne (ou Medium Chain).

PHASC: Poly (hydroxyalcanoates) à courte chaîne (ou short Chain).

PHBV: poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate).

PHB: (Poly Hydroxy Butyrate).

PHV: (Poly Hydroxy Valérate).

PLA: Poly (acide lactique).

PLGA: Polylactides-co-glycolides.

(PO₄³⁻): Iyont Phosphates.

PP: Polypropylène.

PS: Polystyrène à l'état amorphe.

PVC: Polychlorure de vinyle.

R: Hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée.

Sb₂O₃: Trioxyde d'antimoine.

(SO₄²⁻): Sulfates.

Tf: Température de fusion.

Tg: Température de transition vitreuse.

UV: Ultra violet.

WPCs: Wood plastics composites anhydride succinique.

Xc: Taux de cristallinité.

x: Nombre de monomère.

ρ: Densité.

σ_r: Contrainte à la rupture (MPa).

ε: Allongement à la rupture.

ϵ : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

θ : l'angle de Bragg : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

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

Liste des Figures

Figure 1: Le cycle de transformation et de synthèse d'un biopolymère végétal.....	5
Figure 2 : Unité monomérique (HA) des polyhydroxyalcanoates (PHA).....	7
Figure 3 : Structure chimique des polyhydroxyalcanoates (homopolymère)	7
Figure 4 : Structure chimique du PHBV	9
Figure 5: Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l' <i>Alcaligenes eutrophus</i>	10
Figure 6 : Illustrations de quelques fibres animales, de gauche à droite: cocon de soie, fibres d'Angora et fibres d'Alpaga.....	24
Figure 7: Classification des fibres naturelles	25
Figure 8 : Structure générale d'une fibre naturelle	27
Figure 9 : Structure de la cellobiose.....	28
Figure 10 : Structure d'une microfibrille de cellulose.....	28
Figure 11 : Structure chimique de la lignine.....	29
Figure 12 : Structure chimique de l'hémicellulose.....	30
Figure 13: La plante de <i>stipa tencissima</i>	32
Figure 14 : Nappe alfatière	32
Figure 15 : Traitement alcalin des fibres cellulosiques.....	35
Figure 16 : Modification des fibres par les silanes.....	35
Figure 17 : Modification chimique des fibres cellulosiques par benzylation.....	37
Figure 18 : Formule chimique du P (3HB-co-3HHx).....	39
Figure 19 : Extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore modèle 2005....	44
Figure 20 : Module utilisé pour injecter des éprouvettes haltères de type ISO 527-2 1BA.....	44

Figure 21 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.....	45
Figure. 22 : forme de l'éprouvette.....	46
Figure 23 : Photo de la machine de traction.....	46
Figure 24 : Principe de la loi de Bragg (d'après Broll, 1996).....	47
Figure 25 : Spectrometre X Pert Panalytical.....	48
Figure 26 : Spectres IRTF du PHBV/Alfa, PHBV/Cellulose, PHBV.....	49
Figure 27 : Clichés des éprouvettes après traction pour des composites présentant différents type de renfort.....	51
Figure 28 : Effet du type de renfort sur la résistance à la traction des composites à base de PHBV.....	52
Figure 29 : Effet du type de renfort sur le module d'Young des composites à base de PHBV.....	53
Figure 30 : Effet du type de renfort sur l'allongement à la force maximale des composites à base de PHBV.....	54
Figure 31 : Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/cellulose et PHBV/alfa.....	55

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principales structure des PHA.....	8
Tableau 2: Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues..	20
Tableau 3: Caractéristiques des thermoplastiques.....	21
Tableau 4 : Caractéristiques de quelques résines.....	22
Tableau 5 : Taux de cristallinité χ de la cellulose.....	28
Tableau 6: Différentes propriétés de la fibre d'alfa.....	31
Tableau 7 : Place de <i>stipa tenacissima</i> dans la systématique.....	31
Tableau 8 : Principales caractéristiques physico-chimique du PHBV.....	42
Tableau 9: Formulations et codes utilisés.....	43
Tableau 10 : Conditions opératoires.....	44

SOMMAIRE

Introduction.....	1
Chapitre I : Biopolymères	
I.1.Généralités.....	3
I .2. Définition d'un biopolymère.....	3
I.3.Classification des polymères biodégradables.....	3
I.3.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques).....	4
I.3.2. Matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables.....	4
I.3.2.1. Polymères naturels ou biopolymères.....	5
I.3.2.2. Polymères d'origine bactérienne.....	5
I.3.2.3. Polymères synthétiques.....	6
I.4. Polyhydroxyalcanoate (PHA).....	6
I.4.1. Structure.....	7
I.4.2. Types de polyhydroxyalcanoates.....	8
I.4.2.1. Présentation du PHBV.....	8
I.4.2.2. Biosynthèse du PHBV.....	9
I.4.2.3. Propriétés du PHBV.....	10
I.5. Propriétés des biopolymères.....	11
I .5.1. Biodégradabilité	11
I.5.1.1. La phase aérobie.....	12
I.5.1.2. Phase anaérobie.....	12
I.5.2. Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères.....	13
I.5.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	13
I.5.4. Propriétés chimiques.....	14

I.6. Avantages et inconvénient des biopolymères.....	14
I.6.1. Les principaux avantages des biopolymères.....	14
I.6.2. Inconvénients des biopolymères.....	14
I.7. Domaine d'applications des biopolymères.....	15
I.7.1. En médecine et pharmacie	15
I.7.1.1. Sutures chirurgicales.....	16
I.7.1.2. Atèles.....	16
I.7.1.3. Greffage vasculaire.....	16
I.7.2. En emballage	16
I.7.2.1. Emballage alimentaire	17
I.7.2.2. Emballages industriels.....	17
I.7.3. En agriculture.....	17
I.7.3.1. Films de paillage agricoles.....	18
I.7.3.2. Libération contrôlée de produits chimiques pour l'agriculture.....	18

Chapitre II : Composites à Matrice Biopolymères et Fibre Végétale

II.1. Généralités.....	20
II.2. Constituants d'un composite.....	20
II.2.1. Matrice.....	20
II.2.1.1. Thermoplastiques.....	21
II.2.1.2. Thermodurcissables	22
II.2.1.3. Elastomères.....	23
II.2.2. Charges.....	23
II.2.2.1. Fibres.....	23

II.2.1.2. Fibres végétales.....	25
II.3. Problème de compatibilité	33
II.4. Modifications de surface.....	33
II.4.1. Modifications physiques.....	34
II.4.2. Modifications chimiques.....	34
II.4.2.1. Couplage chimique.....	34
II.4.2.1.1. Agents de couplage inorganiques et hybrides organiques-inorganiques..	34
II.4.2.1.2. Agents de couplages organiques.....	36
II.5. Revue bibliographiques sur les biocomposites.....	37

Chapitre III : Protocole Expérimental

III.1. Matériaux utilisés	42
III.1.1 Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)	42
III.1.2. Extraction de la cellulose.....	43
III.1.3. Alfa.....	43
III.2. Préparation des films biocomposites à base de PHBV.....	44
III.3. Techniques de caractérisation	44
III.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	44
III.3.2. Test de traction.....	45
III.3.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	46

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	49
IV.2. Test de traction.....	50
IV.2.1. Résistance à la traction	51

IV.2.2. Module d'Young.....	52
IV.2.3. Allongement à la force maximale	53
IV.3. Diffraction des rayons X des composites.....	54
Conclusion.....	56

INTRODUCTION

Le succès des matières plastiques dans des secteurs aussi diversifiés que l'emballage, le bâtiment, l'automobile, l'électronique, l'aérospatiale ou encore le biomédical, s'explique par leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, la grande cadence de leur fabrication et leur grande souplesse d'emploi.

Au cours de ces dernières décennies, les polymères dérivés du pétrole ont pris une place prépondérante dans la vie de tous les jours, représentant plus du 90 % des plastiques commercialisés. Face à la hausse du prix du pétrole et la diminution progressive des stocks, ce secteur dépendant essentiellement des ressources fossiles devra rapidement trouver une alternative aux matières premières conventionnelles qu'il utilise. C'est pourquoi les recherches sur les plastiques biosourcés produits à partir de ressources renouvelables constituent aujourd'hui un enjeu majeur [1].

Les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit les moins coûteux possible, soit les plus performants, et dans l'idéal les deux à la fois. De plus, dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique. Il est important donc de faire un point sur les différentes catégories de matériaux issus de ressources renouvelables et biodégradables. Le nombre d'études concernant ces nouveaux matériaux (biopolymères) est en continuelle augmentation et leur développement représente un enjeu important. Les travaux antérieurs ont pu mettre en évidence leurs avantages et leurs limitations intrinsèques [2].

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) forment une famille de polymères naturels à laquelle appartient le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) ou PHBV, produits par une grande variété de bactéries qui les stockent comme réserve énergétique intracellulaire [3,4].

Le caractère biodégradable et biocompatible du PHBV lui permet des applications dans de nombreux domaines dont le biomédical, les emballages,...etc.

Les matériaux composites sont de plus en plus présents dans notre environnement quotidien. Qu'ils soient destinés à un usage de masse, ou pour des applications à haute valeur ajoutée, l'optimisation de leurs propriétés reste un enjeu technologique et économique important. Ils font donc l'objet de nombreuses recherches aussi bien au niveau

fondamental, pour la compréhension des phénomènes régissant leurs propriétés, qu'au niveau applicatif, pour sans cesse renouveler et améliorer les matériaux qui nous entourent. De manière générale, un matériau composite allie les propriétés de deux matériaux non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion [5]. Ils sont utilisés dans des domaines larges comme le biomédical et l'emballage.

Dans ce travail nous avons élaboré et caractérisé des biocomposites PHBV/fibre naturel préparés par voie fondue.

Les étapes principales de ce travail et par ordre chronologique consistent à :

1. Préparation des biocomposites par extrusion.
2. Caractérisation des composites.
 - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
 - Caractérisation mécanique (traction).
 - Caractérisation des biocomposites (DRX).

Notre mémoire se divise en quatre principaux chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à l'étude des biopolymères.
- ✓ Le second chapitre présente les composites à matrice biopolymères et fibre végétale.
- ✓ Le troisième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées et les conditions d'élaboration des composites étudiés.
- ✓ Enfin, le dernier chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

Pour finir, les principaux résultats sont synthétisés dans la conclusion générale qui ouvre également quelques perspectives

CHAPITRE I

Biopolymères

Chapitre I : Biopolymères

I.1.Généralités

L'utilisation des ressources renouvelables (ressources provenant de la biomasse) dans les matériaux composites devient de plus en plus fréquente de nos jours. On assiste à une forte demande des marchés pour des produits plus respectueux de l'environnement. C'est ainsi que des recherches sont menées dans plusieurs parties du monde. Des fonds budgétaires colossaux sont alloués dans ce sens pour satisfaire la demande. Des matériaux aux appellations diverses (bio composite, biodégradable, biocompatible, etc.) ont ainsi vu le jour.

L'importance économique des matériaux composites est maintenant notoire et les prévisions laissent à penser que celle-ci sera en augmentation constante dans les années qui viennent. Une grande diversité de fabrication est concernée, depuis les produits composites dits « à grande diffusion » jusqu'aux composants aérospatiaux à hautes performances mécaniques et thermomécaniques [6].

I .2. Définition d'un biopolymère

Un biopolymère est un polymère issu de matières premières d'origine naturelle [7]. Ces biopolymères peuvent être digérés par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. La biodégradation est un processus qui entraîne une modification de la structure chimique d'un matériau plastique, suite à une activité biologique.

Les enzymes sécrétées par les microorganismes attaquent les chaînes macromoléculaires du matériau et les décomposent en éléments de masse plus faible et ceci conduit à la production de produits métabolites finaux, tous biodégradables : gaz (H_2O , CO_2), nouvelle biomasse ou résidus [8].

I.3.Classification des polymères biodégradables

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables : la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables [9].

I.3.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques)

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, notamment le poly (ϵ -caprolactone) (PCL), le polyéthylène téréphtalate (PET) modifié, le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques [10].

I.3.2. Matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables

Ils sont formés à partir de polymères naturels ou biopolymères qui peuvent être d'origine agricole ou microbienne. En fait, les biopolymères désignent plus largement des substances synthétisées par des processus biologiques ou par voie chimique à partir de monomères naturels ou identiques à ceux-ci.

Les biopolymères sont obtenus à partir de polymères naturels (biodégradables), de polymères synthétiques susceptibles d'être attaqués par des micro-organismes, ou d'un mélange des deux familles [6].

L'origine des biopolymères peut différer et appartient à l'une des classes suivantes :

- végétale : amidon, cellulose, lignine, protéines végétales (zéine, gluten, et.) ;
- animale : chitine, chitosane, protéines animales (par exemple : gélatine, caséine, et.) ;
- microbienne : issus de la sécrétion de matières premières naturelles (tel le glucose, le sucrose d'acides gras) par des micro-organismes (bactéries) ;
- chimique (polymérisation ou synthétique) : polymérisation d'entités biologiques provenant de la fermentation de sucres (de betterave, de pomme de terre) tels que l'acide lactique pour donner le poly (acide lactique) PLLA ; qui peut aussi être synthétisé chimiquement. On peut citer d'autres polymères issus des polymérisations par exemple l'acide poly (glucolique) PGA et le polycaprolactone PCL [6].

La Figure 1 montre le cycle de transformation et de synthèse d'un biopolymère végétal:

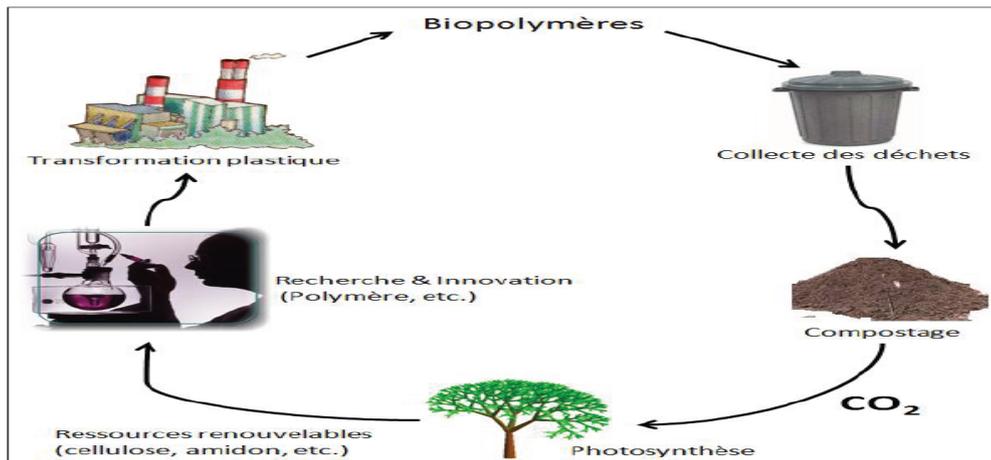


Figure 1: Le cycle de transformation et de synthèse d'un biopolymère végétal [6].

On distingue généralement trois grandes familles de polymères biodégradables:

- les polymères naturels ;
- les polymères d'origine bactérienne ;
- les polymères d'origine chimique ou synthétique [10].

I.3.2.1. Polymères naturels ou biopolymères

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et micro-organismes. La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la cellulose (papier), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacées). Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issus des plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, fèves), du son des céréales (gluten du blé) ou de tissus animaux (collagène, gélatine) ou de produits animaux (caséine). Enfin, on pourrait citer les élastomères hydrocarbonés produits par les plantes (caoutchouc naturel) [10].

I.3.2.2. Polymères d'origine bactérienne

Ces polymères sont issus de fermentation par des bactéries (biotechnologie). Il s'agit de la fabrication « in situ » de polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation. Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon. Parmi ces polymères, les plus connus sont le PHB (Poly Hydroxy Butyrate), le PHV (Poly Hydroxy Valérate) et le PHBV (Poly 3 Hydroxy Butyrate 3 Hydroxy Valérate). Certains les appellent semi-biosynthétiques. La synthèse de ces polymères peut également être réalisée dans la plante grâce à une modification génétique. On les appelle alors les bio-synthétiques [10].

I.3.2.3. Polymères synthétiques

Ces polymères peuvent être considérés pour certains comme des biopolymères. Ils sont tous obtenus par voie fermentaire. Ils sont caractérisés par la présence du groupe carboxylate d'ester dans le monomère. Leur synthèse est réalisée par des réactions de polycondensation entre les diacides et les diols ou par polymérisation avec ouverture du cycle de lactone ou de l'anhydrocarboxylate. On y retrouve des polymères de la classe des poly α -hydroxy acide ; des poly ω -hydroxyalkanoates et des poly (alkylène dicarboxylate) [6].

Le plus connu est le PLA (Poly Acide Lactique) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Le monomère (exclusivement l'acide lactique) nécessaire à la synthèse du PLA est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables.

Les biopolymères peuvent être mélangés entre eux (copolymères) dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques. C'est le cas, par exemple, du produit RESOMER, commercialisé par la firme BoehringerIngelheim, qui est un copolymère des dimères lactide (issu du PLA) et glycolide (issu de l'Acide Glycolique) [10].

I.4. Polyhydroxyalcanoate (PHA)

Les polyhydroxyalcanoates ou PHA sont des polyesters linéaires d'hydroxyalcanoates (HA) (Figure 2). Les PHA sont synthétisés par les êtres vivants: végétaux, animaux et microorganismes (bactéries, champignons, algues). Le polymère s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation et en excès d'une source de carbone. Les PHA peuvent également être synthétisés dans certaines plantes. Dans ce cas, la production de PHA est effectuée par transformation génétique des plantes à l'aide de gènes modifiés de micro-organismes. Les dits gènes codent les enzymes nécessaires pour synthétiser le PHA à partir d'acétyl-CoA ou de métabolites apparentés [1].

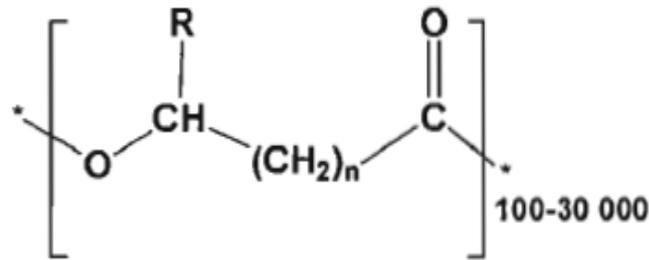


Figure 2 : Unité monomérique (HA) des polyhydroxyalcanoates (PHA) [1].

Les PHA peuvent être homopolymères (tous les motifs de répétition (monomères) sont de même nature chimique) ou copolymères (formés de plusieurs types de monomères). En général, les copolymères contiennent une unité de répétition majoritaire, mais ils contiennent aussi d'autres unités en proportion variable, selon le substrat, la bactérie utilisée et/ou les conditions de culture. Ils ont vu le jour dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques des homopolymères et de permettre leur utilisation en remplacement des plastiques conventionnels. Parmi eux se retrouve le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) noté (P(3HB-co-3HV) ou PHBV [1]

I.4.1. Structure

Les PHA sont composés de monomères de R-3-hydroxy acides gras qui forment un polyesterlinéaire. La formule générale de ces polymères est présentée sur la Figure 3 suivante avec la composition des principaux monomères. Cependant cette liste est loin d'être exhaustive puisque on recense l'existence de 91 monomères [11]. La Figure 3 : montre la formule brute du PHA où:

$x \geq 1$, et R peut être un hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée.

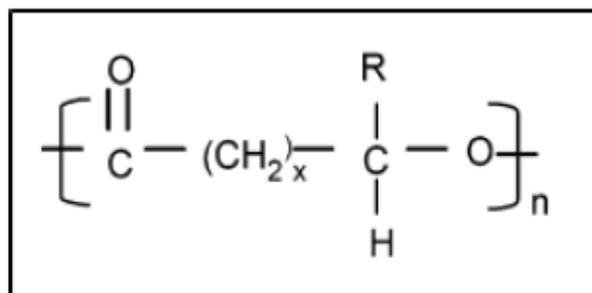


Figure 3 : Structure chimique des polyhydroxyalcanoates (homopolymère) [12].

Les principaux membres de la famille d'homopolymères de PHA sont présents dans le tableau 1.

Tableau 1 : Principales structure des PHA [11].

X	R	Polymère	Abréviation
1	H	Poly (3-hydroxypropionate)	P (3-HP)
1	CH ₃	Poly (3-hydroxybutyrate)	P (3-HB)
1	CH ₂ -CH ₃	Poly (3-hydroxyvalérate)	P (3-HV)
1	(CH ₂) ₂ -CH ₃	Poly (3-hydroxyhexanoate)	P (3-HH)
1	(CH ₂) ₄ -CH ₃	Poly (3-hydroxyoctanoate)	P (3-HO)
1	(CH ₂) ₈ -CH ₃	Poly (3-hydroxydodecanoate)	P (3-HD)
2	H	Poly (4-hydroxybutyrate)	P (4-HB)
3	H	Poly (5-hydroxyvalérate)	P (5-HV)

1.4.2. Types de polyhydroxyalcanoates

Les polymères sont toujours de configuration R car les enzymes de polymérisation (les PHA synthèses) sont stéréospécifiques.

En fonction du nombre de carbone dans la chaîne, les PHA peuvent être divisés en trois groupes :

- Les PHA à courte chaîne (ou short chain : PHASC), formés d'unités monomériques de 3 à 5 carbones. Cette catégorie comporte le poly (3-hydroxybutyrate) (ou P (3-HB)) et le poly (3- hydroxyvalérate) (ou P (3-HV)).
- Les PHA à chaîne latérale moyenne (ou Medium Chain : PHAMC), formés d'unités monomériques de 6 à 14 carbones.
- Les PHA à chaîne latérale longue (ou Long Chain : PHALC), formés d'unités monomériques de plus de 14 carbones [11].

1.4.2.1. Présentation du PHBV

Le PHBV a été synthétisé pour la première fois en 1983 par la société Imperial Chemical Industries (ICI), il été commercialisé sous le nom commerciale Biopol. Les monomères de l'acide 3-hydroxybutanoïque, sont reliés par des esters; l'épine dorsale du polymère est constituée d'atomes de carbone et d'oxygène. Les propriétés du PHBV

dépendent du rapport massique de ces deux monomères. L'acide 3-hydroxybutyrate fournit la rigidité tandis que l'acide 3-hydroxypentanoïque favorise la souplesse. L'augmentation du rapport entre l'acide 3-hydroxybutanoïque et de l'acide 3-hydroxypentanoïque engendre une augmentation : de la température de fusion, de la perméabilité à l'eau, de la température de transition vitreuse (T_g) et de la résistance à la traction.

Cependant la résistance au choc est réduite [13]. Le P (3HB-co-3HV) est considéré comme le meilleur candidat pour la production de matériau biodégradable plastique que P(3HB), car il est plus souple, plus fort et plus facile à traiter [14]. La structure du PHBV est montrée sur la Figure 4.

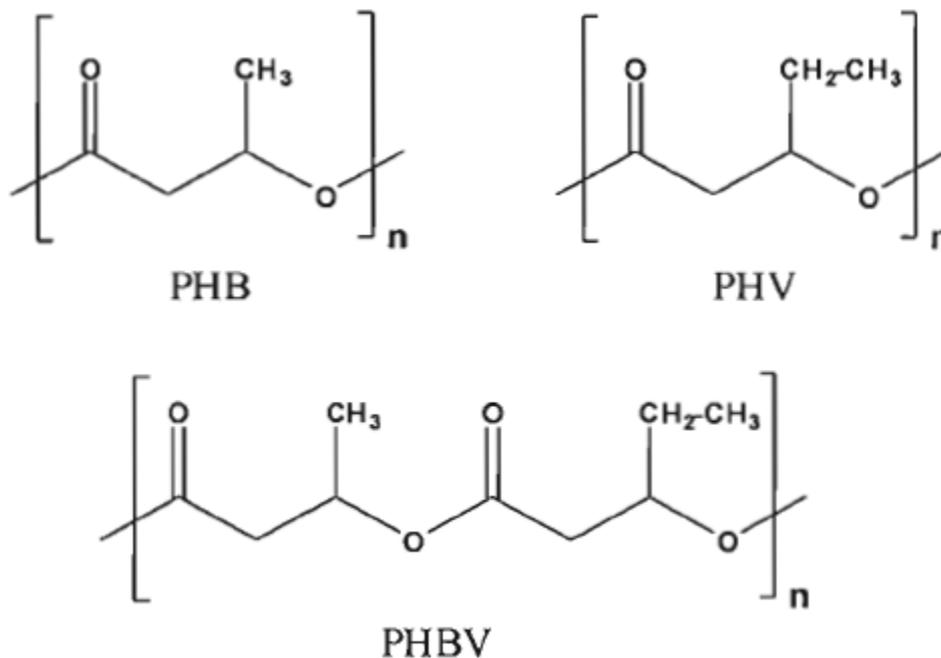


Figure 4 : Structure chimique du PHBV [1].

I.4.2.2. Biosynthèse du PHBV

La biosynthèse du poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly3-hydroxybutyrate-3hydroxyvalérate (PHBV), illustrée dans la Figure 5, débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3cétotliolase (3-ketothiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA-synthèse polymérise alors le R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-)

) -3-hydroxyvaleryl-CoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV) [10].

La Figure 5 montre le processus de biosynthèse de PHB et PHBV.

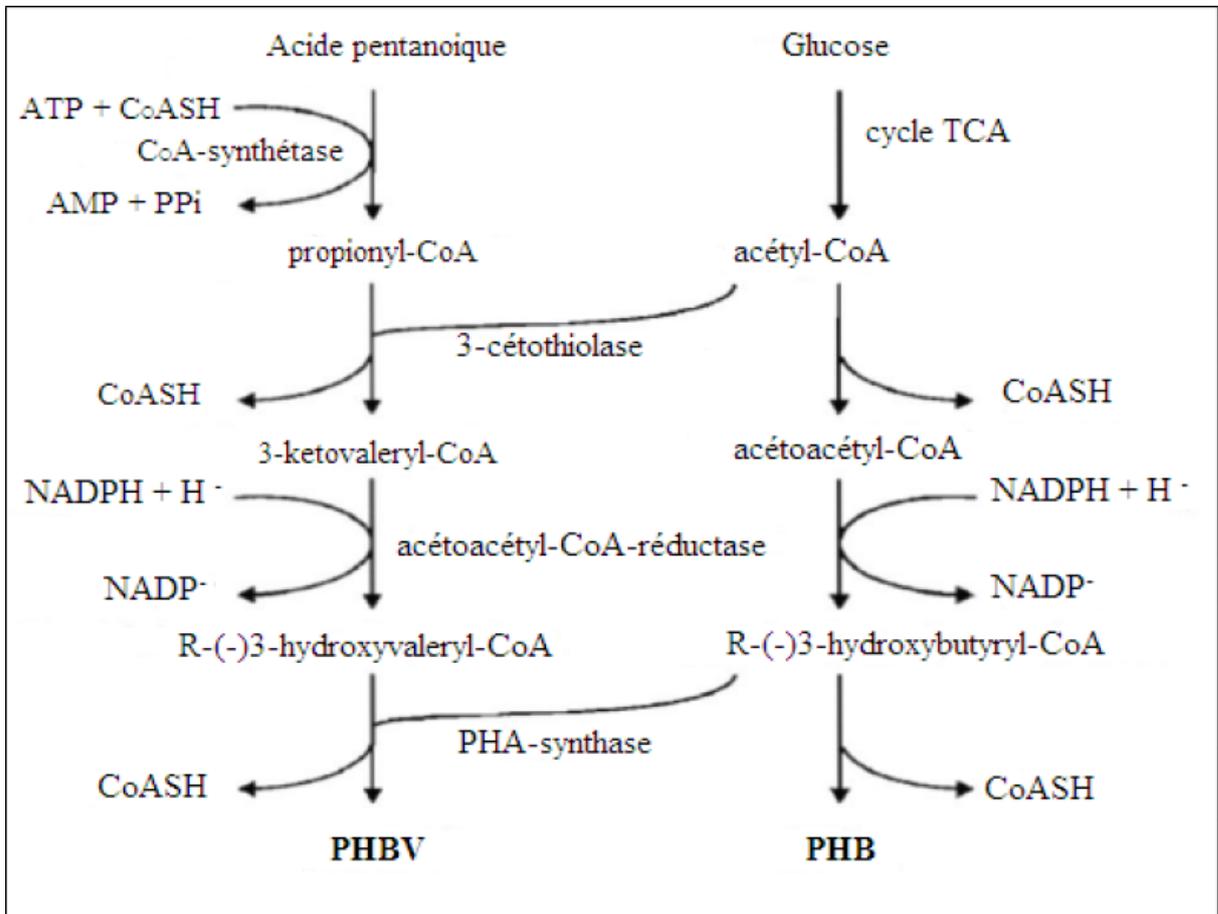


Figure 5 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus* [1].

I.4.2.3. Propriétés du PHBV

Ce matériau est résistant à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal. En plus, il se métabolise complètement et rapidement. Le PHBV a toutefois d'autres qualités inhabituelles, de sorte qu'il serait dommage de concevoir ce polyester uniquement dans sa fonction biodégradable. Les objets courants en PHBV comme les couverts, articles ménagers etc. ont une couleur plaisante et une surface brillante [1].

Les PHBV sont reconnus pour n'être que très peu ou pas sensibles aux facteurs abiotiques du milieu de dégradation dans lequel ils sont placés. De plus les micro-

organismes qui les produisent possèdent naturellement le pack enzymatique nécessaire pour les dégrader et les utiliser comme sources de carbone. Ces diverses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité, piézoélectricité, une thermoplasticité (soit une résistance à la chaleur supérieure à 100°C) rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur [1].

I.5. Propriétés des biopolymères

I .5.1. Biodégradabilité

La biodégradation correspond à la destruction d'un produit par des agents biologiques. Etant donné que la biodégradabilité peut s'effectuer n'importe où (sol, eau, milieu de compostage ou de décharge), un consensus s'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement. C'est ainsi que la définition suivante a été adoptée : La biodégradation correspond à la fragmentation, par l'action de micro-organismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique [6]. Le taux de biodégradation dépend de nombreux facteurs dont la population microbienne, l'environnement, la température mais également des propriétés du polymère à se dégrader. En aérobie, les produits finaux de la dégradation sont du CO₂ et de l'eau. En conditions anaérobies, du méthane est également produit [11]. Lorsque les matières biodégradables sont mises en décharge, elles font l'objet d'une évolution biologique aérobie ou anaérobie.

Pour l'essentiel, compte tenu de la difficulté pour l'oxygène d'accéder au cœur de la décharge, les évolutions après une phase aérobie relativement courte, sont anaérobies avec production de biogaz (méthane et dioxyde de carbone) et de métabolites organiques ou minéraux solubles dans l'eau (AGV) ou gazeux (H₂S, NH₃).

Globalement, la biodégradation et la biotransformation de la fraction organique fermentescible des ordures ménagères sont des mécanismes relativement longs. On assiste à des mécanismes séquentiels en raison des métabolismes distincts qui se succèdent ou se superposent et qui dépendent des conditions d'aérobiose et d'anaérobiose. On distingue principalement deux phases de biodégradation/biotransformation de la matière organique dans les conditions de mise en décharge [15]: une phase aérobie plus longue. L'ensemble des processus nécessite donc l'intervention d'une grande variété trophique de micro-organismes.

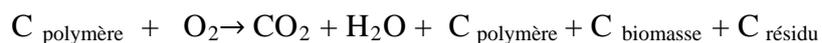
I.5.1.1. phase aérobie

L'évolution de la matière organique est proche de celle observée dans les premières phases de compostage. Elle est due à l'activité microbienne de micro-organismes aérobies (les bactéries et les moisissures) qui se traduit par une élévation de la température car les réactions d'oxydation sont fortement exothermiques.

Le métabolisme aérobie peut se poursuivre jusqu'à minéralisation complète des substrats biodégradables. Les métabolites finaux obtenus sont le gaz carbonique, l'eau, les carbonates (CO_3^{2-}) et les bicarbonates (HCO_3^-), les phosphates (PO_4^{3-}) et les sulfates (SO_4^{2-}). La biodégradation des oligomères et monomères intermédiaires fournit par ailleurs aux micro-organismes l'énergie et la matière nécessaire à leur multiplication au sein de la décharge [15]. La biodégradation conduit plus généralement à la formation de métabolites correspondant à des formes plus ou moins oxydées des différents éléments constitutifs de la matière organique (C, H, N, P, S). On parle alors de biotransformation.

La durée de la phase aérobie dépend notamment de l'hétérogénéité des ordures ménagères de leur granulométrie, de leur teneur en eau et des conditions de compactage. L'hétérogénéité du massif favorise la création de chemins préférentiels d'écoulement des eaux et de zones pauvres en oxygènes dans lesquelles les conditions sont impropres à la multiplication des micro-organismes aérobies. Après consommation de l'oxygène présent dans le comportement gazeux du massif, la biodégradation est beaucoup plus lente, les micro-organismes aérobies devant nécessairement utiliser l'oxygène apporté sous forme dissoute par les eaux de percolation, pratiquement, la phase de biodégradation aérobie perdure que dans la zone supérieure du massif de déchets, c'est-à-dire dans la zone où l'oxygène pénètre. Sa durée dépend principalement de ce paramètre [15].

Équation I-1 : Biodégradation aérobie



I.5.1.2. Phase anaérobie

Après la phase aérobie, la masse de déchets enfouis subit une série de phénomènes qui conduisent à des conditions d'anoxie (faibles teneurs en oxygène) puis d'anaérobiose (absence d'oxygène) avec, comme conséquence, le développement de l'activité

méthanogène. La biodégradation de la fraction fermentescible de la matière organique en condition anaérobie dépend également de nombreux paramètres tels que la nature de la matière organique, l'humidité, la température ambiante, le PH etc. Elle conduit à la formation de méthane, de gaz carbonique, d'eau et d'ammoniac [15].

Équation I-2 : Biodégradation anaérobique



I.5.2. Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes, ce qui leur confère aussi une propriété antistatique. La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires.

Pour certains types d'emballages, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée.

Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport [16].

I .5.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle. En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour

être remplacés après par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques [16].

I.5.4. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile.

La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications [17].

I.6. Avantages et inconvénient des biopolymères

I.6.1. Principaux avantages des biopolymères

- ✓ Neutralité en termes de cycles CO₂.
- ✓ Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- ✓ Panel varie de biopolymères disponibles.
- ✓ Issus de ressources abondamment renouvelables.
- ✓ Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).
- ✓ Haute valeur ajoutée.

I.6.2. Inconvénients des biopolymères

- ✓ Prix de vente élevé (cout+ faible production).
- ✓ Propriétés physique parfois limitées.
- ✓ Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- ✓ Compostage industriel des déchets bio-polymériques peu développé.
- ✓ L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur cout de revient élevé, avoisinant 7.5€/kg.

I.7. Domaine d'applications des biopolymères

Trois grands domaines d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères: la médecine, l'agriculture et les emballages alimentaires et des produits pharmaceutiques [9].

I.7.1. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [9].

Les polyesters biodégradables sont largement utilisés comme structure poreuse en ingénierie tissulaire. Ils sont utilisés aussi dans certains dispositifs thérapeutiques comme par exemple les prothèses temporaires.

- Les applications médicales des biopolymères. Les biopolymères ont été développés comme :
 - implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire ;
 - matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments ;
 - fils chirurgicaux résorbables.
- Les biomatériaux résultants trouvent leurs applications :
 - pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels ;
 - pour assurer la réparation de tissus ;
 - pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse: le rein... ;
 - pour délivrer un médicament en ciblant un site (ex : une tumeur) et maintenir un taux de médicaments (d'insuline, de contraceptif...) [18].

Les propriétés de quelques biopolymères typiques utilisés dans des applications médicales Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs co-polymères polylactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [18].

I.7.1.1. Sutures chirurgicales

Les sutures biorésorbables ont été développées dans les années 1960 et, en raison de leur bonne biocompatibilité, sont largement utilisées en chirurgie trachéobronchique ainsi qu'en chirurgie générale. Le poly(acide glycolique) PGA et le poly(acide lactique) PLA.

En ce qui concerne les sutures de surfaces irrégulières, les sutures tressées ne peuvent être utilisées pour faire des sutures continues. On a donc recours à des sutures monofilaments. En effet, dans ce cas, le PGA et le PLA ne peuvent être employés du fait de leur rigidité et de leur inflexibilité; ce sont des copolymères de poly (acide lactique) et de poly(e-caprolactone) PCL, qui sont des matériaux élastiques biorésorbables et dont les applications sont donc très développées [18].

I.7.1.2. Atèles

Bien que les fixations métalliques soient largement utilisées dans le traitement des fractures, leur utilisation trouve une limite au moment de les retirer. En effet, une deuxième intervention chirurgicale doit être menée et alors une fragilisation rend le risque de fracture en ce même point plus élevé. Les implants biodégradables peuvent rencontrer des vertus en thérapie osseuse, dans un premier temps, du fait de la diminution du poids des implants au cours du temps jusqu'à une disparition complète de celui-ci évitant.

Dans les applications cliniques, le polydioxanone a été vivement recommandé lors de réparation des ligaments (augmentation ou consolidation) [18].

I.7.1.3. Greffage vasculaire

Beaucoup d'études ont été menées pour développer des prothèses vasculaires de petit diamètre. Il a été démontré que le complexe gélatine/héparine favorablement réticulé peut présenter des avantages thérapeutiques [18].

I.7.2. En emballage

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de

compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables [19].

Les applications des biopolymères dans l'emballage sont :

I.7.2.1. Emballage alimentaire

Pour les applications dans le domaine alimentaire, le « pullulan » peut être utilisé car il a une très faible perméabilité à l'oxygène et est comestible. Par ailleurs, le poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) ou PHBV, comme emballage extérieur, a une bonne flexibilité et est une barrière à l'humidité.

Les biopolymères à base de polysaccharides sont aussi des matériaux de revêtement et de films d'emballage. Ces polysaccharides sont autres que l'amidon, le pullulan, et le chitosan. Le poly (L'acide lactique) est utilisé dans l'emballage d'épicerie et de détritrus [18].

I.7.2.2. Emballages industriels

Domaines par les produits de calage, ces emballages constituent un débouché important pour polymères biodégradables notamment aux Etats-Unis et en Allemagne. Le produit est réalisé avec essentiellement de l'amidon extrudé ou formé qui se présente sous forme de chips ou autres formes destinées à l'absorption de chocs. En France, la société Agripck est un des leaders avec un produit 100% amidon de maïs [18].

I.7.3. En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications [18].

Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels.

Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont des lors indispensables. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite

l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le cout de main-d'œuvre [18].

Depuis l'introduction de films plastiques comme films agricoles (les serres agricoles), l'utilisation de polymères en agriculture n'acessé d'augmenter. Les différentes applications sont:

- la libération contrôlée des pesticides et de nutriments;
- le conditionnement de sols;
- la protection de graines;
- la protection de plants.

Cependant, les plastiques dégradables présentent un intérêt pour le compost [18].

I.7.3.1. Films de paillage agricoles

Les films plastiques sont utilisés par les cultivateurs pour favoriser la croissance des plantes et quand ils se photodégradent dans les champs, cela évite le cout du ramassage.

Ces films servent à:

- conserver l'humidité;
- réduire les mauvaises herbes;
- augmenter la température du sol.

Le but est d'améliorer la croissance des plantes [18].

I.7.3.2. Libération contrôlée de produits chimiques pour l'agriculture

Le polymère est utilisé pour la libération de produits chimiques pour contrôler le taux de produits chimiques délivré, la période d'utilisation, la mobilité et l'efficacité du produit.

Le principal avantage est l'utilisation de moins de produit dans une période donnée en limitant les pertes intempestives: par filtration, volatilisation et dégradation d'une partie des composés chimiques.

Dans les systèmes polymériques, une partie des composés chimiques actifs sont dissous, dispersés et encapsulés dans une matrice ou une coque en polymère. La libération de l'agent actif passe par une dissociation du polymère. Le plus souvent, le polymère est de l'amidon, de la cellulose, de la chitine, de l'acide alginique ou de la lignine. Ces polymères ont l'avantage d'être abondants peu chers et biodégradables [18].

Tableau 2: Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues [18].

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensation, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anticondensations, brillances, anti-bactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (polyhydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques, anti-oxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique, emballage rigide
Caoutchouc	Elastomère	Vulcanisation

CHAPITRE II

Composites à Matrice

Biopolymères et Fibre Végétale

Chapitre II: Composites à Matrice Biopolymères et Fibre Végétale

II.1. Généralités

D'une manière générale, les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer toutes les propriétés souhaitées en termes de résistance mécanique, de stabilité thermique, de légèreté ou autres propriétés physico-chimiques.

C'est pourquoi on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites [19].

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles, et ayant des propriétés que ne possèdent pas les constituants quand ils sont pris séparément. Les qualités respectives des constituants associés se complètent pour former un matériau aux performances mécaniques, thermiques, électriques et/ou physico-chimiques améliorées. Le développement des matériaux composites ayant une ou plusieurs de ces propriétés particulières répond généralement à un besoin spécifique. Il est ainsi possible de créer des matériaux hétérogènes permettant par exemple, de réduire la masse d'une pièce, tout en améliorant ses propriétés mécaniques, grâce à l'association d'un renfort fibreux et d'une résine organique. L'adaptabilité de ce matériau en fait un atout incontestable qui explique son utilisation de plus en plus répandue, notamment dans l'industrie du transport (aérien, maritime et ferroviaire), des sports et loisirs, et depuis peu dans l'industrie du bâtiment.

Le matériau composite est constitué d'un renfort, qui contribue aux propriétés mécaniques de la pièce, et d'un liant, appelé matrice [20]. Les premiers développements des composites ont été liés aux besoins des industries aérospatiales.

II.2. Constituants d'un composite

II.2.1. Matrice

La matrice a pour principal objectif de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle doit aussi assurer la protection du renfort vis à vis des diverses conditions environnementales (corrosion, oxydation, vieillissement humide...). Dans le cas des composites à matrices organiques (CMO), un très grand nombre de polymères peuvent être utilisés comme matrices. Ces résines synthétiques résultent de composés chimiques obtenus par réticulation d'une macromolécule (association de molécules appelées

monomères), sous l'action de la chaleur et/ou d'un catalyseur. Trois catégories de ces matières plastiques peuvent cependant être distinguées [20].

II.2.1.1. Thermoplastiques

Les thermoplastiques sont constitués de chaînes polymères libres. Ils sont solubles, fusibles et recyclables. Les thermoplastiques représentent le plus grand tonnage en termes de production à cause de leur facilité de mise en œuvre et des faibles coûts. Ce sont principalement les plastiques traditionnels (le polychlorure de vinyle PVC, le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polyamide PA, les polycarbonates PC, etc.).

Leur recyclabilité et leur thermo-réversibilité constituent des avantages très importants. Il existe aussi des thermoplastiques à usage spécifique qui peuvent résister à des températures de l'ordre de 200°C voire plus [6]. Les principales familles de thermoplastiques sont les polyoléfines (les polyéthylènes, les polypropylènes), les plastiques à base de polychlorure de vinyle, les acryliques et les polystyrènes. Le Tableau 3 regroupe certaines des propriétés physico mécaniques des résines les plus utilisées. Les propriétés de ces dernières (module d'élasticité) sont nettement inférieures à celles relatives aux résines thermodurcissables.

Tandis que leurs températures de mise en œuvre demeurent légèrement supérieures (140 à 270°C) [21].

Tableau 3: Caractéristiques des thermoplastiques [21].

Polymère	Tg (°C)	Tf (°C)	ρ Densité	σ_r (MPa)	E (GPa)
PP	5	165	0,92	30	1,2
PLA	50-60	150	**	40-60	3-4
HDPE	-100	134	0,95	28	1,1
PVC	75-105	160-220	1,39	58	2,9
PS	90-100	-	1,05	55	3,2
PET	70	255-265	1,30	47	2,6
ABS	90-120	-	1,05	50	2,5

II.2.1.2. Thermodurcissables

Ces polymères durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible. Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production des matériaux composites. On trouve les résines polyester qui, associées à des fibres de verre ont une bonne tenue à la température et aux agents chimiques, les résines époxydes qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, et les résines phénoliques qui résistent bien au feu [19].

Actuellement, les résines thermodurcissables principalement utilisées sont les suivantes :

- ✓ Les résines époxydes qui possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques. Les résines de classe 180°C, réticulant à 180°C, sont souvent utilisées avec un renfort en fibres de carbone pour la réalisation de pièces structurales aéronautiques.
- ✓ Les résines phénoliques utilisées dans les applications nécessitant des propriétés de tenue au feu imposées par les normes dans les transports civils. Ces polymères autoextinguibles présentent le désavantage d'être peu résistant aux sollicitations mécaniques.
- ✓ Les résines polyimides sont elles aussi très onéreuses, mais présentent d'excellentes propriétés mécaniques notamment à haute température.

En dépit de leurs bonnes tenues mécaniques, ces résines sont très sensibles aux chocs. Afin de palier cet inconvénient, il est possible d'améliorer leur ténacité en les mélangeant avant polymérisation à des résines thermoplastiques, et le Tableau 4 suivant présente les caractéristiques de quelques résines [20].

Tableau 4 : Caractéristiques de quelques résines [6].

Résines	ρ (Kg/m ³)	E (GPa) *	σ (MPa) *
Polypropylène polyamides	900	1,1 - 1,4	20 – 35
	1140	1,2 - 2,5	60 – 85
Résines polyesters	1200	2,8 - 3,5	50 – 80
Résines époxydes	1100 - 1500	3 – 5	60 – 80
Résines de condensation	1200	3	40

II.2.1.3. Elastomères

Ils comprennent, le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique et le caoutchouc de silicones. Tous doivent subir dans leur préparation une vulcanisation qui a pour but de diminuer leur plasticité et d'augmenté leur élasticité. Les caoutchoucs synthétiques sont en général plus résistants au vieillissement et plus imperméables aux gaz et à la vapeur d'eau. Ils résistent mieux aux solvants et leur composition est plus constante [22].

II.2.2. Charges

Les charges sont utilisées pour modifier une ou plusieurs propriétés de la matière à laquelle on les ajoute (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que les renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à n'améliorer que les propriétés mécaniques [23].

On peut citer comme charges l'hydrate d'alumine (Al_2O_3) et le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) qui sont utilisées pour ignifuger la propagation de la flamme et diminuer le dégagement de fumée. Aussi, les charges de type Al_2O_3 permettent d'obtenir des pièces ayant de bonnes propriétés d'isolation électrique et de faible coefficient de dilatation thermique [24].

II.2.2.1. Fibres

➤ Présentation des fibres naturelles

Les fibres naturelles sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et d'argile étaient mélangés pour construire des murs. Au cours de la dernière décennie, les composites renforcés de fibres naturelles ont reçu une attention croissante, tant auprès du monde universitaire que de diverses industries. Il existe une grande variété de fibres naturelles qui peuvent être utilisées pour le renforcement ou comme charges [25]. Trois catégories de ces fibres peuvent cependant être distinguées à savoir:

✓ Les fibres végétales

Les fibres végétales sont issues de la biomasse, elles peuvent être extraites du fruit, de la tige ou de la feuille d'une plante. Elles sont principalement composées de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines et de pectines. Elles sont surtout utilisées pour leurs

avantages inégalés : leur faible densité, leur pouvoir d'isolant thermique, leurs propriétés mécaniques, leur coût, leur abondance et notamment pour leur biodégradabilité et atouts écologiques [26].

✓ Les fibres animales

La petite part du marché que tiennent ces fibres (à peine 2%) sur l'ensemble des fibres textiles utilisées dans le monde d'un point de vue tonnage ne reflète pas la proportion économique plus importante [26]]. La fibre la plus importante et la plus utilisée est la fibre de laine connue pour ses qualités de bon isolant thermique, son pouvoir absorbant élevé (16-18%) et son élasticité importante (45%) [26].

Les fibres animales sont classées selon leur provenance, on note essentiellement :

- Poils: la laine (obtenue par la tonte de moutons), alpaga, angora, chameau, cachemire.
- Sécrétions : soie (Bombyx Mori), soie sauvage, fils d'araignée

Ces fibres sont produites avec des faibles quantités et leurs prix sont relativement chers. La Figure 6 montre les illustrations de quelques fibres animales :



Figure 6 : Illustrations de quelques fibres animales, de gauche à droite: cocon de soie, fibres d'Angora et fibres d'Alpaga

✓ Les fibres minérales

L'amiante est la seule fibre minérale naturelle. Il a attiré l'attention des industriels pour sa résistance à la chaleur, au feu, aux agressions électriques et chimiques et pour son pouvoir absorbant. Il a été utilisé pour les patins de freins ou en garniture de chaudières ou fours électriques, ou encore dans diverses installations électriques (ex : plaques

chauffantes) avant de l'interdire progressivement à cause des risques cancérogènes qu'il présente [26]. La Figure 7 présente la classification des fibres naturelles.

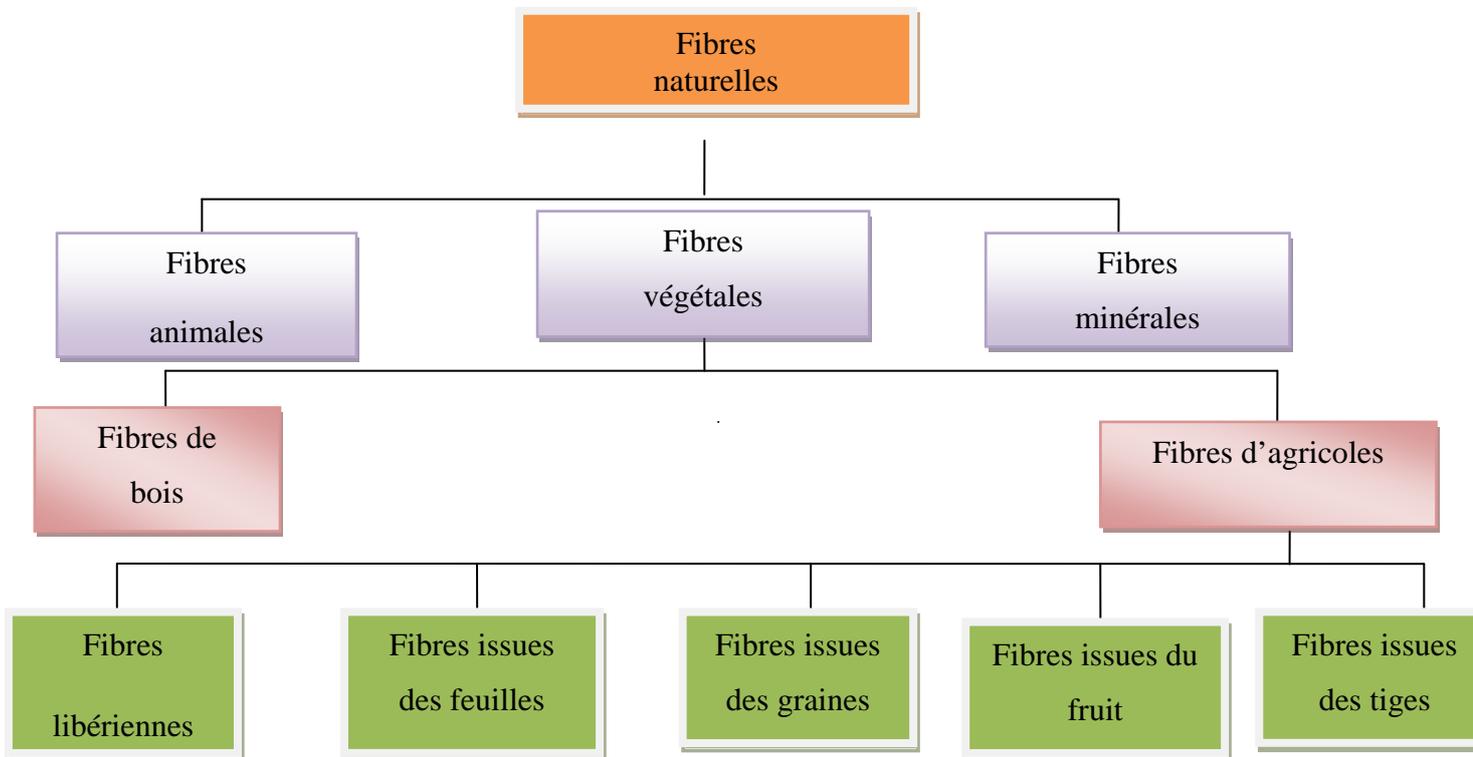


Figure 7: Classification des fibres naturelles [25]

II.2.2.2. Fibres végétales

Le début de XXIème siècle a marqué le retour des industries - européennes - aux fibres végétales. Avec l'intérêt croissant à l'environnement et l'encouragement des gouvernements et des institutions à l'investissement durable, la tendance est de s'orienter vers ce type de fibres écologiques et fonctionnelles. Ce retour est d'autant plus important, que les ressources pétrolières sont de plus en plus rares et coûteuses.

✓ Structure physique

Les fibres végétales sont des expansions cellulaires assimilables à un matériau composite renforcé par des fibrilles de cellulose (Figure 8). La fibre est principalement composée d'hémicellulose et de lignine. L'ensemble est couvert en général avec des cires et des impuretés [26].

Les fibrilles cellulosiques sont disposées tout au long de la longueur des fibres, et présentent une structure multicouche complexe, avec une paroi primaire très mince qui

entoure une couche secondaire plus épaisse. Cette structure est très similaire à celle de fibres de bois.

La paroi cellulaire primaire (externe) est généralement très mince ($<1 \mu\text{m}$) et très élastique, elle se laisse détendre et déformer. Elle peut ainsi suivre l'augmentation de taille de la cellule en croissance. Les microfibrilles contiennent une proportion de cellulose de 8 à 14%, et forment un maillage lâche, un arrangement dit en structure dispersée [26].

La couche secondaire contient la proportion majeure de cellulose et est constituée des trois couches distinctes (S1, S2 et S3). Celle du milieu (également connue comme couche S2) étant de loin la plus épaisse et la plus importante dans la détermination des propriétés mécaniques. Des études ont précisé que dans cette couche, les microfibrilles de cellulose sont parallèles mais disposées en hélice suivant un angle nommé angle microfibrillaire (MFA). L'angle microfibrillaire et la teneur en cellulose sont des paramètres très importants dans la détermination du comportement mécanique de la fibre [26].

Un examen (MEB et/ou MET) des parois cellulaires effectué à différentes échelles montre que celles-ci sont composées de:

- Macrofibrilles de $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre;
- Microfibrilles de 10 à 30 nm de diamètre;
- Fibrilles élémentaires appelées micelles de 3,5 à 5 nm de diamètre (une micelle est constituée d'environ 50 à 100 macromolécules de cellulose) [26].

Les microfibrilles sont séparées par des espaces interfibrillaires dont les largeurs sont d'environ 10 nm. Les fibrilles élémentaires sont espacées par des espaces intermicellaires ($\approx 1 \text{ nm}$) [26].

Contrairement aux fibres chimiques, qui présentent un diamètre constant et une surface quasiment lisse et uniforme tout au long du filament, les fibres végétales ont des irrégularités importantes au niveau de la finesse, nous observons donc des zones parfois plus fines ou plus grosses que le reste de la fibre. Il est également très fréquent de voir de nombreux défauts présents à la surface et dans le volume d'une fibre végétale. Certains sont produits durant la croissance de la plante, mais le procédé d'extraction peut engendrer également des défauts (genoux, nœuds, dislocation). Ces défauts sont répartis de façon

hétérogène sur la longueur d'une fibre et jouent un rôle important dans la détermination de son comportement mécanique parce qu'ils sont souvent à l'origine de la rupture être présentent les points faibles de la fibre [26].

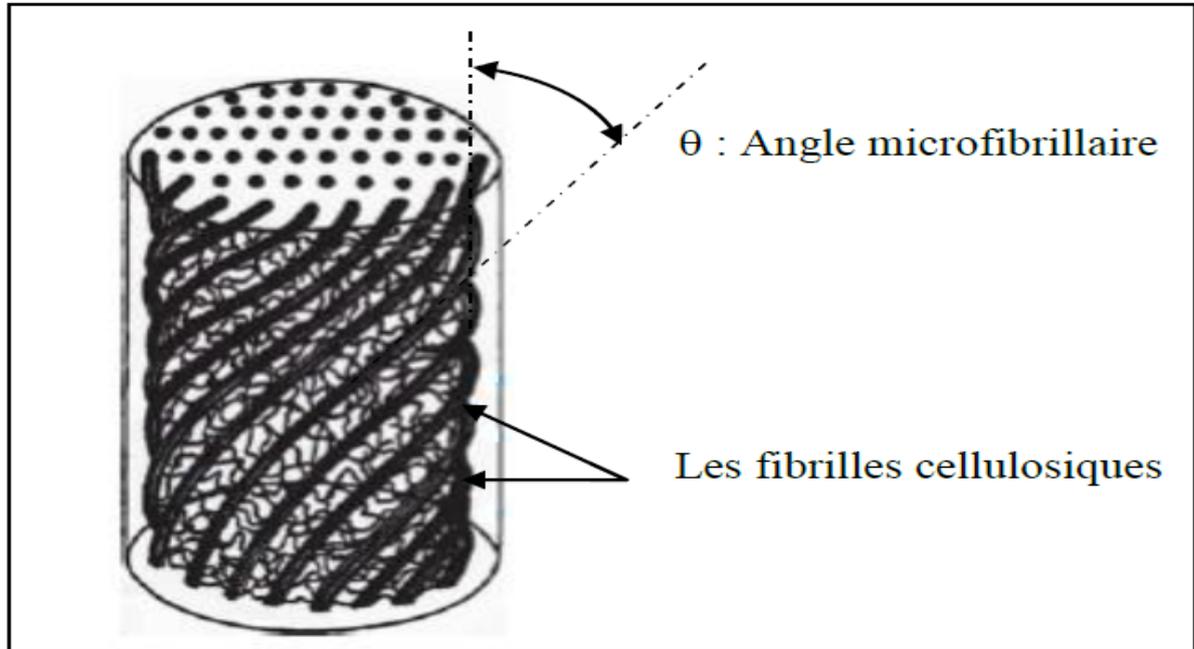


Figure 8 : Structure générale d'une fibre naturelle [26].

✓ Structure chimique

Hormis l'eau qui reste la molécule indispensable pour la survie de n'importe quelle espèce végétale, les cellules végétales se composent principalement de polymères à base de sucre (glucides) qui sont combinés avec de la lignine et d'autres produits d'extraction en quantités moindres. La composition chimique varie d'une plante à une autre et dépend de l'espèce, de l'âge de la plante, des conditions climatiques, de la composition du sol et de la méthode d'extraction utilisée. Les fibres végétales se composent principalement de la cellulose, d'hémicellulose, de la lignine, de la pectine et des cires. Leurs proportions déterminent l'ensemble des propriétés de fibres [26].

A) Cellulose

➤ Définition

La cellulose est un des constituants polysaccharidiques de la paroi des cellules végétales. Elle joue un rôle structurant à la base de l'architecture de la paroi végétale. C'est

la substance organique la plus abondante à la surface de la terre. La cellulose est le composant majoritaire des fibres naturelles. C'est un polymère linéaire constitué d' α -D-anhydroglycopyranoses reliés entre eux par la liaison β (1 \rightarrow 4). Par hydrolyse, la cellulose donne du cellobiose (Figure 9).

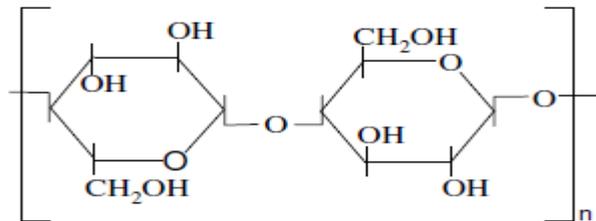


Figure 9 : Structure de la cellobiose [27].

Le degré de polymérisation est de l'ordre de 14000 dans la cellulose native et de 2500 après purification. Ces chaînes macromoléculaires peuvent être disposées, soit régulièrement, dans ce cas on parle de régions cristallines, soit de façon aléatoire et dans ce cas on parle de régions amorphes Figure 10. Le taux de cristallinité dépend du type de cellulose [27].

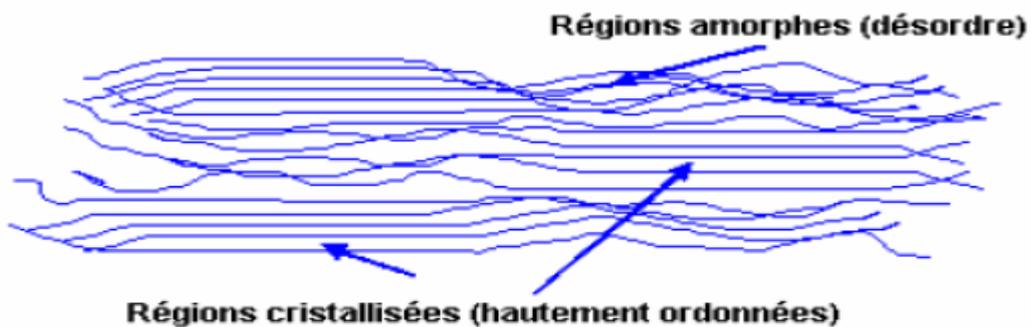


Figure 10 : Structure d'une microfibrille de cellulose [27].

➤ Propriétés et applications

La cellulose est une substance naturelle, semi cristalline. Sa fraction amorphe, dans laquelle la disposition des molécules est plus ou moins désordonnée, est la plus accessible à l'eau et aux agents chimiques. Elle est pratiquement insoluble dans l'eau, dans les solutions alcalines ou acides diluées. La cellulose est soluble dans très peu de solvants, le plus connu et le plus utilisé est un mélange de chlorure de lithium (LiCl) et de diméthyl

acétamide (DMAc) [6]. Il est souvent utilisé dans ces conditions pour préparer des esters et des éthers de cellulose.

La cristallinité de la cellulose, qui correspond à la proportion de régions ordonnées (zones cristallines), varie considérablement avec son origine et des traitements physiques et chimiques auxquels elle a été soumise (voir Tableau 5).

Tableau 5 : Taux de cristallinité χ de la cellulose [6].

	Coton	Pulpe de bois	Coton mercerisé	Cellulose régénérée
x (%)	73	60	51	35

B) Lignine

La lignine est la seconde substance organique présente sur la terre après la cellulose. Avec la cellulose et l'hémicellulose, elle entre dans la constitution du bois.

Les propriétés physiques et chimiques de la lignine sont étroitement liées aux méthodes d'obtention, car elle est facilement modifiée par des composés chimiques d'où une variation très rapide de ses propriétés. Elle se décompose à partir de 270 °C [28].

Comme pour tous les polymères, la température de transition vitreuse de la lignine est affectée par la présence de petites molécules d'eau et par sa structure (Figure 11).

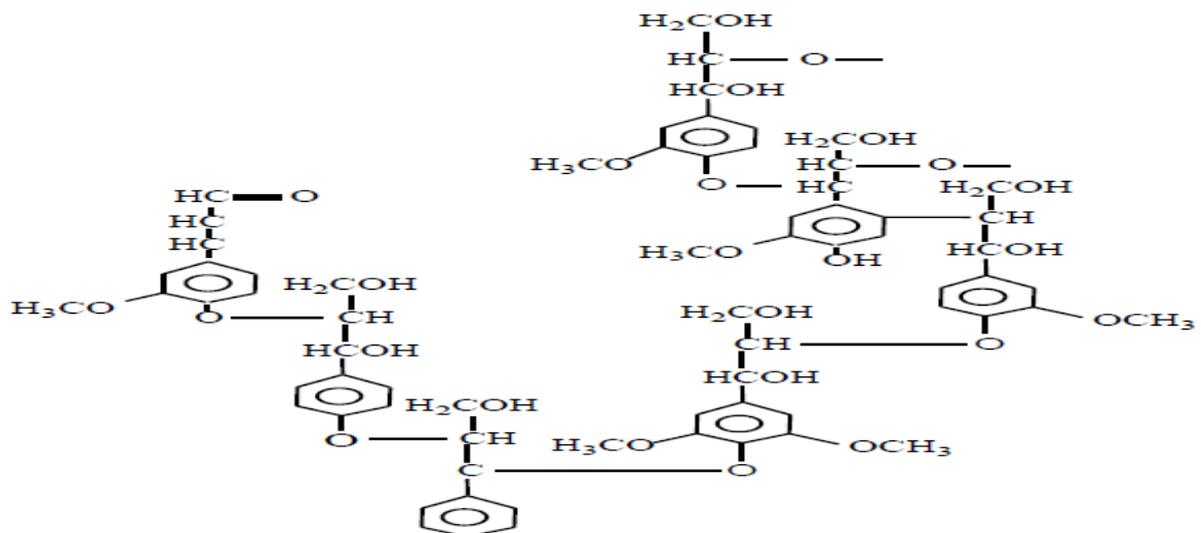


Figure 11 : Structure chimique de la lignine

C) Hémicellulose

Les hémicelluloses représentent le polysaccharide le plus abondant dans la nature. Contrairement à la cellulose, elles ne peuvent pas être décrites de façon succincte du fait de leur importante diversité.

De plus, leur structure dépend de leur origine variétale, du tissu ou du type cellulaire, de l'âge des cellules et de leur localisation dans la paroi végétale. Elles diffèrent de la cellulose par l'hétérogénéité de leur composition monosaccharidique.

En général elles sont constituées de chaînes moléculaires plus courtes avec un degré de polymérisation souvent inférieur à 200 [28].

A la linéarité et à la monotonie de constitution de la cellulose, s'opposent les multiples façons selon lesquelles s'associent les unités glucidiques dans les hémicelluloses. Les hémicelluloses sont constituées par un axe osidique principal, le suffixe -ane désignant la nature de cet axe ; par exemple, les xyloglucanes sont construits à partir d'une chaîne de glucose, substitué par des unités xylose. Cette chaîne principale peut être ramifiée par des chaînes latérales, qui empêchent le rapprochement des chaînes et donc l'arrangement cristallin [28].

La structure chimique de l'hémicellulose est donnée par la Figure 12.

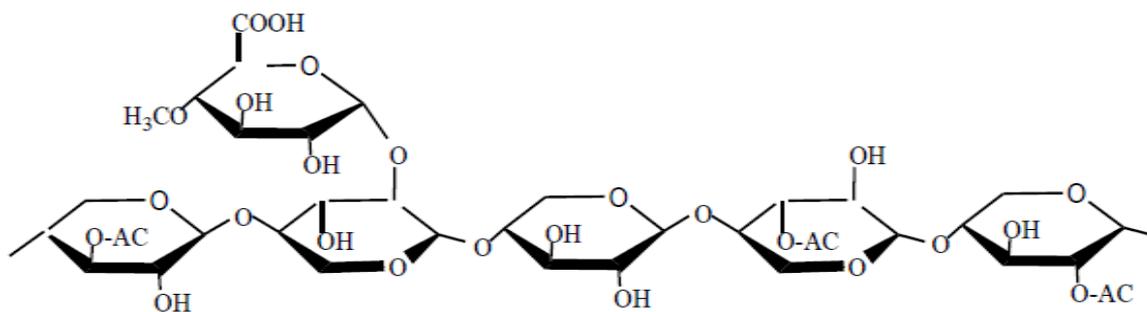


Figure 12 : Structure chimique de l'hémicellulose [28].

D) Alfa

➤ Choix de la plante alfa (Alfa Tencissima)

Dans notre travail nous avons choisi comme source de polymère naturel, la plante *Stipa Tencissima* qui est très riche en fibre cellulosiques et très utilisée dans la production du papier.

Ce choix peut s'étendre à tous les déchets cellulosiques [29].

La tige d'alfa est constituée principalement de cellulose (Tableau 1.4) [46], elle est forte, raide et légère ainsi elle peut être intégrée d'une façon rationnelle dans le domaine des composites.

Tableau 6: Différentes propriétés de la fibre d'alfa [28]

Disponibilité par an (Milliers tonnes)	500
Composition chimiques (%)	Cellulose: 30-38, Lignine: 17-19 et Hémicellulose: 27-32
Densité	1.4
Allongement à la rupture (%)	1.5-2.4
Contrainte (MPa)	134-220
Module d'Young (Mpa)	13-17.8

➤ Définition d'alfa

L'alfa (de l'arabe halfa) est une plante herbacée vivace de la famille des Poacée, originaire des régions arides de l'ouest du bassin de la méditerranée, qui sert notamment à fabriquer des papiers d'impression de qualité. Par extension, le terme désigne aussi le papier fabriqué à partir de cette plante (*stipa tencissima*), leur nom scientifique c'est: *Macrochloa tencissima* (synonyme : *stipa tencissima*), famille des Poacée, sous-famille des Pooideae, tribu des *stipa* [29].

➤ Systématique de la plante

Le genre *stipa tenacissima* appartient à la famille des Poacée. La systématique de la plante peut être résumée dans le (Tableau 7).

Tableau 7 : Place de *stipa tenacissima* dans la systématique

Classification classique	
Règne	Plante
Division	Magnoliophyta

Classe	Liliopsida
Ordre	Cyperales
Famille	Poacées
Genre	Maccrochloa
Classification phylogénétique	
Ordre	Poales
Famille	Poacées

➤ **Description générale**

L'alfa pousse en touffes d'environ un mètre de haut, formant de vastes <<nappes>> dans les régions d'aridité moyenne (Figure 13).



Figure 13 : La plante de *stipa tenacissima* [29].

➤ **Distribution** : [29].

Cette espèce est originaire de l'ouest du bassin méditerranéen : Afrique du Nord, du Maroc à la Libye, et de l'Europe du sud (Espagne, Italie).

L'alfa couvre notamment de vastes zones des hauts plateaux algériens (Figure 14).



Figure 14 : Nappe alfatière [29].

➤ **Utilisation de la plante**

Les plus jeunes feuilles d'alfa peuvent être pâturées par les chevaux ; mais la plante est trop riche en lignine pour constituer un fourrage pour les autres herbivores.

L'alfa est une plante utilisée pour ses fibres. On en tire une pâte à papier recherchée. Ses feuilles peuvent être employées dans la fabrication de cordage et d'objets de sparterie. C'est une plante qui présente aussi un intérêt sur le plan écologique pour lutter contre l'érosion dans les régions de steppes arides [29].

➤ **Les steppes alfatières sont en voie de disparition**

La céréaliculture, l'accès à la propriété foncière et la mise en valeur, ainsi que le surpâturage, sont entrain de réduire la steppe de la façon rapide et irréversible.

L'alfa est une des espèces les plus représentatives de flore steppique. Elle revêt une importance à la fois écologique, économique et phytosanitaire.

L'alfa est une graminée pérenne arido-active. Sa disparition résulte des labours de la cueillette pour des utilisations diverses, artisanales (sparterie) et surtout industrielles (papeterie) [29].

✓ **Utilisations des fibres végétales**

La connaissance des propriétés caractéristiques des fibres est indispensable en vue de leur utilisation dans des composites. Les fibres naturelles présentent en général de bonnes propriétés mécaniques, mais leur utilisation est limitée par leur caractère

hydrophile et leur faible stabilité thermique. De même, la comptabilisation fibres-matrice va dépendre non seulement de la nature des fibres mais également de la nature de la matrice de polymère. La grande diversité des fibres naturelles et le large domaine des applications des matériaux composites, sont à l'origine du grand nombre de travaux concernant le développement des matériaux composites à renforts fibres naturelles [27].

II.3. Problème de compatibilité

Le caractère polaire et hydrophile des fibres lignocellulosique et celui apolaire et hydrophobe des polymères organiques pose le problème de compatibilité de leur mélange.

Ainsi donc, l'utilisation d'agent de couplage (compatibilisants) ou la modification chimique de la surface de la fibre pour la rendre organophile sont nécessaires [30].

II. 4. Modifications de surface

Les modifications ont pour but de rendre compatible les composants des matériaux composites : fibres et matrice. Pour qu'une compatibilisation soit effective il faut :

- Ajouter un agent compatibilisant actif au cours du procédé (extrusion, étape de mise en œuvre du matériau) ;
- Faire réticuler les composants du mélange;
- Modifier chimiquement ou physiquement l'un ou les deux éléments constitutifs.

La compatibilisation est nécessaire car les éléments mis en présence ont des compositions chimiques antagonistes. Une bonne connaissance des propriétés de surface s'impose. La nature de la surface influencera directement l'interface créée lors de la mise en œuvre du matériau [6].

II.4.1. Modifications physiques

Les traitements physiques de surface ont la particularité de ne pas modifier la composition chimique de la fibre cellulosique. Ces modifications ne sont pas les plus utilisées pour le traitement de surface des fibres cellulosiques mais ont fait l'objet de plusieurs études. Le traitement corona, les décharges diélectriques et plasma sont parmi les plus connus. De nouvelles techniques sont utilisées de plus en plus comme les irradiations laser, UV ou même les rayonnements [28].

II.4.2. Modifications chimiques

Le traitement chimique a pour but d'améliorer l'adhésion entre la surface de la fibre et la matrice polymère. Le couplage réalisé permet l'association des fibres cellulosiques fortement hydrophiles avec des polymères organiques hydrophobes [28].

II.4.2.1. Couplage chimique

La méthode de couplage chimique est l'une des techniques de modification les plus importantes. Son principe repose sur la formation de ponts chimiques entre les fibres cellulosiques et le polymère synthétique. Les agents de couplage proprement dit se divisent en trois grandes catégories : les organiques, les inorganiques et les hybrides organiques-inorganiques.

II.4.2.1.1. Agents de couplage inorganiques et hybrides organiques-inorganiques : Les agents de couplage inorganiques sont nettement moins importants dans les composites bois/polymère. On peut citer entre autre les silicates. En revanche, les composés à structure hybride comme les silanes dont la fonctionnalité organique régit l'efficacité de couplage, agissent comme un agent dispersif et permettent particulièrement d'améliorer la stabilité thermique ou dimensionnelle de certains composites [28].

a) Traitement par des silicates : Le traitement du bois à partir de solutions alcalines de silicates de sodium ou de potassium induit à une diminution de la résistance à la flexion, attribuée à la forte basicité des solutions. Dans une autre étude, le traitement appliqué à du bois préalablement acétylé a conduit à une amélioration de la résistance au feu [28].

b) Traitement alcalin : Interruption ou perturbation de la liaison hydrogène (Figure 15) dans la structure du réseau et diminution de certaine quantité de lignine, de cire et des huiles qui

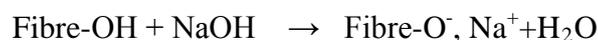
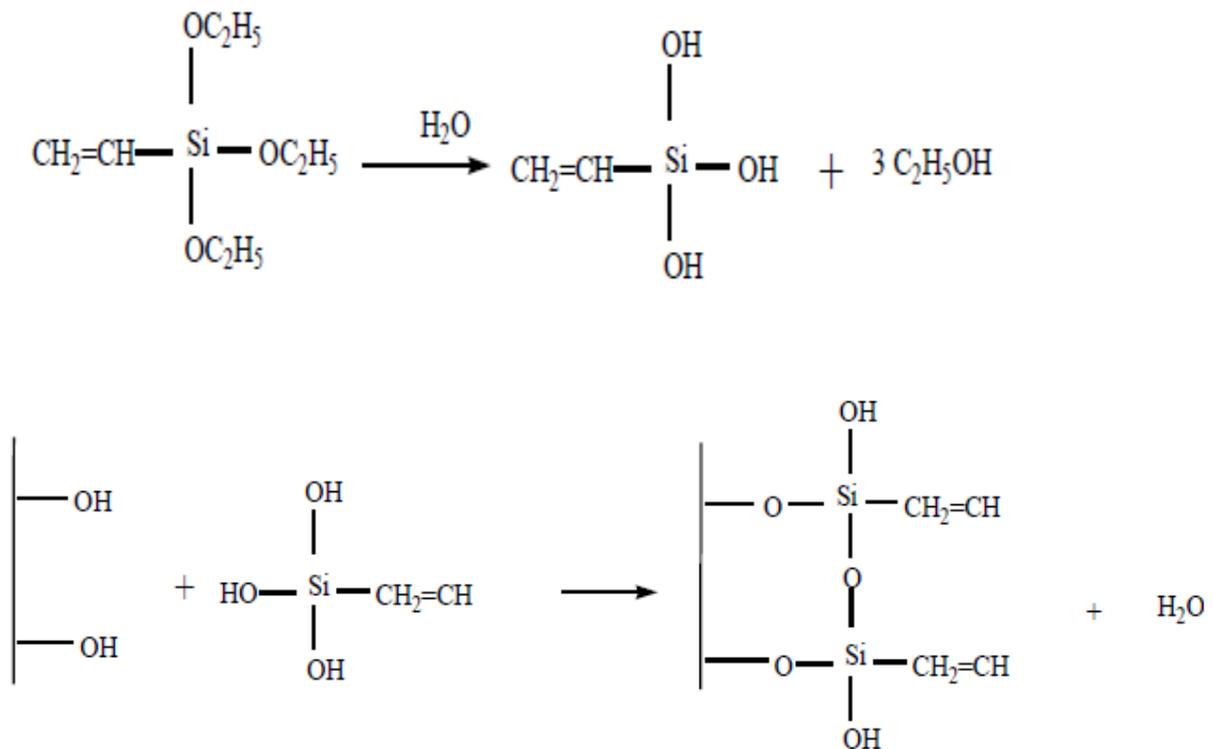


Figure 15 : Traitement alcalin des fibres cellulosiques

couvrent la surface externe des murs de la cellule des fibres [28]. L'emploi d'un traitement alcalin (à 4% de NaOH et à température ambiante) permet d'améliorer la résistance mécanique [28]. Il a été constaté que le traitement par NaOH à 5% donne une meilleure résistance mécanique par rapport à 10%. Ceci est dû à la concentration alcaline élevée, l'excès de la délignification de la fibre naturelle entraîne un endommagement de la fibre. La résistance à la traction des composites diminue sévèrement après une certaine concentration optimale de NaOH [28].

c) **Traitement par les silanes** : Le silane réduit le nombre de groupe hydroxyle de la cellulose à l'interface fibre-matrice. L'interaction entre la matrice et la fibre modifiée par les silanes est plus forte que lorsqu'elle est traitée par NaOH, ainsi, la stabilité thermique est améliorée.

D'après cette réaction (Figure 16), en présence d'eau, les groupes alcoxy hydrolysables



Fibre lignocellulosique

Figure 16 : Modification des fibres par les silanes

conduisent à la formation de silanol qui va réagir avec le groupe hydroxyle de la fibre en formant des liaisons covalentes stables [28]. Il a été vérifié que l'interaction entre la fibre modifiée par le silane comme agent de couplage et la matrice est plus forte que le traitement alcalin et donne aux composites une forte résistance mécanique. La stabilité thermique des composites est également améliorée après un traitement au silane [28].

II.4.2.1.2. Agents de couplage organiques : Lors de leur étude sur les agents de couplage dans les WPCs, Lu et al ont mis en lumière le fait que les agents de couplage organiques génèrent une bien meilleure adhésion que les agents inorganiques. Les agents les plus polaires sont les isocyanates, les anhydrides et les copolymères maleatés [28].

a) Traitement aux anhydrides : Les anhydrides sont très utilisés dans l'estérification de la fibre de cellulose, car ils s'avèrent être de bons agents de greffage des fibres cellulosiques [28].

Les traitements aux anhydrides comme l'anhydride maléique (AM), l'anhydride succinique sont couramment utilisés dans les WPCs. Les anhydrides à liaison éthylénique possèdent deux groupes fonctionnels. Les deux groupements carboxyliques (-COO-) peuvent se lier à la fibre de bois par estérification ou liaison hydrogène et la double liaison carbone-carbone (C=C) permet une réaction radicalaire de greffage via un amorceur. L'incorporation des fibres non traitées affecte les propriétés mécaniques des composites. Les caractères hydrophiles et polaires des fibres sont les causes principales de l'incompatibilité de la matrice avec les fibres.

En fait, il a été prouvé que la quantité d'absorption d'eau augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration de la fibre dans le composite. Le traitement par l'anhydride maléique permet une amélioration de la compatibilité des composites, qui ont traduit des améliorations dans diverses propriétés fonctionnelles : diminuer la quantité d'absorption d'eau, améliorer les propriétés de traction, les propriétés d'impact et la dureté [28].

b) Traitement par benzoylation : La benzoylation est une importante transformation en synthèse organique. Le chlorure de benzoyle est plus souvent utilisé pour le traitement des fibres, il contribue à diminuer la nature hydrophile de la fibre et améliore l'interaction avec la matrice hydrophobe [28]. La réaction entre les groupes hydroxyle cellulosiques de la fibre et le chlorure de benzoyle est présentée par la (Figure 17). Selon Zheng et al [31]. L'acide benzoïque

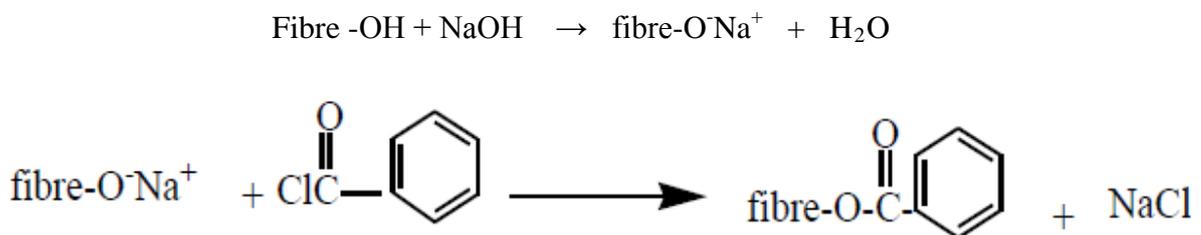


Figure 17 : Modification chimique des fibres cellulosiques par benzoylation

II.5. Revue bibliographiques sur les biocomposites

a) Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux composites ont suscité un grand intérêt chez les chercheurs qui ont mené un grand nombre de travaux en vue de leur amélioration [19].

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que des pressions, des étirements, des torsions, des frottements, des cisaillements, des chocs ou sous l'effet de la pesanteur. Elles dépendent fortement du type de contrainte appliquée [19].

La famille de polyesters PHA offre une grande variété de matériaux polymères possédant des propriétés variées, allant de plastiques durs cristallins aux caoutchoucs élastiques [32].

Nous avons vu que les polyhydroxyalcanoates (en particulier le PHB) ont des inconvénients non négligeables qui limitent considérablement leurs applications : ils ont une faible stabilité thermique, un comportement mécanique fragile et un prix élevé. Afin d'améliorer les propriétés des PHA, il existe deux grandes méthodes différentes: la modification de leur structure par l'incorporation de comonomères et le mélange avec d'autres polymères [32].

Si on applique une contrainte à un matériau, il subit une déformation. Les principes de base de la mécanique décrivent, dans l'hypothèse de petites déformations, deux cas extrêmes de comportement. Le premier, régi par la loi de Hooke, est le cas du solide élastique parfait. Dans le cas simple d'une elongation uniaxiale d'un matériau isotrope, la contrainte (égale à la force appliquée divisée par la section de l'éprouvette) notée σ est directement proportionnelle à la déformation $\varepsilon = (l - l_0) / l_0$ (où l est la longueur de l'éprouvette contrainte et l_0 sa longueur au repos), mais est indépendante de la vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon}$) [33]. La constante de proportionnalité est le module d'Young (E) :

$$\sigma = E \varepsilon \quad (1)$$

b) Propriétés thermiques et cristallisation

Les composites à base des PHA les plus connus est le poly-3-hydroxybutyrate P (3HB) (qui sera noté PHB par la suite).

Il a une structure parfaitement isotactique: il ne contient que des unités monomères hydroxybutyrate de configuration (R). Ceci est dû à la stéréospécificité de l'enzyme de

polymérisation, la « PHA synthèse » (Anderson et Dawes, 1990) [34]. Son taux de cristallinité est compris entre 55 et 80 %, alors que les macromolécules à l'intérieur des bactéries *in vivo* sont amorphes et se présentent sous la forme d'inclusions mobiles insolubles dans l'eau. Les masses volumiques du PHB cristallin et amorphe sont respectivement de 1,26 et de 1,18 g/cm³ (Sudesh et al., 2000) [35]. A l'instar du PLA, le PHB est un matériau polymorphe. Il peut cristalliser selon deux formes différentes : les formes a et b. Dans les conditions de cristallisation classiques (depuis l'état fondu ou en solution), il se forme généralement uniquement des cristaux de type α (Pan et Inoue, 2009) [36]. La température de transition vitreuse du PHB est d'environ 4°C, alors que sa température de fusion est proche de 180°C.

En jouant sur la composition des PHA, il est possible de faire varier notablement leur température de transition vitreuse et leur température de fusion (Sudesh et al., 2000) [35]. Les copolymères de PHA « Nodax », développés par la société Procter & Gamble, comprennent des unités 3-hydroxybutyrate (3HB) et une quantité relativement faible d'unités comonomères 3-hydroxyalcanoat à chaîne moyenne (mcl-3HA). Ces unités mcl-3HA sont plus grandes que le 3-hydroxyvalérate (3HV): elles comprennent des groupes latéraux comportant au moins trois atomes de carbone. La forme la plus simple de cette classe de copolymères est le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)(P(3HB-co-3HHx)), noté PHBHHx par la suite), qui possède des unités 3HB et 3-hydroxyhexanoate(3HHx) (Figure 18) (Noda et al., 2005) [37]. Les copolymères « Nodax » ont des propriétés thermiques similaires à celles du polyéthylène. L'incorporation d'unités mcl-3HA permet d'abaisser la cristallinité et la température de fusion des PHA : l'effet perturbateur des groupes latéraux est similaire à celui obtenu par l'incorporation d' α -oléfines de longueur de chaîne moyenne pour produire du polyéthylène basse densité linéaire [32].

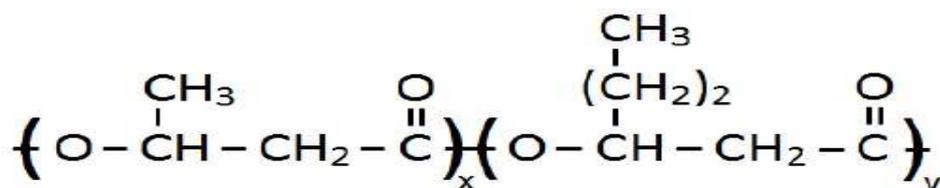


Figure 18 : Formule chimique du P (3HB-co-3HHx)

Un des principaux inconvénients des PHA est leur faible stabilité thermique. En effet, ils se dégradent rapidement aux températures classiques de mise en œuvre à l'état fondu (Harrison et Melik, 2006) [38]. Par exemple, dans le cas du PHB, qui a une température de fusion d'environ 180°C, la température de mise en œuvre doit être au moins de 190°C. A cette température, la dégradation thermique est très rapide et le temps de séjour maximum acceptable dans l'outil de mise en forme est seulement de quelques minutes (Janigova et al., 2002) [39].

L'étude des propriétés rhéologiques à l'état fondu des PHA est importante, et ce à plusieurs titres. D'une part, elle permet de connaître le comportement rhéologique de cette famille de polymères afin d'optimiser les conditions de mise en œuvre. D'autre part, les mesures rhéologiques sont un moyen de déterminer la cinétique de dégradation, car les propriétés rhéologiques sont très dépendantes de la masse molaire (Partini et al., 2009) [40].

De nombreuses études réalisées sur le PHB et le PHBV ont montré que la dégradation a lieu rapidement au niveau de la température de fusion selon un processus aléatoire de coupure de chaîne (élimination cis du groupe ester) (Hablott et al., 2008) [41]. Les premiers travaux sur le sujet ont été menés par Grassie et al. (1984-1,2,3) [42]. Ils ont montré que les sous-produits principaux de la réaction de dégradation du PHB sont l'acide crotonique et ses oligomères. La diminution de la masse molaire au cours du temps passé à l'état fondu est attribuée à la diminution de la longueur des chaînes de polyhydroxyalcanoate. Ce processus de dégradation se produit quasiment exclusivement selon un mécanisme de coupure de chaîne impliquant un état de transition à six atomes (Figure I.18), avec une élimination de l'atome d'hydrogène en position b par rapport à la liaison ester (Grassie et al., 1984-3 ;Lehrle et al., 1995). Kunioka et Doi (1990)[43,44] ont montré que la dégradation thermique de différents P(3HB-co-3HV) et P(3HB-co-4HB) suit le même mécanisme que dans le cas du PHB. En revanche, pour les PHA à chaînes latérales moyennes, le mécanisme de coupure de chaîne aléatoire semble impliquer plutôt une scission de chaînes α par hydrolyse des liaisons esters (Sin et al., 2010) [45].

c) Applications

Les applications des polymères bioressourcés (biodégradables ou durables) sont très diverses. En particulier, les polymères biodégradables sont utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils

sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels...). Quant aux polymères biosourcés non biodégradables, ils sont plutôt appelés à remplacer les polymères pétrochimiques classiques dans des domaines à fort tonnage tels que l'emballage (bouteilles en PET, emballages alimentaires en PE...) ou l'automobile [32].

Les composites à base des PHA ont un intérêt industriel important pour des applications variées du fait de leurs propriétés de biodégradabilité et/ou de biocompatibilité. Les applications potentielles des polyhydroxyalcanoates sont nombreuses et couvrent de nombreux domaines : emballage, médecine, agriculture, nanocomposites, mélanges de polymères et synthèse chirale (Philip et al., 2007) [46].

Les composites à base des PHA ont été utilisés depuis longtemps pour fabriquer des produits de la vie courante, notamment des matériaux d'emballages. Ainsi, dès 1990, Wella AG a lancé en Allemagne une bouteille de shampoing fabriquée avec un copolymère de PHB et de PHV (sous le nom commercial BIOPOL). Divers articles jetables comme des rasoirs, des couches, des sacs de courses ont également été réalisés avec des PHA (Philip et al., 2007 ; Chen, 2009) [46,47]. Cependant, malgré ces initiatives, les PHA n'ont pas encore réussi à s'imposer sur le marché concurrentiel de l'emballage et des articles jetables.

La médecine constitue un autre champ d'application important des PHA. Ainsi, le P(3HB), le P(3HB-3HV), le P(4HB), le poly-3-hydroxyoctanoate (P(3HO)) et le P(3HB-3HHx) sont fréquemment employés, par exemple dans la fabrication de plaques osseuses, de sutures chirurgicales, d'endoprothèses vasculaires ou d'autres matériaux d'ostéosynthèse. Certains PHA peuvent aussi être utilisés pour la libération contrôlée de médicaments (Chen, 2009 ; Akaraonye et al., 2010) . (Hazer et al.(2012)) [47, 48, 49]. Ont montré récemment l'étendue des travaux réalisés sur les applications biomédicales des PHA [32].

CHAPITRE III

Protocole Expérimental

Chapitre III : Protocole Expérimental

Ce chapitre est consacré aux matériaux et techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail.

Tout d'abord on va présenter les matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations des biocomposites à base de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) chargé avec deux charges végétales, la cellulose et alfa incorporées à un taux massique de (20%). Ensuite on détaillera le procédé de mise en œuvre des échantillons. Enfin, on donnera un bref aperçu sur les techniques de caractérisation utilisées.

III.1. Matériaux utilisés :

III.1.1 Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

PHBV est fabriqué par Tianan Biologique Materials Co. Ltd. (Chine) et commercialisé en pastilles sous le nom de la catégorie ENMAT Y 1000P. PHBV a les propriétés suivantes: densité=1,25g/cm³, T_g=8°C et T_m= 165 ° C.

La matrice utilisée est le copolymère PHBV contenant 8% en mole de HV commercialisée par la société Naturplast sous le nom PHI 002, dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 8 : Principales caractéristiques physico-chimique du PHBV [50].

Propriété	Valeur
Point de fusion (°C)	165°C
Température de transition vitreuse (T _g)	8°C
Densité	1.25g/cm ³
Solubilité dans l'eau à 20°C	Insoluble
Solubilité dans les autres solvants	Chloroforme, dichlorométhane
Limite d'élasticité	39MPa
Module d'Young	2.8-3.5MPa
Allongement à la rupture	2 %
Biodégradabilité (%)	100
Perméabilité vapeur d'eau WVTR (g/ m ² /jour)	21

III.1.2. Extraction de la cellulose

L'extraction de la cellulose est une procédure complexe. Une série d'étapes mécaniques et chimiques sont nécessaires, tout d'abord pour séparer la cellulose des matériaux naturels associés et ensuite pour l'améliorer jusqu'à un état pur. L'extraction de la cellulose requiert l'élimination de la lignine ainsi que d'autres constituants des végétaux comme l'hémicellulose, les résines organiques, les graisses et les cires et la taille de la fibre. Cette extraction est réalisée par des traitements successifs mécaniques ainsi que chimique (procédés de purification acides et basiques). Des étapes de blanchissement et de séchage peuvent compléter ces traitements [51, 52].

III.1.3. Alfa

L'alfa utilisée a été récoltée à M'Sila en Algérie. Après moisson en mars, il faut séparer à la main les différents constituants de la tige et isoler les fibres les plus nobles. Les tiges vertes d'alfa Grasse non rouies sont lavées, étalées et séchées à température ambiante et préparées pour la caractérisation [28].

Les différentes formulations préparées et les codes utilisés sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 9: Formulations et codes utilisés.

	PHBV (%)	Alfa (%)	Cellulose
PHBV Vierge(F ₀)	100	0	0
PHBV/ Alfa (F ₁)	80	20	0
PHBV/Cellulose (F ₂)	80	0	20

III.2. Préparation des altères biocomposites à base de PHBV

La préparation des échantillons biocomposites à été réalisée par voie fondue en utilisant une extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore modèle 2005. Les éprouvettes ont été produites par moulage par injection. Les conditions de manipulation sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Conditions opératoires.

Vitesse de rotation (Tr /min)	50
Température de fusion (°C)	180
Temps de séjour (min)	5
Pression d'injection (bar)	6
Temps d'injection (s)	11
Masse (g)	12

Pour préparer les extrudats de PHBV vierge, des granulés de ce polymère sont introduits dans l'extrudeuse qui a été préalablement programmée avec les paramètres mentionnés dans le tableau 8.



Figure 19 : Extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore modèle 2005.

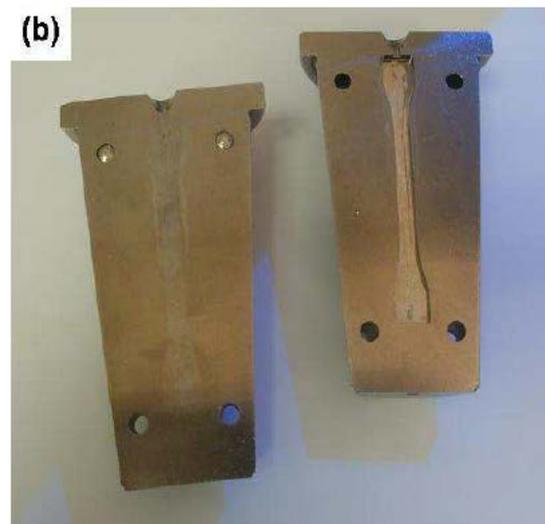


Figure 20 : Moule utilisé pour injecter des éprouvettes haltères de type ISO 527-2 IBA [32].

III.3. Techniques de caractérisation

III.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, c'est l'aspect qualitatif et elle permet en

outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (2)$$

Avec :

C ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) : concentration de l'espèce absorbante.

L (m) : longueur du trajet optique.

ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée [53].

• Principe

La technique spectroscopique IRTF est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organiques. Les spectres IR de Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) modifié et non modifié ont été enregistrés sur un spectromètre de modèle SHIMADZU FTIR- 8400S, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm^{-1} et dans la région 4000 à 400 cm^{-1} [28]. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films, ainsi qu'une pastille (pour la charge sous forme de poudre) préparée sous une pression de l'ordre de 100 KN d'un mélange constitué de 50 mg de KBr et 2 mg de l'échantillon à caractériser.

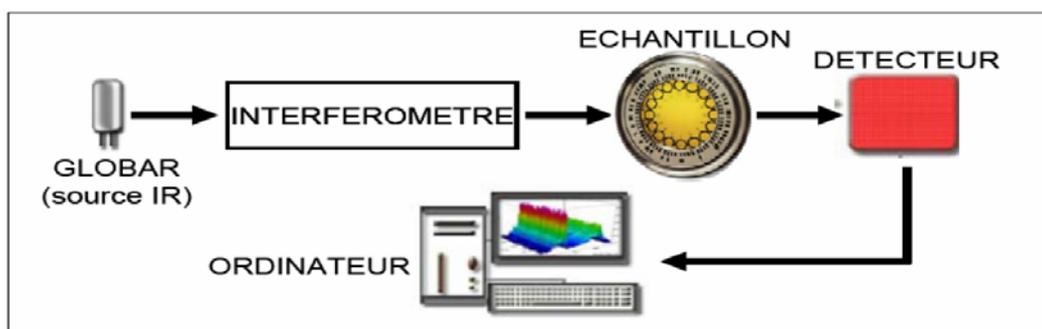


Figure 21 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

III.3.2. Test de traction

Les propriétés mécaniques des métaux et alliages sont d'un grand intérêt puisqu'elles conditionnent non seulement les problèmes de mise en forme des matériaux mais également leur comportement en service dans des applications industrielles extrêmement diversifiées. Le choix du matériau d'une pièce industrielle dépendra de propriétés mécaniques, rigidité, dureté, ductilité... Il est donc nécessaire de mesurer ces grandeurs physiques par des essais mécaniques. L'essai de traction est le procédé

expérimental le plus largement utilisé dans l'étude du comportement mécanique, il permet l'étude des propriétés mécaniques de base [54].

- **Principe**

Un essai de traction est un test mécanique qui permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau quelconque. Cet essai ou expérience consiste à placer une petite barre du matériau à étudier (de forme d'haltère) entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur la barre jusqu'à sa rupture. On enregistre l'allongement et la force appliquée, que l'on convertit ensuite en déformation et contrainte [54].

Les essais de traction sont des expériences effectuées dont le but de déterminer l'allongement, la contrainte à la rupture et le module d'Young des matériaux. Les tests mécaniques de nos échantillons ont été réalisés sur une machine d'essai de traction, de marque LLOYD instruments An Ametex Company. L'essai est réalisé selon la norme EZ 20 à une vitesse de 2 mm/min sur dix éprouvettes Ce test consiste à soumettre l'éprouvette à étirement avec une vitesse constante et on note la force de traction en fonction de l'allongement (voir Figure 22, 23) [28].



Figure. 22 : forme de l'éprouvette



Figure 23 : Photo de la machine de traction.

III.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la composition minéralogique d'un échantillon. En effet, cette méthode n'est applicable qu'à des milieux cristallins [28].

Le principe de cette méthode s'explique comme suit : Un faisceau de rayons X avec une longueur d'onde λ pénètre dans l'échantillon avec un angle d'incidence θ et un détecteur enregistre le signal diffracté, diffuse ou réfléchi par l'échantillon suivant un angle 2θ par rapport au faisceau incident. Lorsque il y a diffraction, Que si sa direction par rapport à ces plans est égale à l'angle de Bragg (Figure 24) [32].

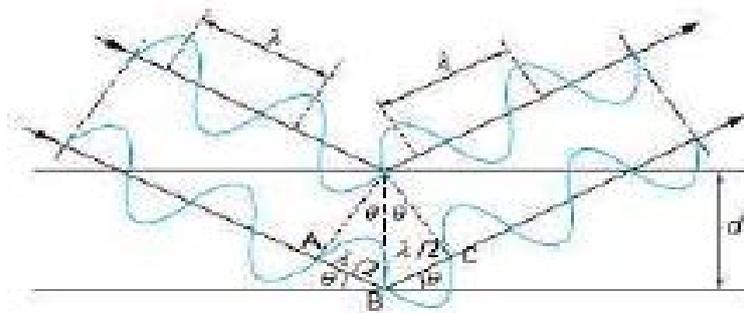


Figure 24 : Principe de la loi de Bragg (d'après Broll, 1996) [32].

Les angles de Bragg sont définis par la loi de Bragg :

$$\lambda = (2d \sin \theta) / n \quad (3)$$

Avec :

d : la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.

θ : l'angle de Bragg : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

n : l'ordre de diffraction (nombre entier).

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

Cette relation permet de calculer les distances inter-réticulaires des différents plans cristallins diffractant à partir des angles 2θ mesurés pour les différents pics de diffraction observés.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 0° à 70° (2θ) avec un pas de 0.01° . La Figure ci-dessous montre l'appareil utilisé [28].



Figure 25 : Spectrometre X Pert Panalytical

CHAPITRE IV
Résultats et Discussion

Chapitre IV: Résultats et Discussion

Les propriétés physiques et mécaniques des matériaux composites sont la résultante des propriétés des deux phases : matrice et fibre végétale. Ce dernier chapitre est consacré à l'interprétation et la discussion des résultats obtenus sur l'étude de l'effet de deux types de charge à savoir la cellulose et la fibre d'alfa sur les propriétés physico-mécaniques de la matrice PHBV.

IV.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Figure 26 présente les spectres IRTF des composites PHBV/alfa, PHBV/cellulose et PHBV vierge.

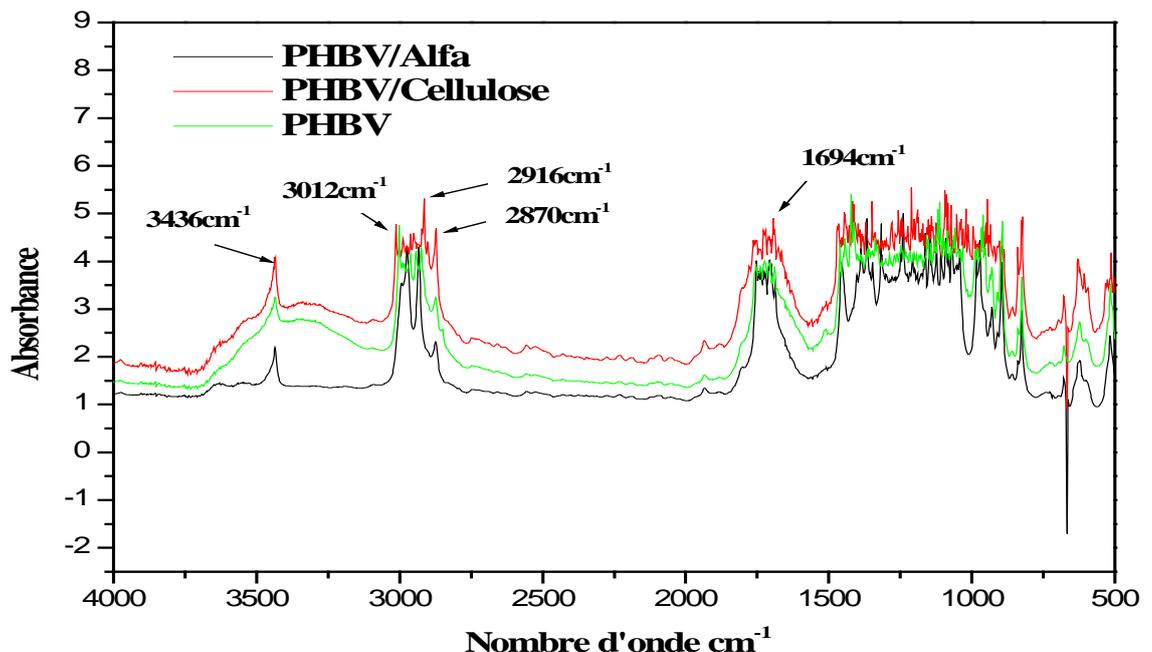


Figure 26 : Spectres IRTF du PHBV/Alfa, PHBV/Cellulose, PHBV

L'analyse spectrale infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) effectuée sur des films des biocomposites du PHBV/alfa, PHBV/cellulose et PHBV vierge a pour objectif d'étudier les interactions entre la charge et la matrice.

La Figure 26 montre les spectres IRTF de PHBV/alfa, PHBV/cellulose et PHBV vierge. La région autour de 3436 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la liaison OH et les deux pics d'absorption localisés à 3012 et 2870 cm⁻¹ sont attribués

respectivement, aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique du groupement CH_2 . Une bande très intense à 1694 cm^{-1} est attribuée à l'élongation du groupement carbonyle C=O des esters. [55.56].

La Figure 26 montre que les trois spectres sont similaires. On peut dire alors que l'ajout des fibres d'alfa et de cellulose n'a pas d'effet significatif sur la structure chimique de PHBV. Ce résultat est corroboré par celui obtenu par F.A. Camargo et al [57.58], dans son étude sur l'effet de curauà sur les propriétés de PHBV.

IV.2. Test de traction

IV.2. Caractérisation mécanique

Les propriétés mécaniques sont fréquemment utilisées pour déterminer les performances des matériaux. Les mesures les plus courantes sont : la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et le module d'Young.

Les propriétés mécaniques ont été étudiées moyennant des essais mécaniques en traction appliqués sur les composites en fonction du type de renfort. Une simple observation visuelle des éprouvettes correspondant aux différents composites après traction permet d'estimer la fragilité du matériau. La Figure 27, regroupe les Clichés d'éprouvettes après essais de traction pour les différents composites étudiés. Une différence fondamentale en termes de ténacité entre les différents composites est observée. En effet on constate que la rupture est fragile.

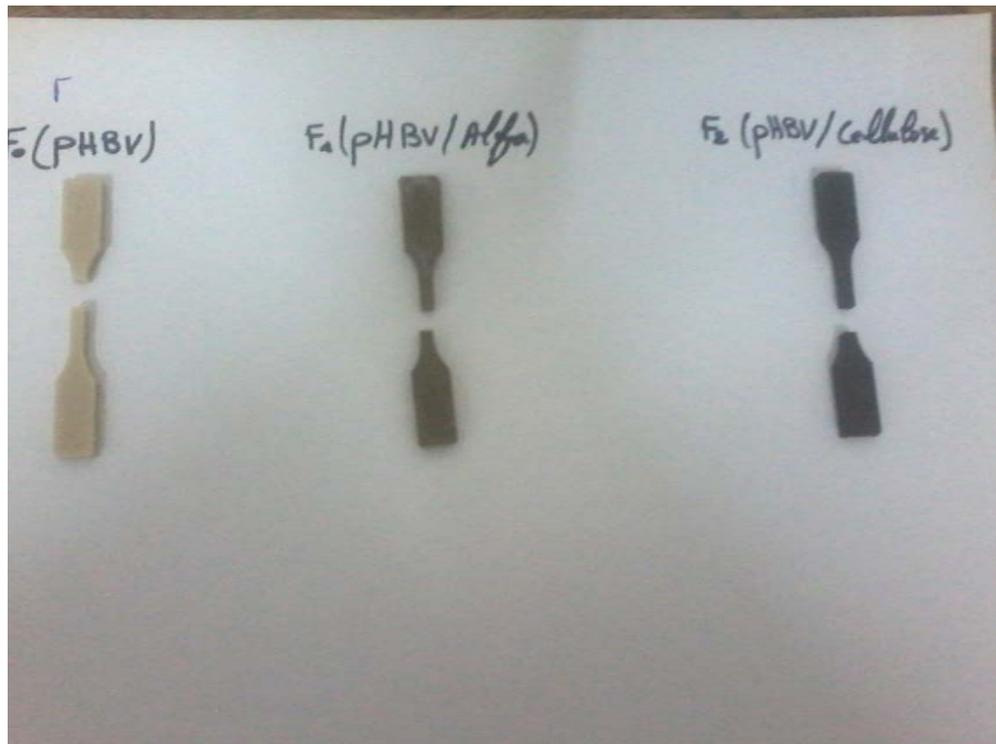


Figure 27 : Clichés des éprouvettes après traction pour des composites présentant différents type de renfort.

IV.2.1. Résistance à la traction

La résistance à la traction ou contrainte à la rupture (σ_r) correspond à la force à la rupture rapportée à la section de l'échantillon pendant l'essai de traction. Cette caractéristique est habituellement exprimée en Méga Pascal (MPa). Elle est associée à l'allongement à la rupture ϵ_r [5].

D'après la littérature **Sanjeev Singh et al** [56], la résistance à la traction des composites à base d'une charge fibreuses dépende de la longueur de la fibre, distribution, orientation et la force de liaison interfaciale avec la matrice PHBV. L'orientation des composites ont été censées être prises au hasard. La résistance à la traction de PHBV diminue avec l'ajout de fibre naturelle. Cela peut être attribué à l'insuffisance de l'interaction interfaciale entre la fibre et la matrice [56].

La Figure 28, représente l'évolution de la résistance à la traction des composites de PHBV en fonction du type de renfort alfa ou cellulose. Dans cette étude, nous avons obtenu une valeur de 46.8 MPa pour la résistance à la traction de PHBV vierge, 42 et 47 MPa pour les composites contenant respectivement l'alfa et la cellulose. On n'a pas

observé d'effet significatif sur la résistance à la traction, ceci se produit en raison de l'incompatibilité entre la matrice thermoplastique et la fibre polaire, ayant pour résultat moins d'adhérence interfaciale. Une telle faible adhérence entraîne la présence des lacunes qui facilitent la rupture sous l'effort appliqué. **Rahman et al** [56] attribuent ce résultat au fait que les fibres tendent à se regrouper ensemble en formant des agrégats ce qui empêche la bonne dispersion au fur et à mesure que le taux de fibre augmente, ainsi le transfert des contraintes est mal assuré [28].

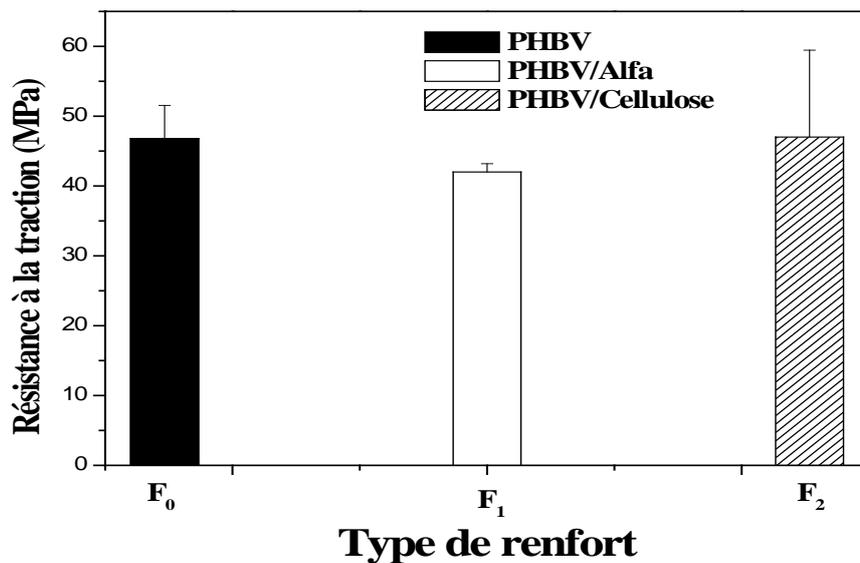


Figure 28: Effet du type de renfort sur la résistance à la traction des composites à base de PHBV.

IV.2.2. Module d'Young

Le module d'élasticité ou module d'Young correspond à la rigidité de la fibre et se mesure à partir de la pente de la partie initiale de la courbe Contrainte/Allongement dans son domaine élastique. Il s'exprime également en MPa ou en Giga Pascal (GPa) [5].

La variation de module d'Young en fonction de type de renfort est représentée sur la Figure 29.

Des différences significatives des modules d'élasticité sont observées entre les échantillons des composites selon le type de charge. Les valeurs obtenues sont de 11 GPa, 12 GPa et 14 GPa pour les matériaux PHBV vierge, PHBV/cellulose et PHBV/alfa

respectivement. Ces résultats peuvent être expliqués par la rigidité des fibres incorporées [60].

En général les modules élevés des composites peuvent être attribués à une dispersion uniforme des fibres dans la matrice PHBV ; ce qui conduit à la distribution uniforme et transfert de contraintes de la matrice à la fibre. La dispersion uniforme des fibres est physiquement visible dans les spécimens [56].

La rigidité de l'alfa est plus grande que la rigidité de la cellulose, cela peut être dû à l'effet de plastification causé par les solvants utilisés pour l'extraction de la cellulose.

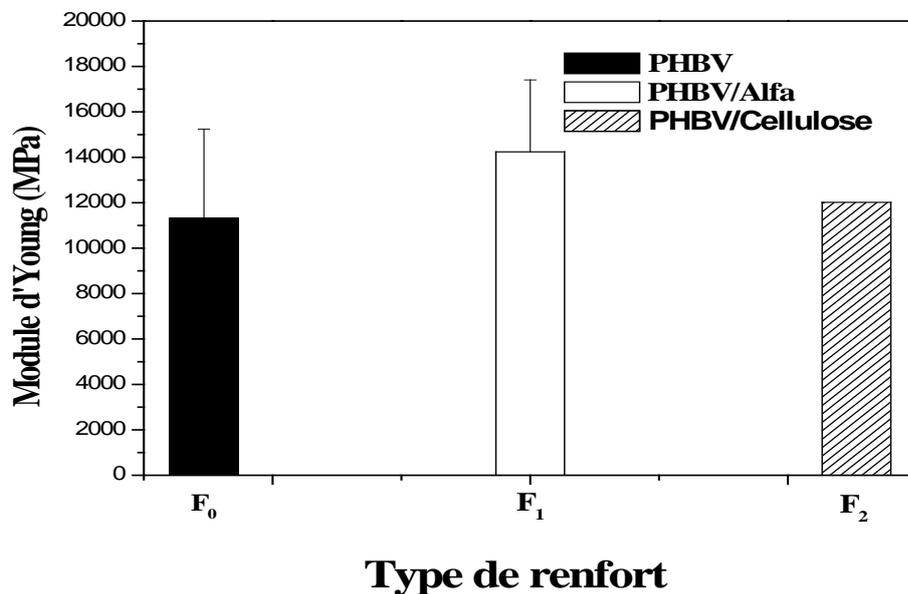


Figure 29: Effet du type de renfort sur le module d'Young des composites à base de PHBV

IV.2.3. Allongement à la force maximale

L'allongement à la force maximale est une caractéristique sans dimension des composites. Il correspond à la déformation de la zone utile atteinte à la contrainte maximale ou au seuil [60].

Les histogrammes de la Figure 30, illustrent l'évolution de l'allongement à la force maximale en fonction de type de renfort. L'ajout des fibres d'alfa et de cellulose ont tendance à diminuer l'allongement.

Beaucoup de chercheurs ont remarqué que les fibres cellulosiques provoquent une diminution de la déformation des composites car le matériau devient rigide.

Enfin, il apparaît important de noter que la vitesse de sollicitation a une influence importante sur le comportement mécanique des polymères : en particulier, elle modifie la transition ductile – fragile. Ainsi, plus la vitesse de déformation est élevée, plus le matériau a tendance à avoir un comportement fragile qu'on appelle choc mécanique. Les processus de déformation plastique sont inopérants à trop haute vitesse (**Billon, 2006**) [61]. Nous avons effectué les tests mécaniques à la vitesse de traverse de 2 mm/min sur des éprouvettes de mélange PHBV/alfa et PHBV/cellulose de composition 80/20 % massique. Les valeurs obtenues pour les allongements des trois matériaux sont de 0.68, 0.48 et 0.66 pour PHBV vierge, PHBV/alfa et PHBV/cellulose respectivement. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par d'autres chercheurs et qui montrent que l'introduction des charges dans une matrice diminue la ductilité du matériau [32].

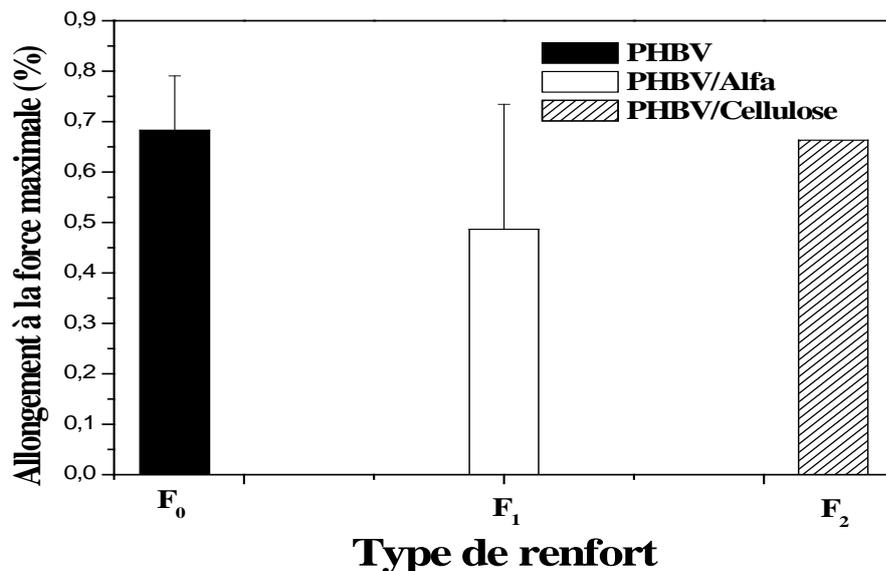


Figure 30: Effet du type de renfort sur l'allongement à la force maximale des composites à base de PHBV

IV.3. Diffraction des rayons X des composites

La Figure 31 présente les diffractogrammes DRX des composites PHBV, PHBV/cellulose et PHBV/alfa.

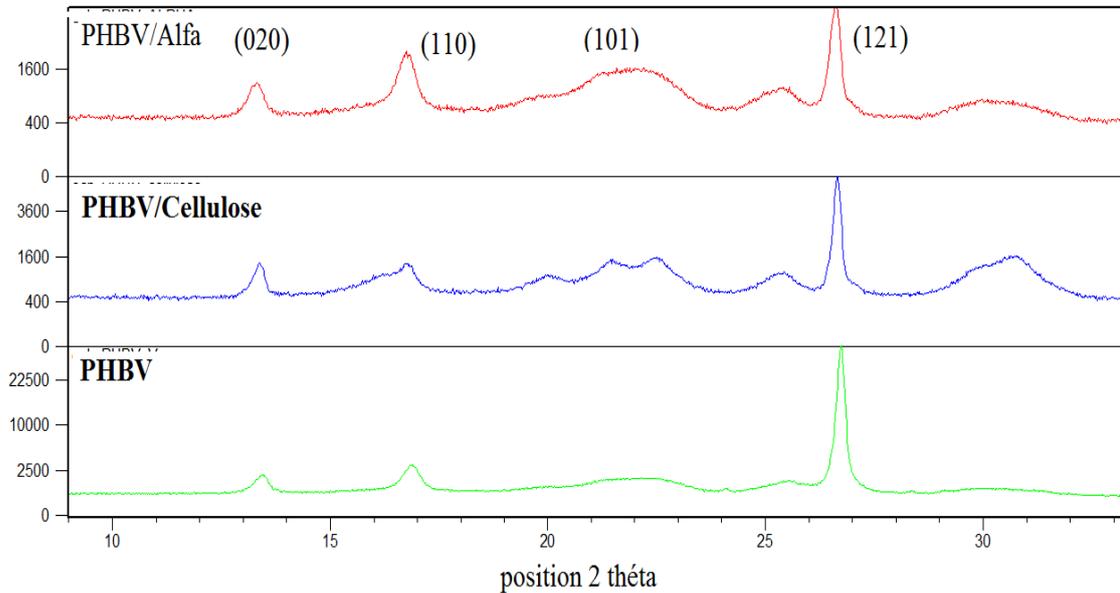


Figure 31: Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/cellulose et PHBV/alfa.

L'observation des différents spectres obtenus par la DRX du PHBV vierge, PHBV/cellulose et PHBV/alfa nous permet de dire que les diffractogrammes obtenus pour la matrice PHBV et les deux composites PHBV/alfa et PHBV/celluloses sont presque identiques. Par voie de conséquence, la présence des fibres d'alfa ou de cellulose n'a pas d'effet de nucléation et n'affecte pas la cristallinité de la matrice. Autrement dit, le réseau cristallin n'a pas changé. Ce qui suggère que l'ajout de la fibre n'influe pas sur la nature de la phase cristalline du PHBV, ça veut dire qu'il y a une bonne dispersion de la fibre.

Rossana et al [62] ont mené un travail sur la matrice PHBV et les nanocomposites à base de PHBV et ils ont obtenu que le profil de diffraction d'échantillon PHBV est très similaire de celui présenté pour PHB homopolymère. Cette similitude a été prévue en raison de la faible teneur de 3HV de PHBV employée dans ce travail. Le profil des pics bien définis aux angles 2θ égaux à $13,6^\circ$, $17,1^\circ$, $21,7^\circ$, $22,7^\circ$, $25,6^\circ$ et $30,7^\circ$, qui correspondent aux plans cristallographiques orthorhombiques (020), (110), (101), (111), (121) et (002) respectivement. Dans le présent travail, le pic caractéristique de la cellulose qui apparaît à $2\theta = 31^\circ$ peut être observé dans tous les spectres de diffraction des composites PHBV/Cellulose et PHBV/Alfa. Ce pic est attribué à la diffraction primaire de la face cristalline (110).

CONCLUSION

Conclusion

Au terme de nos expériences et sur la base des résultats expérimentaux obtenus, nous avons tiré les principales conclusions suivantes :

Des matériaux biocomposites à partir poly (hydroxybutyrate- Co-hydroxyvalérate) (PHBV) et des fibres naturelles d'alfa et de cellulose ont été fabriqués par extrusion suivie de moulage par injection. Les échantillons ont été caractérisés par l'analyse spectrale infrarouge de Fourier, diffraction des rayons X et le test mécanique contrainte-déformation.

L'analyse spectrale infrarouge a montré que l'ajout des fibres dans la matrice n'a pas d'effet sur la structure chimique puisque il y'a une nette similitude entre les trois spectres des matériaux PHBV vierge, PHBV/alfa et PHBV/cellulose.

La diffraction des rayons X des trois échantillons a montré que les diffractogrammes sont similaires et par conséquent l'introduction des fibres cellulosiques n'affecte pas la structure cristallographique de matrice PHBV et elle n'a pas d'effet de nucléation.

Le test de traction a montré que le module augmente avec l'incorporation des fibres et l'allongement à la rupture a diminué ce qui nous permet de conclure que la ductilité diminue car les fibres sont plus rigides que la matrice. Aussi, la résistance à la traction a augmenté légèrement ce que signifie que le transfert de contrainte entre la matrice et les fibres s'effectue convenablement.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. O. Betancourt, « *Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse* », thèse doctorat, Université du Québec à Montréal, 01/ 2008.
- [2] Gay, D, « *Matériaux composites*», Édition Hermes. 1997.
- [3] BENOIT DE GUILLEBON C, « *Bioplastiques* », Remar, Réseau Energie et Environnement, édition Septembre 2011.
- [4] H. MATSUSAKI A H, ABE A K, TAGUCHI A T, FUKUI A Y. DOI, « *Biosynthesis of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyalkanoates) by recombinant bacteria expressing the PHA synthase gene phaC1 from Pseudomonas sp. 61-3* », *Appl Microbiol Biotechnol* 53: 401±409, 2000.
- [5] Pierre Miaudet, « *Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture* », thèse doctorat, Université Bordeaux I, 11/11/ 2007.
- [6] El Hadji Babacar LY, « *Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose* », thèse doctorat, Institut National Polytechnique De Grenoble, 30/01/2008.
- [7] MARC AUDENAERT, « *Les bioplastiques de performance* », ArkemaRnew,- Mont-St-Aignan, 12/10/2011.
- [8] FOUZIA JBILOU, PASCAL DEGRAEVE, ISSAM SEBTI, « *Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables* », Université Claude Bernard Lyon 1
- [9] Saliha CHAOUI, « *Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale* », thèse doctorat, Université Ferhat ABBAS- SETIF.
- [10] ADEME. Matériaux polymères biodégradables et applications. Note de synthèseII 26/06/2006.
- [11] Estelle Grousseau, « *Potentialités de production de Poly-Hydroxy-Alcanoates chez Cupriavidus necator sur substrats de type acides gras volatils : études cinétiques et métaboliques* », thèse doctorat, Université De Toulouse, 24/02/2012.

- [12] L. Avérous, E. Pollet, « *Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology* », Springer-Verlag London, 2012.
- [13] C. Vasile, G. Zaikov, « *Environmentally Degradable Materials Based on Multicomponent Polymeric Systems* », 2012.
- [14] S. Chanprateep, « *Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates* », Journal of Bioscience and Bioengineering, 2010.
- [15] R.GOURDON, « *Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, compostables* », thèse doctorat, LAEPSI (INSA de LYON), 02/2002.
- [16] NINA QUELENIS, « *Les bioplastiques : caractéristiques et réglementation* », fiche technique, Mars 2008.
- [17] S. Cailler, S. Hennin. « *Minéralogie des argiles (classification et nomenclature)* », Technique et documentation, 1982.
- [18] JARROUX Nathalie, « *Les biopolymères: différentes familles, propriétés et applications* », Techniques de l'ingénieur, 20/10/2012.
- [19] Abdoulaye SEYNI, « *Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage* », thèse doctorat, L'institut National Polytechnique de Toulouse, 11/12/2008.
- [20] Yohann LEDRU, « *Etude de porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques* », thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 14 /12/2009.
- [21] Mohamed RAGOUBI, « *Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne* », thèse doctorat, Présenté à l'Université Henri Poincaré Nancy 1, France, 14/12/2010.
- [22] Pharmacie galénique, bonne pratique de fabrication des médicaments. A. le Hir, J.-C. Chaumeil, D. Brossard ; 9^e édition. 2009- Elsevier Masson SAS.
- [23] Florian BLAKE, « *Les nanocomposites a matrice polymère* », thèse doctorat, 12/2001.
- [24] Thai-Hung LE, « *Rhéologie et microstructures des matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable chargée minéralement et renforcée par des fibres de verre* », thèse doctorat, Université JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I, 22/01/2008.

- [25] Do Thi Vi Vi, « *Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non* », thèse doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [26] Mohamed. DALLEL, « *Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (Stipa Tenacissima L.): Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil* », thèse doctorat, Université De Haute Alsace, 12/2/2012.
- [27] Andréa STANOJLOVIC-DAVIDOVIC, « *Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles -Application à l'emballage alimentaire* », thèse doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 14 /12/2006.
- [28] D. HAMMICHE, « *Effet d'un Nouvel Agent Compatibilisant PVC-g-MA sur les Performances des Composites Polychlorure de Vinyle/Alfa* », Université A. MIRA De Bejaia, 12/12/2013.
- [29] KHENNAOUI Badis, « *Etude, synthèse et obtention de matériaux Composites à partir de Cellulose de Polyacrylamide et de Polystyrène* », thèse doctorat, Université MENTOURI Constantine, 2009.
- [30] A. Boukerrou, S. Krim, H. Djidjelli, C. Ihamouchen, J. Martinez. Juan, « *Study and Characterization of Composites Materials Based on Polypropylene Loaded with Olive Husk Flour* », Study and Characterization of Composites Materials, Received 18 November 2009; accepted 31 December 2010.
- [31] Y. T. Zheng, D. R. Cao, D. S. Wang, and J. Chen, « *Study on the interface modification of bagasse fibre and the mechanical properties of its composite with PVC* », Composites: Part A, vol. 38, pp. 20–25, 2007.
- [32] Thibaut GERARD, « *Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA)* », thèse doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 29/08/2013.
- [33] M. Régis SCHACH, « *Structure et propriétés mécaniques d'interfaces entre polymères fondus* », thèse doctorat, Université Paris VI, 3/07/2006.
- [34] Anderson AJ, Dawes EA, Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates, Microbiological Reviews, 1990, 54(4):450-472.

- [35] Sudesh K, Abe H, Doi Y, Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters, *Progress in Polymer Science*, 2000, 25(10):1503-1555.
- [36] Pan P, Inoue Y, Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters, *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(7):605-640.
- [37] Noda I, Green PR, Satkowski MM, Schechtman LA, Preparation and properties of a novel class of polyhydroxyalkanoate copolymers, *Biomacromolecules*, 2005, 6(2):580-586.
- [38] Harrison GM, Melik DH, Application of degradation kinetics to the rheology of poly(hydroxyalkanoates), *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(2):1794-1802.
- [39] Janigova I, Lacik I, Chodak I, Thermal degradation of plasticized poly (3-hydroxybutyrate) investigated by DSC, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77(1):35-41.
- [40] Partini M, Argenio O, Coccorullo I, Pantani R, Degradation kinetics and rheology of biodegradable polymers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 98(3):645-653.
- [41] Hablot E, Bordes P, Pollet E, Avérous L, Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3- hydroxybutyrate)-based multiphase systems, *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(2):413-421.
- [42] Grassie N, Murray EJ, Holmes PA, The thermal degradation of poly (-D)-b-hydroxybutyric acid): Part 2 - Changes in molecular weight, *Polymer Degradation and Stability*, 1984-2, 6(2):95-103.
- [43] Lehrle R, Williams R, French C, Hammond T, Thermolysis and methanolysis of poly(β - hydroxybutyrate): Random scission assessed by statistical analysis of molecular weight distributions, *Macromolecules*, 1995, 28(13):4408-4414.
- [44] Kunioka M, Doi Y, Thermal degradation of microbial copolyesters: Poly (3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate), *Macromolecules*, 1990, 23(7):1933-1936.

- [45] Sin MC, Gan SN, Annuar MSM, Tan IKP, Thermodegradation of medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoates) produced by *Pseudomonas putida* from oleic acid, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(12), 2334-2342.
- [46] Philip S, Keshavarz T, Roy I, Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, 82(3):233-247.
- [47] Chen GQ, A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry, *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(8):2434-2446.
- [48] Akaraonye E, Keshavarz T, Roy I, production of polyhydroxyalkanoates: the future green materials of choice, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, 85(6):732-743.
- [49] Hazer DB, Kilicay E, Hazer B, Poly (3-hydroxyalkanoate)s: Diversification and biomedical applications. A state of the art review, *Materials Science and Engineering C*, 2012, 32(4):637-647.
- [50] Emmanuelle SCHWACH, « *Etude de systemes multiphases biodégradables a base d'amidon de ble plastifie relations structure – proprietes approche de la compatibilisation* », thèse doctorat, Université de Reims – Champagne Ardenne, 02/07/2004.
- [51] Effets sur la santé des fibres de substitution à l'amiante. Expertise collective. INSERM : Paris, 1999
- [52] Avant-projet de valeur limite d'exposition professionnelle aux fibres de cellulose. *Chimie info*, N°57, 1997.
- [53] HENRY TUDOR, catalogue des services.
- [54] S. CANTOURNET « *bases physiques quantitatives des lois de comportement mécanique* »,
- [55] Pandey KK. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy, *J Appl Polym Sci* 1999;71:1969–75.
- [56] Sanjeev Singh , Amar K. Mohanty, Tomohiko Sugie , Yoshihiro Takai Hiroyuki Hamada, « *Renewable resource based biocomposites from natural fiber and*

polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic », S. Singh et al. / *Composites: Part A* 39 (2008) 875–886.

[57] F.A. Camargo, L.H. Innocentini-Mei, A.P. Lemes, S.G. Moraes, and N. Dura'n, J. *Compos. Mater.* 46, 1 (2011).

[58] Lilian Vanessa Rossa, Lisete Cristine Scienza, Ademir Jose' Zattera , « *Effect of Curaua' Fiber Content on the Properties of Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) Composites* », POLYMER COMPOSITES- 2013.

[59] M. R. Rahman, M. M. Huque, N. Islama, and M. Hasan, thèse doctorat, «*Mechanical properties of polypropylene composites reinforced with chemically treated abaca*», *Composites Part A*, vol. 40, pp. 511–517, 2009.

[60] J. Vreven, A. Raskin, J. Sabbagh, G. Vermeersch, G. Leloup, «Résines composites», *Encycl Méd Chir (Elsevier SAS, Paris), Odontologie*, 23-065-E-10: 1-21, 2005.

[61] Billon N, *Matériaux pour l'ingénieur - Chapitre XVII: « Comportement mécanique des polymères »*, Collection Les cours de l'Ecole des Mines de Paris, 2006.

[62] Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, Liliane Cardoso Arruda, Ledjane Silva Barreto, « *Morphology and Thermal Properties of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Attapulgate Nanocomposites* », Thiré et al- 342.

RESUME

Au cours de ces dernières décennies, les polymères dérivés du pétrole ont pris une place prépondérante dans la vie de tous les jours, représentant plus du 90 % des plastiques commercialisés. Face à la hausse du prix du pétrole et la diminution progressive des stocks, ce secteur dépendant essentiellement des ressources fossiles devra rapidement trouver une alternative aux matières premières conventionnelles qu'il utilise. C'est pourquoi les recherches sur les plastiques biosourcés produits à partir de ressources renouvelables constituent aujourd'hui un enjeu majeur. De plus, dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique.

C'est dans cet esprit que nous nous sommes intéressés à l'étude des composites à base du poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) ou PHBV. Le caractère biodégradable et biocompatible du PHBV lui permet des applications dans de nombreux domaines dont le biomédical, les emballages,...etc.

Dans ce travail nous avons élaboré et caractérisé des biocomposites PHBV/fibres d'alfa et de cellulose préparés par voie fondue. Les échantillons ont été caractérisés par l'analyse spectrale infrarouge de Fourier, diffraction des rayons X et le test mécanique contrainte-déformation. Les résultats obtenus ont montré que l'introduction des fibres d'alfa et de cellulose dans le PHBV, n'affectent pas les structures chimiques et cristallographiques de la matrice. Cependant, le test de traction a montré que le module d'élasticité et la résistance à la traction ont augmenté avec l'incorporation des fibres mais l'allongement à la rupture a diminué.