



BIBLIOTHÈQUE

CÉGEP DE L'ABITIBI-TÉMISCAMINGUE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans [Depositum](#), site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous. L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) obtained the permission of the author to use a copy of this document for nonprofit purposes in order to put it in the open archives [Depositum](#), which is free and accessible to all. The author retains ownership of the copyright on this document.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

DURABILITÉ À LONG TERME DES BIOCOMPOSITES DANS DES
CONDITIONS HUMIDES

MÉMOIRE PRÉSENTE COMME EXIGENCE
PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN GÉNIE

PAR

KHOULOU BOUAZIZ

AVRIL 2024

DÉDICACE

À ma famille

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je rends grâce à Dieu de m'avoir donné la force, la patience et le courage de parvenir à accomplir ce travail.

Je tiens à remercier mon père, Mohamed, ma mère, Rim, ma sœur, Sirin, mon beau-frère, Amin, et mes nièces, Linda et Lina, pour leur soutien moral et leur patience, malgré la distance géographique entre nous. Sans leur soutien, je n'aurais ni avancé ni réussi. Leurs mots de fierté me motivent, et j'espère continuer à mériter cette fierté.

Un grand merci évident à mon directeur de recherche Ahmed Koubaa, pour son encadrement et surtout pour la confiance qu'il m'a accordée en m'acceptant dans son équipe de recherche. Je remercie également mon co-directeur, Chedly Bradai, pour les opportunités qu'il m'a offertes. Votre contribution à ma réussite a été essentielle.

Évidemment un dernier grand merci à tous mes collègues, notamment Asma Khouaja pour les formations et son aide au laboratoire, Morgan Lecoublet pour ses conseils et ses corrections précieuses apportées à mon rapport, ainsi qu'à tous mes collègues au Laboratoire (Bilel, Fatma, Sofien, Thomas, Zeineb...)

J'exprime également mes remerciements à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail.

À mon amoureux Xavier, merci d'être un pilier de soutien et de courage dans ma vie. Ta présence m'a apporté réconfort et équilibre. Je te suis reconnaissante pour tes suggestions et tes corrections dans mon rapport.

Je remercie également ma grande famille et mes amis pour leur soutien inconditionnel et leur amour sincère. Je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont pu m'aider et me soutenir tout au long de ma maîtrise.

Je tiens finalement à remercier toute personne que j'ai rencontrée à l'UQAT, qui m'a aidé d'une manière ou d'une autre, un merci pour leur accueil amical et chaleureux.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	xii
RÉSUMÉ.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	4
1.1. Introduction.....	4
1.2. Généralités sur les biocomposites	4
1.2.1. Les composites bois-polymère.....	6
1.2.2. Propriétés des composites bois-polymère.....	6
1.3. Les fibres de bois	7
1.3.1. Généralités sur le matériau bois.....	7
1.3.2. La transformation du bois en papier	9
1.3.3. Propriétés et valorisation des fibres de pâte à papier.....	9
1.4. Les polymères	10
1.5. Durabilité des biocomposites	13
1.5.1. Généralités	13
1.5.2. Modélisation de la diffusion pour les polymères.....	17
1.5.1. Vieillessement des polymères	21
1.5.2. Conséquences des contraintes mécaniques sur les polymères vieillis.....	25
1.5.3. Mécanisme de diffusion de l'eau dans les biocomposites	26

1.5.4. Modélisation de la diffusion pour les biocomposites	28
1.5.5. Modélisation du comportement mécanique à long terme	32
1.6. Conclusion.....	33
CHAPITRE 2 : APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE.....	34
2.1. Problématique de l'étude.....	34
2.2. Objectifs de recherches	34
2.3. Hypothèses de la recherche.....	34
2.4. Méthodologie de l'étude	35
2.1. Matériels et méthodes	35
2.1.1. Matières premières.....	35
2.1.2. Méthodes d'obtention des échantillons.....	38
2.1.3. Techniques de caractérisation.....	43
2.2. Modélisation.....	53
2.2.1. Choix du modèle.....	54
2.2.2. Modélisation de la diffusion	54
2.3. Analyse statistique	56
2.4. Conclusion.....	57
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	58
3.1. Introduction.....	58
3.2. Analyses thermiques sur les matériaux utilisées.....	58
3.2.1. Résultats des analyses thermogravimétriques (ATG).....	58
3.2.2. Analyse de la chimie de surface par spectroscopie infrarouge.....	66
3.3. Analyse microscopique MEB	74
3.4. Analyses physiques	77
3.4.1. Comportement d'absorption de l'eau.....	77

3.4.2. Modélisation du comportement d'absorption	81
3.4.3. Analyse de la couleur.....	85
3.5. Analyses mécaniques	86
3.5.1. Analyse statistique	87
3.5.2. Module d'élasticité MOE.....	88
3.5.3. Module de rupture MOR.....	91
3.5.4. Déformation à la rupture.....	93
3.5.5. Modélisation du comportement mécanique.....	95
3.6. Conclusion.....	104
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	105
RÉFÉRENCES.....	109

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Classification des biocomposites (Sahari et Sapuan, 2012).....	5
Figure 1.2 : Formule chimique du PP (Ovlaque, 2019).....	10
Figure 1.3 : Polymères classés par leur origine et leur dégradabilité (Regazzi, 2014).....	11
Figure 1.4 : Formule chimique du PLA (Ovlaque,2019).....	12
Figure 1.5 : Tests de durabilité sur les composites (Chang et al., 2020)	15
Figure 1.6 : Mécanisme théorique de pénétration d'un solvant dans un polymère thermoplastique (Fayolle et Verdu, 2005).....	17
Figure 1.7 : Différentes courbes gravimétriques typiques d'absorption d'un solvant (Regazzi,2016).....	18
Figure 1.8 : Modèle de diffusion 1D.....	19
Figure 1.9 : Courbes d'absorption correspondant à une diffusion de Langmuir (Fayolle et Verdu, 2002).....	22
Figure 1.10 : Effet de plastification d'une macromolécule d'un polymère (Fayolle et Verdu, 2002).....	23
Figure 1.11 : Cinétique de gonflement avec seuil : l'eau remplit d'abord le volume libre puis la vitesse de gonflement s'approche de celle du volume absorbé (Ragazzi,2013)	24
Figure 1.12 : Mécanisme de scission de chaines dans polymère linéaire (Fayolle et Verdu, 2005).....	25
Figure 1.13 : Représentation morphologique d'une rupture ductile d'un polymère semi-cristallin (Lustiger et al., 1998)	26
Figure 1.14 : Représentation morphologique d'une rupture fragile d'un polymère semi-cristallin (Lustiger et al., 1998)	26
Figure 1.15 : Transport de l'eau de différente manière (Azwa et al.,2013).....	27
Figure 1.16 : Effets de l'eau dans l'interface fibre/matrice (Azwa et al., 2013) ; (a) Gonflement au niveau des fibres engendrant des contraintes à l'interface d'où l'apparition des fissurations au sein de la matrice ; (b) Par capillarité, l'eau s'infiltré dans	

les fissures et à l'interface ; (c) Des substances hydrosolubles sont lessivées des fibres ; (d) Après désorption, le retrait des fibres provoque une décohésion interfaciale	28
Figure 1.17 : Schéma représentant l'influence de l'absorption de l'eau sur les propriétés mécaniques des composites (Boissin, 2019)	31
Figure 2.1 : Méthodologie expérimentale.....	36
Figure 2.2 : Les différentes fibres utilisées (à gauche fibres issues du procédé kraft; à droite fibres issues d'un procédé thermomécanique)	37
Figure 2.3 : Mélangeur Haake Rheomix (Thermo Scientific, Massachusetts, États-Unis) lié à un système de ventilation	38
Figure 2.4 : Principe de greffage de l'acide polylactique (PLA) à l'anhydride maléique (MAH) (Zhang et al., 2017)	39
Figure 2.5 : Tamisage des fibres a l'aide d'un tamiseur RO-TAP (W.S. Tyler, Mentor, États-Unis)	40
Figure 2.6 : Extrudeuse à double vis (Thermo Scientific™ HAAKE Rheomex PTW OS, Karlsruhe, Allemagne) et Broyeur à couteaux rotatifs.....	41
Figure 2.7 : Machine de moulage par injection (Haitian MA600II/130, Ningbo, Chine)....	41
Figure 2.8 : Les différents échantillons élaborés par injection	42
Figure 2.9 : Bain d'immersion dans l'eau.....	43
Figure 2.10 : Analyseur de la qualité de la fibre (AQF) de type Kajaani FS3001M (Metso, Helsinki, Finlande)	44
Figure 2.11 : Balance XS204 (Mettler Toledo, Ohio, États-Unis) pour les mesures gravimétriques	44
Figure 2.12 : Colorimètre CR-410 (Konica Minolta, Tōkyō, Japon) pour la mesure des couleurs.....	46
Figure 2.13 : Dispositif de traction sur le banc d'essai mécanique universel (Zwick/Roell Z020, Ulm, Allemagne).....	48
Figure 2.14 : Dispositif de flexion sur le banc d'essai mécanique universel (Zwick/Roell Z020, Ulm, Allemagne).....	49
Figure 2.15 : Appareil d'analyse thermogravimétrique, modèle Q50 (TA Instruments, New Castle, États-Unis).....	50

Figure 2.16 : Appareil de calorimétrie différentielle à balayage, modèle Q20 (TA Instruments, New Castle, États-Unis)	51
Figure 2.17 : Cycles DSC pour les composites avec une matrice en PP	52
Figure 2.18 : Appareil IR Tracer 100 (Shimadzu, Kyoto, Japan) pour l'analyse de chimie de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	53
Figure 2.19 : Représentation schématique proposée pour la modélisation de la diffusion ..	55
Figure 2.20 : Représentation schématique proposée pour la modélisation des propriétés mécaniques	56
Figure 3.1 : Courbes des analyses thermogravimétriques (TGA) et des dérivées thermogravimétriques (DTG) des matières premières	60
Figure 3.2 : Courbes des analyses thermogravimétriques (TGA) et des dérivées thermogravimétriques (DTG) des composites PP a) avec des fibres TMP b) avec des fibres Kraft.....	62
Figure 3.3 : Courbes des analyses thermogravimétriques (TGA) et des dérivées thermogravimétriques (DTG) des composites PLA a) avec des fibres TMP b) avec des fibres Kraft	62
Figure 3.4 : Thermogrammes DSC du 1 er cycle de chauffage et de refroidissement du polymère PP avec des fibres en TMP à différentes teneurs en fibres	64
Figure 3.5: Thermogrammes DSC du 1 er cycle de chauffage et de refroidissement du polymère PLA avec des fibres en TMP à différentes teneurs en fibres	65
Figure 3.6 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) de la réaction de greffage	67
Figure 3.7 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des fibres de bois (TMP et Kraft)	69
Figure 3.8 : Exemple des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des composites en PP avec différentes teneurs en fibres TMP.....	72
Figure 3.9 : Exemple des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des composites en PLA avec différentes teneurs en fibres TMP	72
Figure 3.10 : Exemple des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des composites en PP-T40 avant et après vieillissement.....	73

Figure 3.11 : Exemple des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des composites en PLA-T40 avant et après vieillissement.....	74
Figure 3.12 : MEB des compositions avec 30 % de fibres avant et après l'immersion : PLA-T (a, a'), PLA-K (b, b'), PP-T (c, c'), PP-K (d, d')	76
Figure 3.13 : Courbe d'absorption des composites avec différents types et proportions de fibres : a) avec une matrice en PP b) avec une matrice en PLA.....	78
Figure 3.14 : Courbe de gonflement en épaisseur des composites avec différents types et proportions de fibres : a) avec une matrice en PP b) avec une matrice en PLA	79
Figure 3.15 : Ajustement de la diffusion pour le composite PP-T40	82
Figure 3.16 : Comparaison des courbes d'absorption expérimentales et théoriques des différents biocomposites : a) PP-T b) PP-K c) PLA-T d) PLA-K.....	84
Figure 3.17 : Effet de l'immersion sur la couleur des composites: PLA-40T (a, a'), PLA-40K (b, b').....	85
Figure 3.18 : Différence de couleur ΔE^* de quelques compositions avant et après 4 mois en immersion dans l'eau.....	86
Figure 3.19 : Module d'élasticité en traction avant et après le vieillissement en immersion dans l'eau.....	88
Figure 3.20 : Module d'élasticité en flexion avant et après vieillissement en immersion dans l'eau	89
Figure 3.21 : Contrainte maximale en traction avant et après le vieillissement en immersion dans l'eau.....	91
Figure 3.22 : Contrainte maximale en flexion avant et après le vieillissement en immersion dans l'eau.....	92
Figure 3.23 : Déformation à la rupture en traction avant et après le vieillissement en immersion dans l'eau.....	93
Figure 3.24 : Déformation à la rupture en flexion avant et après le vieillissement en immersion dans l'eau.....	94
Figure 3.25 : Ajustement des résultats expérimentales du MOE en traction des composites PLA, lors d'immersion, par des modèles mathématiques	96
Figure 3.26 : Ajustement des résultats expérimentales du MOR en traction des composites PLA, lors d'immersion, par des modèles mathématiques	97

Figure 3.27 : Ajustement des résultats expérimentales du MOE en traction des composites PP, lors d'immersion, par des modèles mathématiques	99
Figure 3.28 : Ajustement des résultats expérimentales du MOR en traction des composites PP, lors d'immersion, par des modèles mathématiques	101
Figure 3.29 : Évolution du module d'élasticité en traction (MOE) en fonction de l'absorption pour les composites en PP	102
Figure 3.30 : Évolution du module d'élasticité en traction (MOE) en fonction de l'absorption pour les composites en PLA	102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Effet principal et normalisé de différentes structures lignocellulosiques sur la résistance mécanique et la dégradation environnementale (Beg et Pickering, 2008)	8
Tableau 1.2 : Compositions chimiques des différentes pâtes papetières (Rejeb et al., 2021)	9
Tableau 1.3 : Propriétés des polymères thermoplastiques conventionnels (Djerroud, 2017)	11
Tableau 1.4 : Propriétés mécaniques du PLA comparé à d'autres polymères usuels (Regazzi, 2013).....	13
Tableau 1.5 : Exemples sur différentes procédures de vieillissement appliquées aux composites (Zombre,2019).....	15
Tableau 1.6 : Paramètres de diffusion des différents mélanges de composites.....	29
Tableau 1.7 : Modèles mathématiques pour la dégradation des propriétés mécaniques des composites	33
Tableau 2.1 : Propriétés morphologiques des fibres.....	37
Tableau 2.2 : Différentes compositions élaborées	40
Tableau 2.3 : Dimensions des éprouvettes d'essai pour les tests mécaniques selon les normes ASTM correspondantes	42
Tableau 3.1 : Propriétés thermiques des composites avec une matrice en PP.....	64
Tableau 3.2 : Propriétés thermiques des composites avec une matrice en PLA.....	66
Tableau 3.3 : Pics observés dans les matériaux lignocellulosiques (Soucy et al., 2016)	70
Tableau 3.4 : Pics observés dans les polymères	70
Tableau 3.5 : Résultats des analyses de variance (ANOVA) avec les valeurs de F et leurs significations avec les facteurs étudiés sur les propriétés physiques	77
Tableau 3.6 : Comparaison des moyennes de l'absorption par la méthode de Sidak pour les formulations avec une matrice en PP	80
Tableau 3.7 : Comparaison des moyennes de l'absorption par la méthode de Sidak pour les formulations avec une matrice en PLA	81
Tableau 3.8 : Coefficients de diffusion des différentes compositions.....	83

Tableau 3.9 : Variation des couleurs de quelques compositions avant et après 4 mois en immersion dans l'eau.....	86
Tableau 3.10 : Résultats des analyses de variance (ANOVA) avec les valeurs de F et leurs significations pour chaque source de variation sur les propriétés mécaniques	87
Tableau 3.11 : Modèle mathématique avec les constantes du MOE en traction en fonction de la racine carré du temps d'immersion (en \sqrt{t} heure) des composites PLA	96
Tableau 3.12 : Modèle mathématique avec les constantes du MOR en traction en fonction de la racine carré du temps d'immersion (en \sqrt{t} heure) des composites PLA	97
Tableau 3.13 : Modèle mathématique avec les constantes du MOE en traction en fonction de la racine carré du temps d'immersion (en \sqrt{t} heure) des composites PP	100
Tableau 3.14 : Modèle mathématique avec les constantes du MOE en traction en fonction de la racine carré du temps d'immersion (en \sqrt{t} heure) des composites PP	101
Tableau 3.15 : Modèle mathématique avec les constantes du MOE en traction en fonction du temps des composites PP	103

LISTE DES ACRONYMES

AQF : Analyseur qualité fibres

ANOVA : Analyse de la variance

ASTM : *American Society for Testing and Materials*

ATG : Analyse thermogravimétrique

CTMP: Pâte Chimico-Thermo-Mécanique

D : Coefficient de diffusion

DCP : *Dicumyl peroxide*

DSC : Contrôle de la stabilité dynamique « *Dynamic Stability Control* »

DTG : Dérivée du thermogramme

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier « *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy* »

L/D : Ratio longueur par diamètre

MAH : Anhydride maléique

MAPP : Polypropylène greffé à l'anhydride maléique

MEB: Microscopie électronique à balayage

MOE : Module d'élasticité

MOR : Module de rupture

M_t : Gain massique

PBT : Polybutylène téréphtalate

PEHD : Polyéthylène haute densité

PET : Polyéthylène téréphtalique

PLA : Acide polylactique

PLA-g-MAH : Acide polylactique greffé à l'anhydride maléique

PMMA : Poly-méthacrylate de méthyle

PP : Polypropylène

PPS : Polyphenylene sulfide

PVC : Polychlorure de vinyle

T_c : Température de cristallisation

T_f : Température de fusion

T_g : Température de transition vitreuse

T_g : Température de transition vitreuse

TMP: Pâte Thermo-Mécanique

UV: Ultraviolet

X_c : Taux de cristallisation

ΔH_c : Enthalpie de cristallisation

ΔH_f : Enthalpie de fusion

RÉSUMÉ

L'utilisation quotidienne des biocomposites comme des produits industriels met en évidence l'influence des facteurs environnementaux tels que la température, l'humidité et les rayons ultraviolets (UV) sur l'évolution de leurs propriétés. L'humidité est l'une des principales causes de vieillissement à court terme et exerce une influence majeure sur la durée de vie de ces matériaux. Par conséquent, le succès de l'utilisation commerciale des biocomposites nécessite une maîtrise de l'évolution de leurs propriétés dans des conditions réelles. C'est dans ce contexte, cette étude se propose d'examiner la durabilité des biocomposites dans des conditions fortement humides et à long terme. Le travail est mené dans une première partie sur l'élaboration des échantillons. Le polypropylène (PP) et l'acide polylactique (PLA) ont été renforcés par deux types de fibres provenant de différents procédés papetiers (chimique (Kraft) et thermomécanique (TMP)) à trois teneurs en fibres (20, 30 et 40 %) avec l'ajout de 3 % d'anhydride maléique comme agent de couplage. Ensuite, ces échantillons ont été soumis à des conditions de vieillissement hygroscopique (en immersion totale dans l'eau à température ambiante pendant 4 mois) afin de suivre l'évolution de leurs propriétés chimiques, morphologiques et physico-mécaniques. La deuxième partie de cette étude a consisté à proposer un traitement des données expérimentales pour la modélisation théorique du comportement physique, suivi par une modélisation mathématique du comportement mécanique des matériaux élaborés au cours du temps. Les résultats montrent que l'absorption d'eau et le gonflement augmentent avec l'ajout des fibres. Cette augmentation est plus importante pour les composites ayant une matrice en PLA. Les composites à base de PLA et de fibres Kraft ont démontré une moindre absorption d'eau et un gonflement en épaisseur plus faible que les compositions à base de fibres TMP. Ensuite, l'observation microscopique révèle une réduction de la liaison interfaciale entre la fibre et la matrice, avec la présence de fissures et de vides. Une diminution significative a été observée sur les propriétés mécaniques en traction et flexion des échantillons saturés en eau par rapport aux échantillons secs. Cette diminution s'intensifie à mesure que le pourcentage d'absorption d'eau augmente, pour finalement se stabiliser lorsque le processus d'absorption atteint la saturation. Une diminution encore plus marquée est observée dans le cas des composites avec une matrice en PLA. Finalement, le processus de diffusion et les caractéristiques d'immersion dans l'eau sont analysés à l'aide des modèles théoriques de diffusion (diffusion de Fick). Les paramètres de ce processus sont ensuite identifiés et modélisés à l'aide d'approches numériques et expérimentales. Le comportement mécanique évolutif est étudié en utilisant une modélisation des valeurs expérimentales à l'aide de modèles de régression mathématique.

Mot clés : Biocomposite, durabilité, vieillissement hygroscopique, immersion, diffusion, modélisation, diffusion de Fick, régression mathématique, comportement physico-mécanique

ABSTRACT

The daily use of biocomposites as industrial products highlights the influence of environmental factors such as temperature, humidity, and UV light on the evolution of their properties. Moisture is one of the main causes of short-term ageing and has a major influence on the lifespan of these materials. Consequently, the successful commercial use of biocomposites requires control over the evolution of their properties under real-life conditions. It is in this context that this study sets out to examine the long-term durability of biocomposites under high-moisture conditions. The first part of the study focuses on the development of samples. Polypropylene (PP) and polylactic acid (PLA) were reinforced with two types of fiber from different papermaking processes (chemical (Kraft) and thermomechanical (TMP)) at three fiber contents (20, 30 and 40 %) with the addition of 3% maleic anhydride as a coupling agent. These samples were then subjected to hygroscopic aging conditions (total immersion in water at room temperature for 4 months) to monitor the evolution of their chemical, morphological and physico-mechanical properties. The second part of this study consisted in proposing a treatment of the experimental data for theoretical modelling of the physical behavior and mathematical modelling of the mechanical behavior of the materials developed over time. The results show that water absorption and swelling increase with the addition of fibers. This increase is more significant for composites with a PLA matrix. Composites based on PLA and Kraft fibers showed less water absorption and lower thickness-swelling than compositions based on TMP fibers. Secondly, microscopic observation revealed a reduction in interfacial bonding between fiber and matrix, with the presence of cracks and voids. A significant decrease in the tensile and flexural mechanical properties of the water-saturated samples compared to the dry control. This decrease intensifies as the percentage of water absorption increases, finally stabilizing when the absorption process reaches saturation. An even more marked decrease is observed in the case of composites with a PLA matrix. Finally, the diffusion process and water immersion characteristics are analyzed using theoretical diffusion models (Fick diffusion). The parameters of this process are then identified and modeled using numerical and experimental approaches. The evolutionary mechanical behavior is studied by modeling experimental values using mathematical regression models.

Keywords: Biocomposite, durability, hygroscopic aging, immersion, diffusion, modeling, Fick diffusion, mathematical regression, physical-mechanical behavior

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La demande de matières plastiques pour diverses applications aura une croissance annuelle composée de 4 % entre 2021 et 2028. Par conséquent, d'importantes quantités de plastique sont utilisées et éliminées (Khoaele et al., 2023). L'impact des déchets plastiques sur l'environnement suscite une vive préoccupation dans la gestion de la santé environnementale, le gouvernement et la littérature scientifique, en raison de la pollution liée au plastique (Khoaele et al., 2023 ; Shen et al., 2020). Les composites ont depuis longtemps été considérés comme les matériaux du futur, destinés à remplacer une grande partie des matières plastiques. Avec la rareté croissante des ressources pétrolières fossiles à l'échelle mondiale, une augmentation des composites polymères renforcés de fibres naturelles est prévue, passant de 12 % en 2010 à 18 % en 2020, et atteignant 25 % d'ici 2030 (Gurunathan et al., 2015).

Face à la considérable quantité de déchets générés par l'exploitation des ressources naturelles, examinons de plus près le cas des déchets de bois au Canada. Il devient impératif de susciter un intérêt marqué pour la valorisation de ces matériaux en vue du développement des biocomposites, tels que les composites à base de bois et de polymères. La technologie permettant le développement et la fabrication de composites à haute valeur ajoutée à partir de bois (comme la sciure, les copeaux de bois, la farine de bois, les chutes, les résidus de fabrication et les boues de réduction en pâte) peut contribuer à une utilisation améliorée dans l'industrie de la construction. Cela inclut notamment des applications dans les bâtiments, la décoration, et l'architecture intérieure-extérieure, telles que les fenêtres, les portes, les clôtures, les panneaux et les revêtements de sol. Les principaux avantages de ces matériaux incluent la réduction du poids et des coûts, de bonnes propriétés mécaniques et acoustiques, une capacité de recyclage, un taux de production rapide et une grande durabilité (Ramesh et al., 2022).

La plupart des études se sont concentrées sur les performances et la caractérisation des biocomposites fabriqués, avec seulement un nombre limité de publications et de revues disponibles sur leurs performances à long terme. Le manque de recherche sur la durabilité de

ces matériaux a été soulignés dans un certain nombre d'articles sur les biocomposites (Bazli et al., 2022 ; Bachchan et al., 2022). Par conséquent, il est crucial d'examiner attentivement le potentiel de ces matériaux composites pour des applications avancées destinées à être utilisées dans des conditions extrêmes, afin d'élargir encore davantage leurs domaines d'application.

Les biocomposites sont souvent exposés à des environnements agressifs tels que l'humidité, les variations de température, le rayonnement ultraviolet, les solutions alcalines et acides, ainsi que les cycles de gel/dégel (Bazli et al., 2022). Dans de telles conditions, les éléments composites peuvent subir une dégradation au cours du temps. L'eau et l'humidité élevée sont particulièrement préoccupantes en raison de leur importance dans les applications de construction (Brito et al., 2019). L'humidité peut causer des dommages significatifs aux biocomposites, affectant à la fois les fibres et la matrice. Les performances des composites polymères peuvent être altérées en raison de la dégradation de la structure macromoléculaire, entraînant ainsi une dégradation de leurs propriétés mécaniques (Assarar et al., 2011 ; Deroiné et al., 2014 ; Ratanawilai et Srivabut, 2022).

Le type de matrice polymère, le choix des fibres, la qualité de la production, le processus de fabrication, la fraction volumique, l'orientation des fibres et l'interface entre la fibre et la matrice sont autant de facteurs influençant la durabilité des matériaux. Selon des études antérieures (Ratanawilai et Srivabut, 2022 ; Bachchan et al., 2022), l'absorption d'humidité dans les polymères peut entraîner la formation de microcavités et de microfissures, ce qui, à son tour, peut réduire les propriétés mécaniques des composites en raison du vieillissement hygroscopique.

L'étude du comportement des matériaux composites propose des lois de comportement à long terme restant encore mal connues, limitant ainsi la possibilité d'établir des modèles empirique ou semi-empirique simplifiés (Starkova et al., 2022). En effet, les performances de ces systèmes hétérogènes en termes de durabilité dépendent de plusieurs mécanismes complexes. C'est pourquoi il est important d'étudier l'évolution de différentes propriétés au fil du temps et de les prédire à l'aide de méthodes et des modèles simples.

À cette problématique, notre projet se concentre sur l'étude de la durabilité des biocomposites à base de fibres de bois et du polymère dans des conditions fortement humides.

L'objectif est d'étudier leurs propriétés à long terme et de développer des modèles permettant de prédire l'évolution de ces propriétés en fonction du temps.

Afin d'atteindre ces objectifs, l'approche adoptée est la suivante : tout d'abord, dans le chapitre 1, nous définirons le contexte de l'étude, ce qui nous permettra de comprendre les matériaux biocomposites et leur durabilité. Plus précisément, nous examinerons les méthodes de vieillissement appliquées (en lien avec l'environnement) ainsi que leurs effets sur différentes propriétés, tout en abordant les méthodes de modélisation permettant de prédire leur performance à long terme. Dans le chapitre 2, nous définirons la méthodologie de notre étude, ainsi que les méthodes, les matériels et les techniques d'analyse en découlant. Le chapitre 3 sera consacré à l'exploitation et à la discussion des résultats obtenus. Enfin, une conclusion permettra de mettre en lumière les résultats obtenus et de proposer des perspectives qui serviront de base à des études ultérieures.

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

La synthèse bibliographique de cette étude sera menée dans un premier temps sur une description générale des biocomposites, suivie d'une discussion sur les composites à base de bois et de polymères ainsi que de leurs propriétés. Ensuite, nous abordons la durabilité des biocomposites et les méthodes de vieillissement pouvant leur être appliquées. Par la suite, nous nous concentrons sur le vieillissement hygroscopique et son effet sur les polymères et les biocomposites. Dans une deuxième partie, une synthèse sera proposée sur la modélisation de la diffusion de l'eau. Enfin, nous concluons en examinant l'effet de l'immersion dans l'eau sur différentes propriétés des biocomposites, suivi d'une synthèse sur la modélisation du comportement mécanique lors du vieillissement hygroscopique.

1.2. Généralités sur les biocomposites

Les biocomposites sont des matériaux constitués de renfort et de résine d'origine animale ou végétale. Il suffit qu'un de ces composants principaux du matériau composite provienne de ressources renouvelables pour que le matériau soit considéré comme un biocomposite (Gurunathan et al., 2015). La Figure 1.1 présente la classification des biocomposites.

Les chercheurs sont mis au défi d'incorporer dans leur recherche des processus plus respectueux de l'environnement tout en développant des matériaux biodégradables et/ou recyclables. En raison des avantages qu'ils présentent, tels que leur résistance élevée, leur légèreté et leur coût réduit (Khoaele et al., 2023), une expansion future de leur utilisation est prévue. En effet, le marché mondial des composites avec des fibres naturelles a été évalué à 23,8 milliards de dollars américains en 2022. Il devait croître de 90,8 milliards d'ici 2029, avec un potentiel de croissance dans divers secteurs, dont la construction, l'automobile, l'aéronautique et les loisirs (Birniwa et al., 2023). Cependant, l'utilisation actuelle des composites avec des fibres naturelles est limitée aux applications intérieures et non structurelles en raison de leurs propriétés mécaniques relativement faibles et de leur sensibilité à l'humidité (Dittenber et GangaRao, 2012).

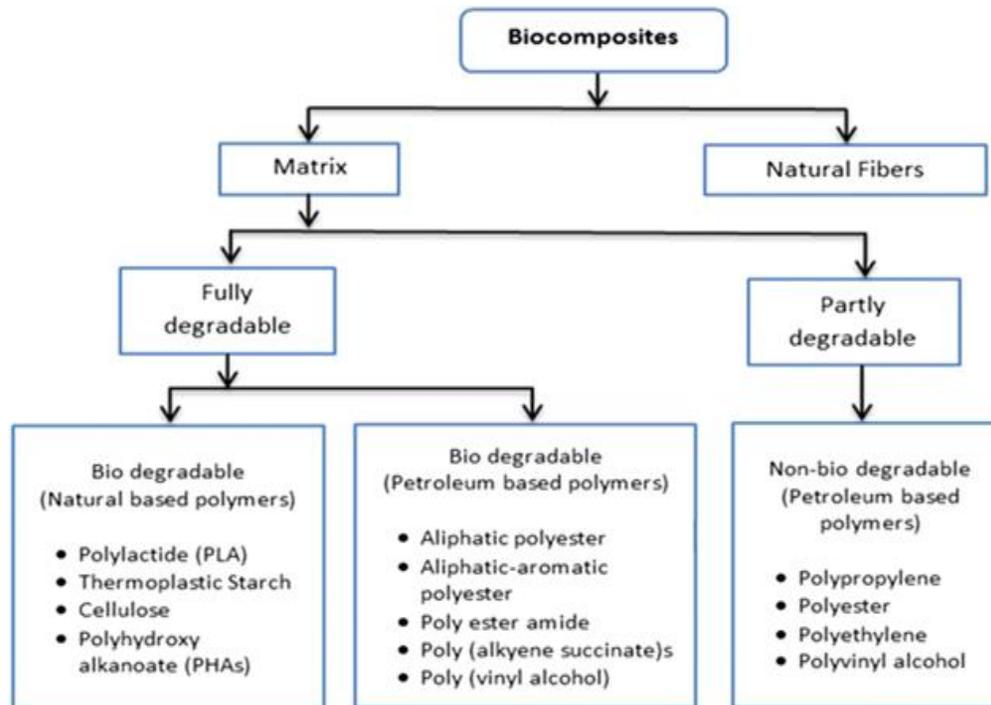


Figure 1.1 : Classification des biocomposites (Sahari et Sapuan, 2012)

1.2.1. Les composites bois-polymère

Un composite bois-polymère est un matériau élaboré à partir d'un mélange de fibres de bois et d'un polymère, qu'il soit thermoplastique ou thermodurcissable. Les fibres sont récupérées auprès de l'industrie du bois (scieries, ateliers de meubles, etc...) et celle des pâtes et papiers qui génèrent souvent des déchets sous forme de fibres ou de poudre de bois. Les retailles de papier, peuvent être aussi utilisés comme renforts pour certains matériaux composites (Gardner et al., 2015; Khoaele et al., 2023). L'objectif de ces biocomposites est d'obtenir des produits présentant les propriétés combinées des deux ressources, telles que la rigidité et l'apparence du bois, avec la bonne stabilité dimensionnelle des polymères en milieu humide. Sur le plan économique, l'utilisation de fibres de bois est un choix judicieux en raison de leur disponibilité à un prix moins élevé que les fibres synthétiques. Les fibres de bois sont souvent des sous-produits de l'industrie de la foresterie, coûtant quasiment rien, et qui peuvent permettre d'avoir des produits à haute valeur ajoutée. Par la suite, ce type de matériau présente des avantages écologiques par rapport aux plastiques purs.

L'industrie automobile a été l'une des premières à montrer un vif intérêt pour les composites bois-polymère en raison de leurs avantages, tels qu'une réduction de poids et de coûts, des propriétés mécaniques et acoustiques améliorées, ainsi que la recyclabilité. Encore aujourd'hui, ces matériaux composites sont utilisés dans la production de pièces intérieures non structurelles pour les automobiles, et leur développement a attiré l'attention de nombreux chercheurs dans divers domaines (Khoaele et al., 2023). La prochaine génération de composites à base du bois et de ressources biologiques doit pouvoir fournir des produits de construction et de spécialité à haute performance, tout en préservant la durabilité des ressources et de l'environnement, et en offrant des performances à long terme, une durabilité accrue et une bonne valeur ajoutée (Winandy et Morrell, 2017).

1.2.2. Propriétés des composites bois-polymère

Les composites bois-polymère se caractérisent par leur faible densité, relative faible coût, ainsi que leurs bonnes propriétés écologiques, recyclabilité, durabilité et rigidité. Ils nécessitent peu d'entretien comparé au bois structurel. Cependant, la matrice polymérique choisie limite ces matériaux car ils doivent être traités dans des conditions de pression et de température spécifiques pour éviter la décomposition thermique du bois. Il est important de

noter que les fibres de bois commencent à se décomposer vers 220 °C (dégradation d'hémicellulose) (Ratanawilai et Srivabut, 2022). Les fibres végétales jouent le rôle de renforcement car les propriétés des composites comprennent une excellente rigidité ainsi qu'une résistance élevée (Bachchan et al., 2022). Gregorova et al. (2011) ont démontré que l'ajout de fibres de bois augmentait la température de transition vitreuse, le module de Young et le module de stockage du PLA pur, tandis que la résistance à la traction et l'allongement à la rupture diminuaient. De même, Peltola et al. (2014) ont confirmé qu'ajouter 30 % en poids de fibres de pâte à papier augmentait considérablement le module d'élasticité du PLA. Aussi, la résistance à la traction a également augmenté avec l'ajout de charge, tandis que l'allongement des biocomposites a diminué.

Cependant, l'une des principales problématiques des composites bois-polymère réside au niveau de l'interface entre la fibre et la matrice. En effet, il existe généralement peu d'interaction entre les fibres hydrophiles et les matrices hydrophobes, se traduisant par une adhésion interfaciale insuffisante, limitant ainsi les performances mécaniques et affectant les propriétés à long terme (Ramesh et al., 2022). De plus, les défauts interfaciaux causés par un mouillage insuffisant des fibres peuvent agir comme des points de concentration de contraintes, amenant à une rupture du matériau, même soumis à de faibles contraintes (Khoaele et al., 2023). De plus, la présence de fibres hydrophiles a tendance à faire gonfler les composites bois-polymère dans des applications extérieures par une absorption d'humidité. Ce phénomène conduit à une instabilité dimensionnelle et à une réduction des propriétés mécaniques (Ramesh et al., 2022).

1.3. Les fibres de bois

1.3.1. Généralités sur le matériau bois

Le bois est un tissu végétal rigide, caractérisé par une composition chimique assez complexe. Ses propriétés dépendent non seulement de sa structure anatomique, mais aussi de sa composition chimique, influencée par les trois principaux biopolymères : la cellulose, la lignine et l'hémicellulose. De plus le bois possède des traces d'extractibles et de cendre.

- La cellulose est un polymère linéaire dont la formule empirique est $(C_6H_{10}O_5)_n$, composé d'une chaîne de dimères de cellobiose formée de deux molécules de β -

glucose (Rowell, 2005). La cristallinité de la cellulose est déterminée par les liaisons hydrogène qu'elle contient, régulant les propriétés physiques des fibres. Elle est le principal composant conférant au bois sa résistance, sa rigidité et sa stabilité (Komuraiah et al., 2014).

- Les hémicelluloses jouent un rôle fondamental dans le maintien de l'architecture de la paroi cellulaire, liant les fibrilles de cellulose entre elles. De plus, l'hémicellulose est le principal contributeur de la biodégradation, de l'absorption d'humidité et de la dégradation thermique des fibres (Akil et al., 2011).
- La lignine est un biopolymère amorphe réticulé agissant également comme une barrière contre l'eau (hydrophobe), limitant sa pénétration à travers la paroi cellulaire. Elle possède des propriétés mécaniques largement inférieures à celles de la cellulose, avec un module élastique d'environ 4 GPa, alors que pour la cellulose, cette valeur peut atteindre jusqu'à 135 GPa (Akil et al., 2011).

Le Tableau 1.1 présente l'effet des polymères de la paroi cellulaire des fibres naturelles de bois sur les propriétés mécaniques, thermiques, humides, dégradation par ultras violets et dégradation biologique. La lignine est généralement considérée comme étant le principal facteur de la dégradation due aux rayons UV, tandis que l'hémicellulose est davantage impliquée dans la réaction à l'humidité ainsi que dans les processus de dégradation thermique et biologique (Beg et Pickering, 2008).

Tableau 1.1 : Effet principal et normalisé de différentes structures lignocellulosiques sur la résistance mécanique et la dégradation environnementale (Beg et Pickering, 2008)

Structures lignocellulosiques	Résistance mécanique	Dégradation thermique	Absorption d'humidité	Dégradation par les UV	Dégradation biologique
Cellulose cristalline	1		4	4	3
Cellulose non cristalline	2		2	3	2
Lignine	4	3	3	1	4
Cellulose		2			
Hémicellulose	3	1	1	2	1

Les numéros (1, 2, 3 et 4) indiquent l'impact sur les propriétés, 1 correspondant à l'effet le plus marqué et 4 à l'effet moins marqué

1.3.2. La transformation du bois en papier

De nos jours, près de 95 % de la production de pâte à papier provient du bois. L'industrie des pâtes et papiers transforme le bois ou les fibres recyclées en pâte principalement utilisée pour fabriquer différents types de papier et de carton. Le processus de mise en pâte repose généralement sur la séparation des fibres lignocellulosiques de la structure du bois. Le procédé mécanique a été le premier développé pour la production de pâte à partir du bois. Par la suite, des procédés chimiques ont été développés. En fonction du procédé utilisé, différents types de pâte à papier existent, telles que les pâtes mécaniques, thermomécaniques (TMP), chimico-thermomécaniques, chimico-mécaniques, chimiques (Kraft et au sulfite) et semi-chimiques (CTMP, CMP) (Rejeb et al., 2021).

1.3.3. Propriétés et valorisation des fibres de pâte à papier

Les fibres de pâte à papier se présentent comme un matériau de renfort prometteur pour le développement et l'élaboration de matériaux composites, en raison de leurs propriétés particulières telles que le rapport résistance/poids, la rigidité et leur biodégradabilité. Ces fibres ont un fort potentiel de valorisation pouvant intéresser de nombreux marchés, notamment ceux des produits papetiers et des matériaux composites (Rejeb et al., 2021). La production et la valorisation des fibres sont perçues comme un puissant moteur de développement dans le secteur forestier au Canada.

La composition chimique des fibres issues du procédé TMP est très similaire à celle des fibres de bois, contrairement au procédé Kraft, éliminant la majorité de la lignine de la paroi cellulaire (Migneault et al., 2014). Le Tableau 1.2 présente les différentes compositions des polymères présents dans divers types de fibres issues de l'industrie papetière.

Tableau 1.2 : *Compositions chimiques des différentes pâtes papetières (Rejeb et al., 2021)*

	TMP	CTMP	Kraft
Cellulose (%)	49,7	52,7	87,9
Lignine (%)	25,3	29,9	0,4
Extractible (%)	7,3	4,6	3,4

En ce qui concerne les propriétés mécaniques des composites à base de fibres de pâte, Rejeb et al. (2021) ont constaté que les fibres TMP sont plus rigides que les fibres de pâte Kraft en raison de la présence de lignine dans les fibres TMP. En effet, la lignine pourrait agir comme un promoteur d'adhérence entre le polymère et les fibres (Graupner, 2008). En revanche, les fibres Kraft dans les composites offrent une meilleure stabilité dimensionnelle par rapport aux fibres TMP et CTMP en raison du caractère cristallin des fibres Kraft, se traduisant par une réduction des zones amorphes empêchant l'infiltration d'eau (Bouafif et al., 2009). Pelota et al. (2014) ont trouvé que dans les composites PLA, les fibres TMP donnent de meilleures propriétés mécaniques en général que les fibres de pâte de pin Kraft blanchies chimiquement. Par conséquent, les meilleures propriétés mécaniques du TMP peuvent être dues à la plus grande rigidité des fibres.

1.4. Les polymères

Un polymère est une structure composée par la répétition d'une unité moléculaire simple (monomère) pour construire une macromoléculaire de masse molaire très élevée. Par exemple, le polypropylène (Figure 1.2) est obtenu par la polymérisation du propylène (C₃H₆)_n en une structure complexe de formule générique $-(\text{CH}_2-\text{CH}[\text{CH}_3])_n-$.

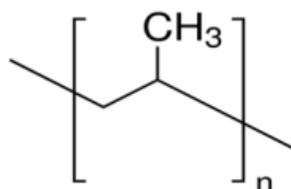


Figure 1.2 : Formule chimique du PP (Ovlaque, 2019)

Dans la mise en œuvre des composites, les polymères les plus couramment utilisés sont les thermoplastiques (Ramesh et al., 2022) en raison de leur facilité de mise en œuvre et de leur bonne recyclabilité. Les thermoplastiques synthétiques (conventionnels) sont généralement classés comme des matériaux issus du pétrole et non biodégradables (Figure 1.3).

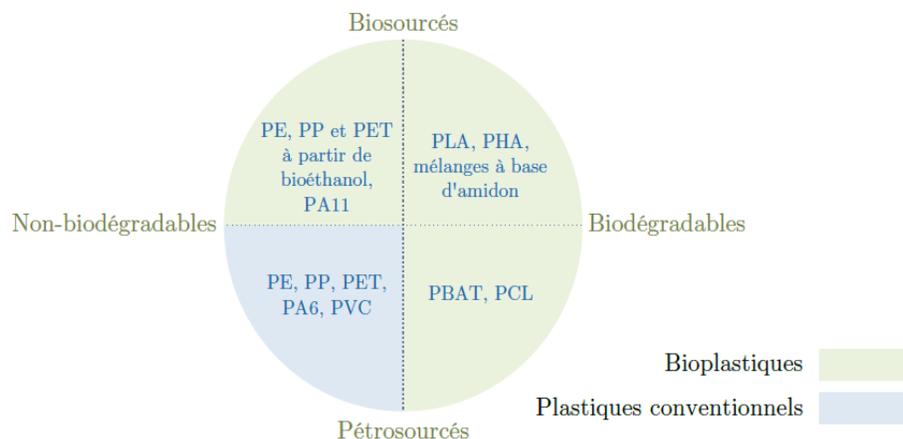


Figure 1.3 : Polymères classés par leur origine et leur dégradabilité (Regazzi, 2014)

La majorité des matériaux composites utilisent actuellement des matrices en polypropylène (PP), polyéthylène (PE), polystyrène (PS) et polyéthylène téréphtalate (PET) (Ratanawilai et Srivabut, 2022). Le chlorure de polyvinyle (PVC) est également utilisé, mais en quantités nettement moindres. Dans des recherches récemment publiées (Paunonen et al., 2020), certains plastiques biodégradables, tels que l'acide polylactique (PLA), peuvent être utilisés avec succès comme matériaux de matrice. Le Tableau 1.3 décrit quelques propriétés de quelques-uns des polymères thermoplastiques conventionnels les plus couramment utilisés.

Tableau 1.3 : Propriétés des polymères thermoplastiques conventionnels (Djerroud, 2017)

Polymère	Densité	σ_{traction} (MPa)	MOE (GPa)	A (%)	T_g (°C)	T_f (°C)
PP	0,91	20-40	1,1-1,6	200-1000	5	165
HDPE	0,95	30-35	1	700-1000	-100	134
PET	1,39	2,5	3,4	90	70	255-265
PVC	1,5	50	2,4	10-50	50	170-200
PMMA	1,19	65	3,3	4	-	100

PP : polypropylène à l'état semi-cristallin ; HDPE : polyéthylène à haute densité; PET : polyéthylène téréphtalique semi cristallin ; PVC : polychlorure de vinyle amorphe/PMMA : poly-méthacrylate de méthyle à l'état amorphe; σ_{traction} : Résistance à la traction ; MOE : Module d'élasticité en flexion ; A : Allongement à la rupture

Les polymères biodégradables tels que l'acide polylactique (PLA), de formule chimique $(C_3H_4O_2)_n$ (Figure 1.4), offrent une alternative moins polluante dans l'industrie des composites. Il s'agit d'un matériau biodégradable et compostable doté d'excellentes propriétés, notamment une résistance et un module élevés par rapport à d'autres polymères renouvelables. Le PLA constitue un matériau alternatif potentiellement viable pour de nombreuses industries (Awal et al., 2015). Il peut être produit à grande échelle à partir d'amidons et de sous-produits de l'industrie amidonnière, et c'est actuellement le principal polymère biodégradable fabriqué à une échelle commerciale (Arrieta et al., 2017). Néanmoins, le PLA présente une fragilité inhérente et une faible ténacité, limitant son utilisation dans plusieurs applications (Madhavan Nampoothiri et al., 2010). Son module de Young est relativement élevé (3,0-3,8 GPa), tandis que son allongement à la rupture est plutôt faible (3%) (Tableau 1.4). Cependant, ses propriétés mécaniques peuvent varier sensiblement en fonction du grade utilisé. Pour que le PLA passe d'un comportement rigide et fragile à un comportement souple et ductile, il peut être plastifié avec son propre monomère ou des composants simple (Madhavan Nampoothiri et al., 2010).

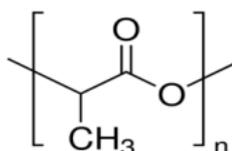


Figure 1.4 : Formule chimique du PLA (Ovlaque, 2019)

Le PLA peut être traité au moyen de techniques de traitement thermoplastiques conventionnelles, telles que l'extrusion, le moulage par injection, le thermoformage et bien d'autres (Arrieta et al., 2017). En effet, le PLA présente une température de transition vitreuse relativement élevée (T_g) et une basse température de fusion (T_f), qui sont d'environ 60 et 180 °C respectivement. L'enthalpie de fusion d'un PLA 100 % cristallin est égale à 93,1 J·g⁻¹ (Regazzi, 2013). La température de dégradation du PLA se situe entre 230 °C et 260 °C, constituant un avantage certain pour sa mise en œuvre en raison de la différence importante avec sa température de fusion.

Tableau 1.4 : Propriétés mécaniques du PLA comparé à d'autres polymères usuels
(Regazzi, 2013)

Propriétés	PLA	PBT	PPS
Densité	1,24-1,25	1,31	1,4-1,7
Contrainte maximale en traction (MPa)	30-60	40-60	30-90
Élongation a rupture en traction (%)	3-30	35-100	1-8
Module en traction (GPa)	3,0-3,8	2,0-3,0	3,5-4,2
Résilience Charpy non entaillée (kJ.m ⁻²)	25-50	40-80	20-35

PBT : Polybutylène téréphtalate ; PPS : Polyphénylene sulfide

Le choix de la matrice est un paramètre important car en application dans un composite, elle doit permettre de répartir uniformément la charge exercée sur le composite dans les fibres de renforcement, et sert comme une barrière contre les environnements nocifs. Par exemple, l'utilisation du polypropylène (PP) comme matrice en association avec les fibres de bois s'avère particulièrement efficace en raison de son insolubilité et hydrophobicité dans l'eau. Par la suite le polypropylène contribue à augmenter la durabilité du composite et réduit la nécessité d'entretien (Ramesh et al., 2022). Les composites PP ont été largement utilisés dans l'emballage, les pièces automobiles, la construction, le bâtiment et d'autres applications (Ratanawilai et Srivabut, 2022). Les travaux de Peltola et al. (2014) ont démontré une meilleure interaction entre le PLA et les fibres naturelles qu'entre le PP et les fibres en raison de la nature plus hydrophile du PLA que le PP par ses liaisons ester.

1.5. Durabilité des biocomposites

1.5.1. Généralités

La durabilité se réfère à la capacité d'un système à résister, ce qui est synonyme de longévité. Pour évaluer la durabilité, il est nécessaire de définir explicitement ou implicitement le critère de fin de vie, prévoyant la durée de vie d'un système (Starkova et al., 2022). En ce qui concerne les matériaux, la durabilité renvoie à la capacité d'un matériau donné à résister à une grande variété de processus physiques, de dégradation chimique et aux interactions avec l'environnement extérieur, notamment l'humidité, l'oxydation, les attaques bactériennes, les contraintes mécaniques, et l'usure.

Le comportement de durabilité et les performances des matériaux biosourcés développés sont souvent négligés lorsqu'il s'agit de caractériser et de tester les matériaux. Cependant, il convient de noter que les connaissances scientifiques actuelles concernant les performances de durabilité à long terme des biocomposites demeurent très limitées. La plupart des études se sont focalisées sur les performances et la caractérisation des biocomposites lors de leur fabrication (Li et al., 2023 ; Peltola et al., 2014). Par conséquent, et pour élargir davantage leurs applications, il est essentiel d'examiner attentivement et de comprendre le potentiel des biocomposites dans des applications avancées.

1.5.1.1. Les méthodes d'étude des performances de durabilité

Tous les matériaux sont susceptibles de vieillir lorsqu'ils sont exposés à différentes conditions, que ce soit environnementales (telles que l'humidité, la température et les UV) ou à des charges mécaniques (Starkova et al., 2022 ; Bazli et al., 2022). Pour garantir leur utilisation dans des pièces commercialisables, les matériaux composites doivent maintenir leurs propriétés mécaniques, leur stabilité dimensionnelle et leur température de déformation thermique à un niveau au-dessus d'un niveau critique fixé, après avoir été soumis à des tests de durabilité à long terme.

La durabilité des matériaux se réfère à leur capacité à résister à une variété de processus physiques et à des réactions de dégradation chimique provenant de l'environnement extérieur. Après une exposition prolongée à de tels environnements, les performances des composites peuvent être altérées en raison de la dégradation de la structure de la macromolécule due à l'absorption d'eau, de solutions polaires, et au processus d'oxydation. Le vieillissement accéléré peut être défini comme le processus visant à accélérer le mécanisme de vieillissement par rapport à une condition de vieillissement de base (Chang et al., 2020). Les propriétés mécaniques, la stabilité dimensionnelle et la température de déformation thermique des matériaux composites doivent répondre à un niveau d'exigence spécifique après avoir effectué des tests de durabilité à long terme afin de garantir leur utilisation comme dans des pièces automobiles critiques (Starkova et al., 2022).

Par conséquent, les études de vieillissement sont très importantes pour comprendre le comportement de vieillissement des matériaux en vue d'une utilisation appropriée. Ces tests comprennent diverses méthodes telles que des tests réalisés dans une chambre climatique,

l'exposition aux intempéries naturelles et à l'irradiation UV, la photo-oxydation, l'oxydation thermique, l'absorption d'eau, l'humidité, la dégradation microbienne ou chimique, voir une combinaison de ces méthodes. Les études de test de cyclage thermique (fatigue thermique) sont également un autre test de durabilité important réalisé en faisant varier les cycles de chauffage et de refroidissement dans une chambre de contrôle. La Figure 1.5 présente diverses techniques d'essais de durabilité couramment utilisées. Le Tableau 1.5 décrit des exemples de vieillissement pouvant être utilisés pour étudier la durabilité des matériaux.

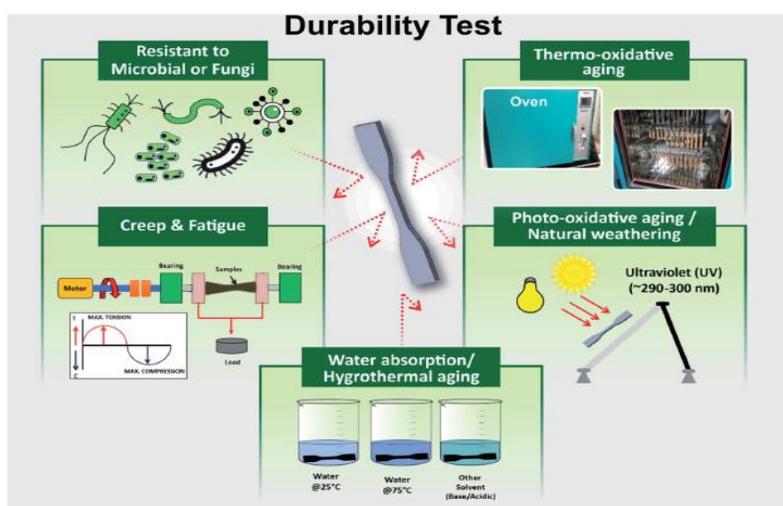


Figure 1.5 : Tests de durabilité sur les composites (Chang et al., 2020)

Tableau 1.5 : Exemples sur différentes procédures de vieillissement appliquées aux composites (Zombre,2019)

	Types de contrainte	Conditions expérimentales
Contraintes séparées	Hygrométrique	Eau (20 °C)
	Thermique	Air (50 °C)
	Chimique	Solution alcaline (20 °C)
Contraintes couplées	Hygrothermique	Eau (50 °C)
	Thermochimique	Solution alcaline (20 °C)
Cycles	Air-Eau	Air (50 °C) -Eau (50 °C)
	Gel-Dégel	(-20 °C) - (+20 °C)
	Gel-Eau	(-20 °C) - Eau (+20 °C)

1.5.1.2. Durabilité des biocomposites dans un environnement humide : Vieillissement hygroscopique

Les biocomposites sont généralement sujets à des problèmes liés à l'humidité en raison de leurs structures riches en cellulose et de groupes hydroxyles présents à la surface des fibres (Bachchan et al., 2022). Tout comme la diffusion de l'oxygène pendant le vieillissement thermo-oxydant, la diffusion des molécules d'eau dans les polymères après absorption d'eau provoque des modifications des caractéristiques chimiques et physiques du polymère, impactant les performances mécaniques. La plupart des biocomposites absorbent de l'humidité dans des environnements humides ou lorsqu'ils sont immergés dans l'eau, mais le taux de dégradation et le comportement d'absorption d'eau varient d'un matériau à l'autre (Almgren et al., 2009). L'absorption d'eau à haute température des composites renforcés de fibres naturelles peut entraîner d'importantes variations dans les propriétés physiques, mécaniques et thermiques (Chang et al., 2020), dont la valeur diffère lorsqu'elle est observée dans un environnement ambiant. La nature intrinsèque de ces matériaux leur donne généralement une sensibilité à l'humidité et à la température, considérées comme les principales causes de vieillissement à court terme (Le Duigou et al., 2009).

1.5.1.3. Adsorption d'eau et vieillissement hygroscopique

Le phénomène d'absorption et de diffusion de l'eau a été abondamment étudié dans diverses recherches (Brito et al., 2019 ; Bachchan et al., 2022). Cette section se concentrera principalement sur ce phénomène appliqué aux polymères, ainsi que à la modélisation du phénomène. Dans la deuxième partie, nous détaillons le mécanisme de diffusion dans les composites et examinons l'impact de l'humidité sur leurs propriétés à long terme.

1.5.1.4. Diffusion de l'eau dans les polymères

La diffusion est un processus moléculaire au cours duquel les molécules du solvant se déplacent à travers les chaînes de polymères, passant d'une région de concentration plus élevée à une région de concentration plus faible. C'est un processus dynamique dépendant de plusieurs paramètres, tels que la composition chimique du solvant, la température et l'état des contraintes internes de la structure (Regazzi., 2016).

Lorsqu'un échantillon est immergé dans l'eau, les petites molécules tendent à s'équilibrer à l'intérieur et à l'extérieur du polymère, entraînant des mécanismes de dissolution et de diffusion (Figure 1.6). La vitesse du transport de molécules d'eau à travers le polymère est caractérisée par le coefficient de diffusion D , exprimé en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ce mouvement des molécules d'eau peut être décrit par des lois de diffusion et de sorption.

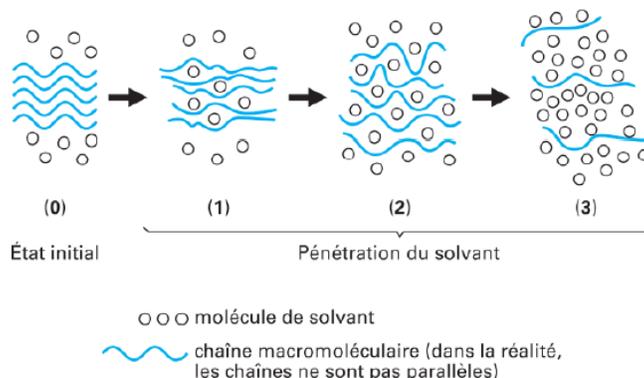


Figure 1.6 : Mécanisme théorique de pénétration d'un solvant dans un polymère thermoplastique (Fayolle et Verdu, 2005)

1.5.2. Modélisation de la diffusion pour les polymères

Plusieurs approches analytiques permettent de modéliser la diffusion de l'eau au sein du polymère. Le choix du mécanisme est souvent empirique, mais la nature et l'état du polymère et du solvant peuvent généralement être prédits par des modèles adaptés à chaque cas d'étude. La Figure 1.7 présente les différentes allures de suivi gravimétrique de l'absorption d'un solvant (Regazzi, 2016):

- **Absorption F :** correspondant à un comportement de Fick dont l'isotherme de sorption suit une loi de Henry (Fick, 1995).
- **Absorption PF :** correspondant à un comportement de pseudo-Fick.
- **Absorption DE :** correspondant à une diffusion en deux étapes pouvant être due à une réaction chimique réversible ou à la relaxation du polymère voir à un couplage fort de diffusion assisté par l'état mécanique.

- **Absorption EM** : correspondant à une diffusion avec endommagement mécanique du polymère (démixtion ou grande fissuration) comme c'était décrit par Leger (Leger et al., 2010).
- **Absorption EC** : correspondant à une diffusion avec endommagement chimique irréversible comme l'hydrolyse (Tcharkhtchi et al., 2000).

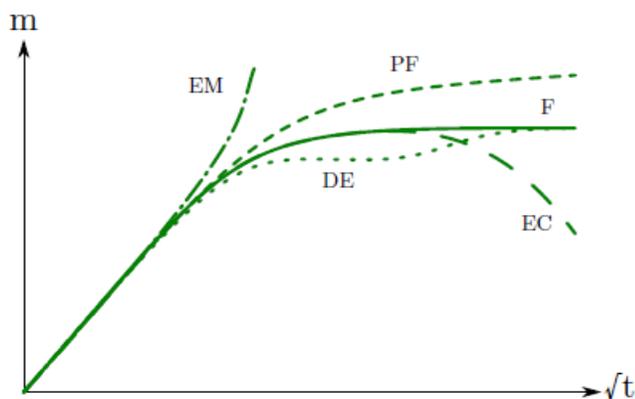


Figure 1.7 : Différentes courbes gravimétriques typiques d'absorption d'un solvant (Regazzi, 2016)

Généralement, deux modèles classiques de diffusion seront évoqués : modèle de Fick et modèle de Langmuir.

- Le modèle de Fick

Ce modèle est le plus couramment utilisé et le plus simple pour décrire la diffusion des molécules d'eau dans la matrice polymère. Ce modèle est uniquement applicable lorsque les interactions du polymère avec le solvant et la concentration à l'équilibre sont faibles. Ce modèle est adéquat, lorsque le taux d'absorption de la masse est faible et lorsque la température des essais est éloignée à la température de transition vitreuse du matériau. Ce modèle repose sur deux principales grandeurs : le coefficient de diffusion, quantifiant la vitesse de diffusion du solvant dans le polymère, et la solubilité, représentant la quantité maximale d'eau absorbée dans le cas d'une absorption sans endommagement. Ces deux paramètres peuvent être déterminés à partir des courbes d'absorption (quantité absorbée en fonction de la racine carrée du temps d'exposition). La diffusivité est obtenue à partir de la pente à l'origine de la courbe, tandis que la solubilité correspond à la valeur de l'asymptote

horizontale que la prise de masse atteint à l'infini (Weitsman, 2000). Le modèle de diffusion Fickiens du solvant au sein du polymère est régi par la deuxième loi de Fick suivante (Fayolle et Verdu, 2002) (Équation 1.1) :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.1)$$

Avec :

- c : Concentration locale en solvant ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- t : Temps (s)
- x : Abscisse dans l'épaisseur (m)
- D : Coefficient de diffusion (aussi nommé diffusivité) ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Le coefficient de diffusion dépend du couple matériau/solvant et de la température selon la loi d'Arrhenius donné par l'équation 1.2. Pour les polymère vitreux l'équation 1.2 est remplacé par l'équation 1.3.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (1.2)$$

$$\log D_0 \approx a + b \frac{E_D}{R} \quad (1.3)$$

La figure 1.8 illustre le modèle de diffusion 1D. En admettant les hypothèses suivantes :

- La diffusion s'opère dans un support homogène délimité par 2 plans parallèles d'axe x ,
- Les plans ont pour abscisses 0 et e suivant x ,
- La diffusion s'effectue suivant x ,
- A l'instant initial, la concentration c_0 du support est homogène,
- La concentration à l'interface c_1 est constante au cours de la diffusion.

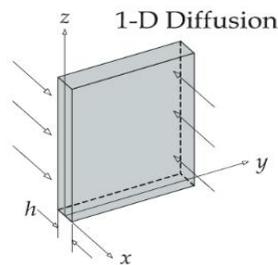


Figure 1.8 : Modèle de diffusion 1D

Alors la solution de l'équation différentielle précédente est déterminée par l'expression de la concentration $c(x, t)$ dans l'espace au cours du temps t ci-dessous (Crank, 1975) selon l'équation 1.4:

$$\frac{c(x,t)-c_0}{c_1-c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt(2n+1)^2}{e^2}\right) \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{e}\right) \quad (1.4)$$

Où D est le coefficient de diffusion et c_1 la concentration à l'équilibre. La quantité totale de substance diffusée dans l'échantillon est alors régie par l'équation 1.5:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt(2n+1)^2}{h^2}\right) \quad (1.5)$$

Où

- M_t est la masse totale de la substance diffusée dans la plaque à l'instant t
- M_{∞} est la masse totale de la substance diffusée dans la plaque à l'équilibre
- h est l'épaisseur de l'échantillon

Dans un domaine d'épaisseur constant h , la teneur en solvant est sensiblement proportionnelle à la racine carrée du temps d'absorption pour un gain de masse jusqu'à 60 % du gain de masse maximale. Le coefficient de diffusion sera écrit d'après l'équation 1.6 comme suit :

$$D = \frac{\pi}{4m_{\infty}} \left(\frac{M_t h}{\sqrt{t}}\right)^2 = \pi \left(\frac{k}{4M_{\infty}}\right)^2 \quad (1.6)$$

Avec :

- M_{∞} est le gain de masse maximale
- M_t est le gain de masse à l'instant t
- k est la pente de la partie linéaire de la courbe $m_t = (\sqrt{t}/h)$

Ce modèle de diffusion a généralement été utilisé pour modéliser l'absorption d'eau dans les polymères, y compris les composites, même à température ambiante (Bonniau et Bunsell, 1981). Ce type de diffusion suppose l'absence de tout vieillissement chimique, tel que l'hydrolyse, et physique, tel que la fissuration sous contrainte, car ces processus peuvent entraîner des changements de poids plus complexes (Bonniau et Bunsell, 1981 ; Zhou et Lucas, 1995).

- Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est un modèle analytique proposé par Carter et Kibler, basé sur la théorie de Langmuir, permettant de décrire les différentes interactions entre le solvant et le polymère, qu'elles soient faibles ou fortes (Carter et Kibler, 1978). Il existe deux types d'eau se diffusant dans le polymère. L'eau libre interagit peu avec le polymère alors que l'eau liée interagit fortement avec polymère dû à des liaisons covalentes dans le cas de réactions d'hydrolyse (Tcharkhtchi et al., 2000), ou de la présence de microporosités (Popineau et al., 2005). La diffusion de Langmuir peut être formulée à l'aide des deux équations différentielles (1.7 et 1.8) s'appliquant à un élément de volume (Carter et Kibler, 1978).

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t} \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \quad (1.8)$$

Avec :

- n : Nombre de molécules libres,
- N : Nombre de molécules liées,
- γ : Fraction de molécules libre à l'instant (t) piégées à l'instant ($t+dt$),
- β : Fraction de molécules piégées à l'instant (t) libérées à l'instant ($t+dt$).

Les trois paramètres D , γ et β peuvent être déterminés à partir des courbes de sorption. Le modèle de Langmuir repose sur une double exponentielle (Figure 1.9), décrivant chacune une cinétique d'absorption du premier ordre : une cinétique lente et une cinétique rapide (Célino et al., 2013). Dans les premiers instants, la cinétique ressemble à une diffusion de Fick, puis elle devient plus complexe en raison des interactions entre le solvant et le polymère.

1.5.1. Vieillessement des polymères

Les principaux agents de dégradation auxquels les polymères sont exposés sont la lumière, la température, l'oxygène et l'eau. Selon les mécanismes en jeu, les causes du vieillissement peuvent être classées en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique, qui ne sont ni mutuellement exclusifs ni indépendants.

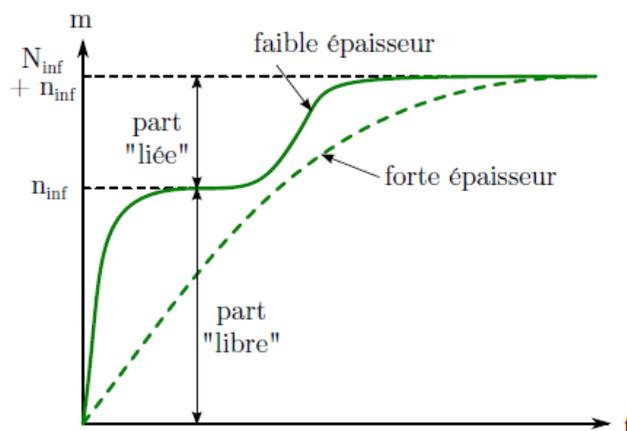


Figure 1.9 : Courbes d'absorption correspondant à une diffusion de Langmuir (Fayolle et Verdu, 2002)

1.5.1.1. Vieillissement physique

Le vieillissement physique d'un polymère n'affecte pas sa composition chimique, mais se manifeste par une variation dimensionnelle ou une réorganisation interne des chaînes polymères (Fayolle et Verdu, 2005). Il englobe des mécanismes tels que la déformation sous contrainte mécanique, la relaxation, l'absorption ou la diffusion de molécules. Les phénomènes survenant dans les polymères incluent une augmentation de la cristallinité, une relaxation des contraintes thermiques ou mécaniques, et un gonflement dû à l'absorption de petites molécules (eau, CO₂, N₂, hydrocarbures, etc...) par exemple. Plusieurs phénomènes contribuent au vieillissement physique, notamment la plastification par l'eau et le gonflement.

- La plastification par l'eau

Ce phénomène est généralement observé dans les polymères les plus hydrophiles. Les molécules de solvant, telles que l'eau, se fixent sur les sites hydrophiles des chaînes macromoléculaires, entraînent une augmentation de la mobilité moléculaire. Les molécules d'eau rompent les liaisons secondaires entre les groupes polaires portés par les chaînes (Figure 1.10), afin de former de nouvelles liaisons polymère - plastifiant (Verdu, 2000). La plastification se manifeste par un comportement plus ductile du matériau et une diminution de la température de transition vitreuse. Ce phénomène est généralement réversible, ce qui signifie que les propriétés initiales du matériau sont récupérées après l'élimination de la quantité d'eau absorbée par dessiccation. Cependant, cette réversibilité peut être altérée, en

particulier en cas de ruptures de chaînes survenant lors de gonflements différentiels (Weitsman, 2000).

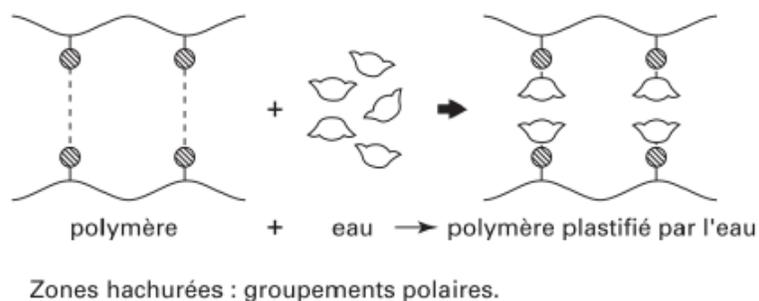


Figure 1.10 : Effet de plastification d'une macromolécule d'un polymère (Fayolle et Verdu, 2002)

- Le gonflement

L'absorption d'eau par le polymère entraîne une augmentation de la masse, directement liée à la variation de volume et, par conséquent, au gonflement. En effet, lors du mécanisme de diffusion, les molécules d'eau s'insèrent entre les chaînes du polymère, les écartant et augmentant ainsi la distance entre les molécules, ce qui provoque un gonflement à l'échelle macroscopique.

Les molécules d'eau se propagent le long de la structure du matériau et combler les espaces vides du réseau polymère en fonction de leur taille. C'est pourquoi le début de la diffusion de l'eau entraîne un gonflement limité, car le comportement de remplissage du volume libre correspond à une absorption d'eau sans changement de volume significatif (Figure 1.11). D'autres phénomènes, tels que la plastification et les liaisons hydrogènes, peuvent également augmenter la distance entre les chaînes polymères, contribuant ainsi à un gonflement supplémentaire.

Cependant, la variation globale du volume due à l'eau absorbée ne correspond pas à une loi additive des volumes. En général, le volume d'eau absorbé est supérieur au gonflement mesuré (Xiao et Shanahan, 1997). De plus, le taux de gonflement dépend généralement de l'efficacité du solvant et de la densité de réticulation du polymère. En raison du gonflement différentiel, des contraintes mécaniques peuvent apparaître. Ces contraintes internes sont

d'autant plus élevées que le gradient de concentration d'eau est important et que le matériau est rigide. Dans le cas où le matériau est à la fois très hydrophile et très rigide, ces contraintes peuvent localement dépasser un seuil au-delà duquel des dommages irréversibles se produisent, tels que la fissuration, le fluage, la décoloration, ainsi que d'autres altérations.

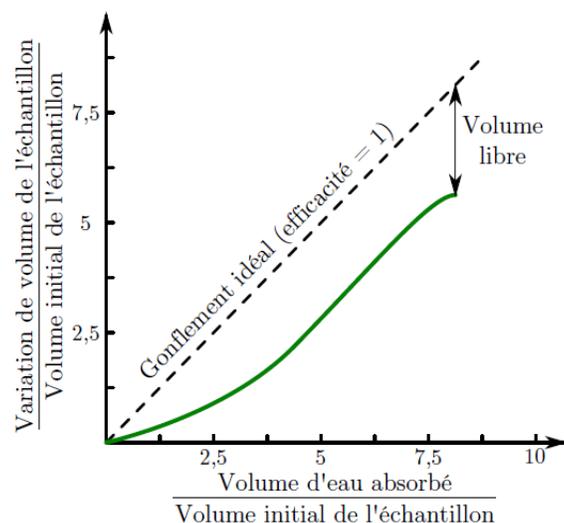
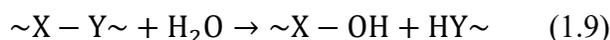


Figure 1.11 : Cinétique de gonflement avec seuil : l'eau remplit d'abord le volume libre puis la vitesse de gonflement s'approche de celle du volume absorbé (Ragazzi, 2013)

1.5.1.2. Vieillissement chimique

La diffusion de l'eau dans les polymères peut entraîner à la fois des phénomènes physiques et des interactions chimiques avec les chaînes de polymères. Le vieillissement chimique modifie la composition chimique du polymère. Le polymère peut réagir avec de petites molécules présentes dans son environnement, telles que l'eau (hydrolyse) ou le dioxygène (oxydation), ou subir des ruptures de chaînes et des recombinaisons en l'absence de ces petites molécules (photolyse, radiolyse, thermolyse, etc...). Ce type de vieillissement provoque des phénomènes systématiquement irréversibles, entraînant des dommages au matériau. L'hydrolyse est le principal mécanisme d'endommagement observé dans les polymères lorsqu'ils sont exposés à l'humidité ou immergés dans l'eau. Il s'agit d'une réaction de l'eau sur les chaînes de polymères, des réactions pouvant entraîner la rupture des chaînes (Xiao et Shanahan, 1997; Verdu, 2000). Ce phénomène induit le clivage de la chaîne en

présence d'eau, conduisant à la formation de deux chaînes brisées : un ion hydrogène lié à une extrémité et un ion hydroxyde à l'autre extrémité, comme schématisé dans l'équation 1.9.



Généralement, les groupes les plus susceptibles d'être hydrolysés en présence d'eau sont les esters, les amides et les époxydes (Fayolle et Verdu, 2005). Le processus d'hydrolyse est généralement lent à température ambiante, mais l'exposition à des températures élevées conduit presque toujours à une augmentation de la cinétique de réaction, et la non-réversibilité de la réaction d'hydrolyse est liée à la coupure des chaînes.

Dans le cas d'un polymère linéaire, la dégradation par coupure des chaînes peut être schématisée comme illustré dans la Figure 1.12.

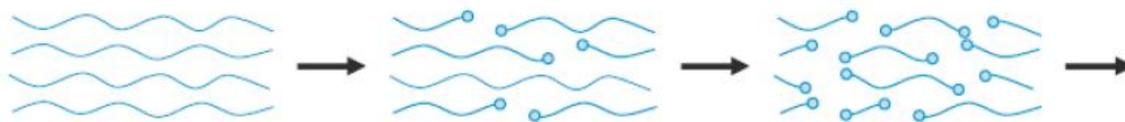


Figure 1.12 : Mécanisme de scission de chaînes dans polymère linéaire (Fayolle et Verdu, 2005)

1.5.2. Conséquences des contraintes mécaniques sur les polymères vieillis

En fonction des conditions de vieillissement et du niveau de contraintes appliquées, la rupture peut être ductile (Figure 1.13) ou cassante (Figure 1.14). En effet, si le niveau des contraintes est élevé et la déformation est suffisamment rapide, les cristallites vont se fragmenter avec la formation d'un réseau cristallin plus petit relié par les molécules, impliquant la rupture ductile de chaque fibre. Maintenant, si le polymère est soumis à la pénétration du solvant qui provoque la formation de craquelures puis de fissures et la plastification, la rupture fragile se produit pour un faible niveau de contrainte car les molécules-liaison se rompent brutalement.

Principalement, le phénomène de fissuration peut se produire sur les polymères thermoplastiques amorphes en raison de la facilité de pénétration du solvant dans leur structure (Wright, 1996).

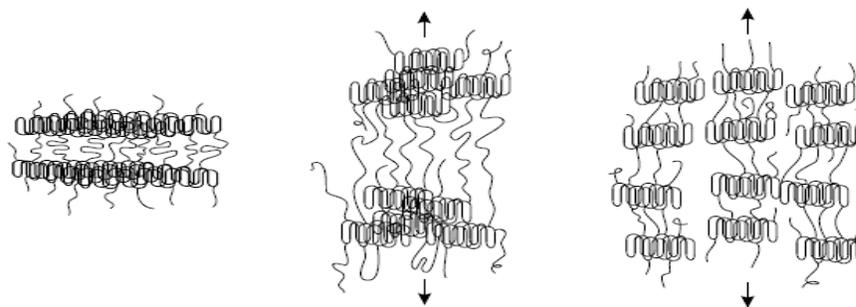


Figure 1.13 : Représentation morphologique d'une rupture ductile d'un polymère semi-cristallin (Lustiger et al., 1998)

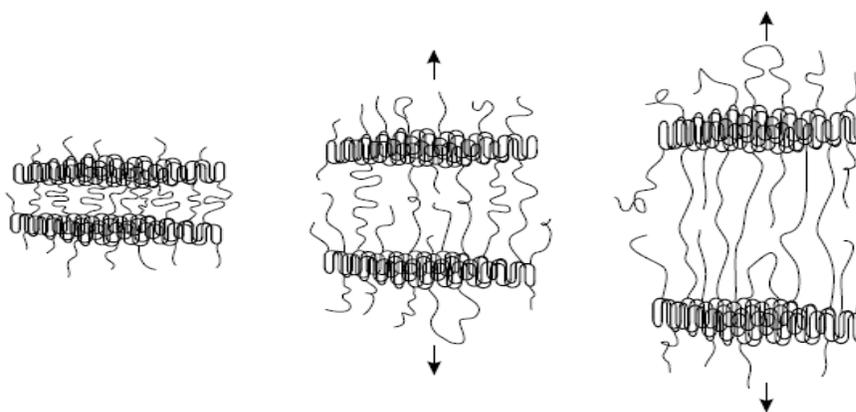


Figure 1.14 : Représentation morphologique d'une rupture fragile d'un polymère semi-cristallin (Lustiger et al., 1998)

1.5.3. Mécanisme de diffusion de l'eau dans les biocomposites

La diffusion de l'eau dans les composites est un phénomène plus complexe que dans les polymères en raison des mécanismes spécifiques introduits, dépendant de la nature de la matrice, des fibres, de l'interface fibre/matrice et des paramètres de mise en œuvre. Les fibres végétales, composées de cellulose, l'hémicellulose, la pectine et la lignine, contiennent des groupements polaires qui sont responsables de l'absorption des molécules d'eau (Berthold et Olsson, 1998 ; Célineo et al., 2014) .L'eau diffusant dans le matériau composite crée des liaisons hydrogènes avec les fibres. À cause du caractère hydrophile des fibres végétales, son utilisation comme renfort dans les biocomposites est considérée comme précaution, ce qui induit une perte de leur fonctionnalité (Azwa et al., 2013).

Deux facteurs influencent le comportement hydrophile des fibres lignocellulosiques : leur composition chimique et leur structure complexe. En effet, la présence de groupements hydroxyle et de groupes oxygène attirent les molécules d'eau grâce aux liaisons hydrogènes (Bismarck et al., 2002). Les hémicelluloses et la cellulose sont les principaux composants de la fibre de bois responsables de l'absorption d'eau en raison de leur caractère hydrophile, tandis que la lignine est le composant hydrophobe de la fibre, absorbant moins d'eau que les autres composants (Rejeb et al., 2021).

En général, l'eau absorbée par les biocomposites peut être classée en deux types : l'eau liée et l'eau libre (Figure 1.15). L'eau liée sont des molécules d'eau dispersées dans la matrice polymère et attachées aux groupes polaires du polymère, tandis que l'eau libre se déplace à travers le polymère via les microfissures et les vides du matériau (Azwa et al., 2013 ; Chang et al., 2020).

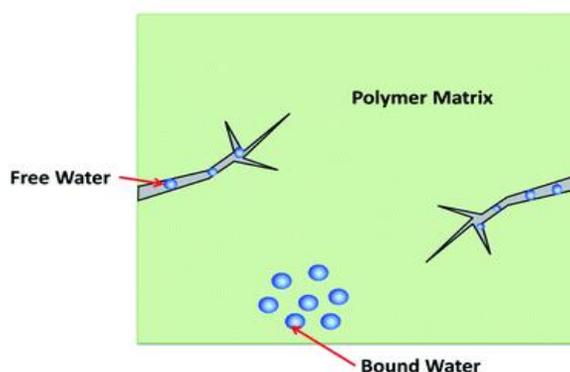


Figure 1.15 : Transport de l'eau de différente manière (Azwa et al., 2013)

Les mécanismes de diffusion de l'humidité dans les composites polymères (Figure 1.16), a été discuté dans plusieurs études (Espert et al., 2004; Bachchan et al., 2022) :

- La diffusion des molécules d'eau dans la matrice et dans les fibres au sein d'un composite.
- La diffusion capillaire au sein des interstices et des défauts à l'interface fibre/matrice.
- La diffusion dans les imperfections matérielles (porosités et fissures causées lors du processus de fabrication).

Les fibres gonflent après une certaine période d'immersion dans l'eau, ce qui entraîne des microfissures de la matrice et entraîne une forte diffusion de l'eau dans les composites. L'action capillaire commence après que les molécules d'eau traversent l'interface fibre-matrice et conduit à une diffusivité élevée.

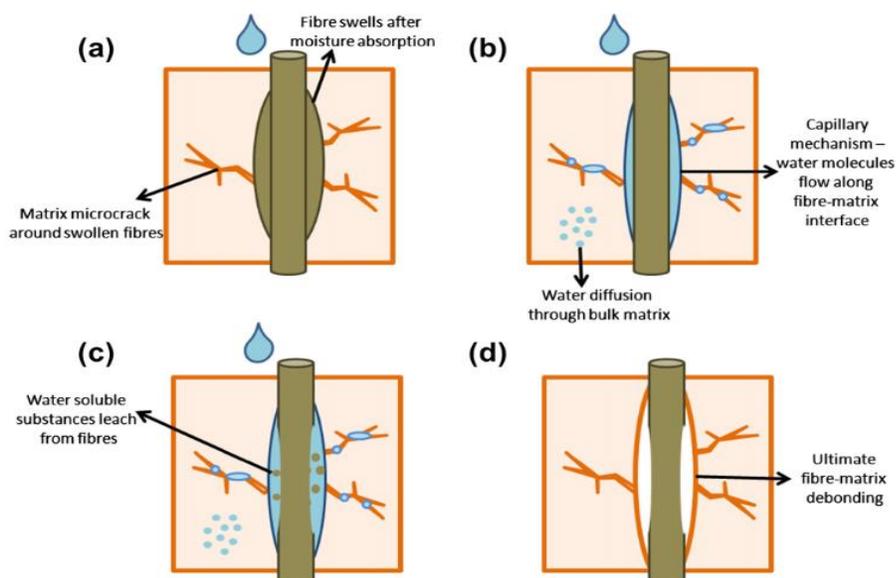


Figure 1.16 : Effets de l'eau dans l'interface fibre/matrice (Azwa et al., 2013) ; **(a)** Gonflement au niveau des fibres engendrant des contraintes à l'interface d'où l'apparition des fissurations au sein de la matrice ; **(b)** Par capillarité, l'eau s'infiltré dans les fissures et à l'interface ; **(c)** Des substances hydrosolubles sont lessivées des fibres ; **(d)** Après désorption, le retrait des fibres provoque une décohésion interfaciale

1.5.4. Modélisation de la diffusion pour les biocomposites

Dans différentes études (Gouanvé et al., 2007; Bessadok et al., 2009), la modélisation du comportement de diffusion des biocomposites décrit par le modèle de Fick. Selon le modèle typique d'absorption d'humidité de Fick, la plupart du comportement d'absorption d'eau des échantillons composites se comporte de manière linéaire au début de l'essai et atteint la saturation. L'absorption d'eau devrait être plus élevée dans les biocomposites fortement chargés en comparé aux biocomposites faiblement chargés. Espert et al. (2004) ont rapporté que l'absorption d'eau par les composites fibres naturelles avec PP suivait la cinétique d'un processus de diffusion fickien. La teneur en fibres, le type de matrice et la température sont les principaux facteurs de contrôle des paramètres cinétiques.

Le taux d'absorption et la vitesse de diffusion dépendent généralement des conditions de vieillissement (temps, température, etc...) et des paramètres du matériau composite (nature des constituants, taux de fibres, défauts, etc...). Par conséquent, chaque formulation correspond à une valeur de diffusion spécifique D (Tableau 1.6).

Tableau 1.6 : Paramètres de diffusion des différents mélanges de composites

Immersion totale dans l'eau à température ambiante							
Polymère	Fibre	Taux de fibre (%)	Processus de fabrication	Temps d'immersion	M_{∞} (%)	D (m^2/s)	Référence
PP	Bois (pin)	46	Extrusion	30 semaines	16,5	$0,91 \cdot 10^{-12}$	Tamrakar et al., 2011
PLA	Sisal	30	Compression	4 semaines	12,5	10^{-14}	Moliner et al., 2020
PLA	Bois	30	Injection	9 semaines	10,68	$4,79 \cdot 10^{-13}$	Kamau-Devers et al., 2019
PP	TMP	30	Injection		2,57	-	
PP	Kraft	30	Injection		1,37	-	
PLA	TMP	30	Injection	2 semaines	3,69	-	Peltola et al., 2014
PLA	Kraft	30	Injection		3,1	-	

M_{∞} : Absorption maximale (saturation) ; D : Diffusion de l'eau

1.5.4.1. L'effet de vieillissement hygroscopique sur les propriétés des biocomposites

Le principal inconvénient des composites à base de fibres naturelles réside dans la détérioration de différentes propriétés à court terme lorsqu'ils sont exposés à un environnement humide, limitant leur utilisation en extérieur. Dans cette section, nous nous intéressons à décrire l'influence de l'humidité ou de l'immersion dans l'eau sur les propriétés des biocomposites.

1.5.4.2. Conséquences de vieillissement hygroscopique sur les propriétés physico-chimiques

Après la diffusion des molécules d'eau à travers les interstices microscopiques (micropores) entre les chaînes polymères de la fibre et du composite, un phénomène de gonflement et de plastification se produit. Par conséquent, l'épaisseur et donc le volume des matières augmentent avec le temps jusqu'à se stabiliser, avec un gain maximal d'absorption. Bledzki et Faruk (2004) ont observé que l'absorption d'eau augmente dans les composites à base de fibres de bois et de polypropylène avec l'augmentation de la teneur en fibres. Cela s'explique par l'augmentation de la teneur en cellulose, car la composition chimique, caractérisée par une forte teneur en polysaccharides, est très hydrophile. En ce qui concerne les changements de la chimie de surface, les matériaux altérés peuvent être surveillés à l'aide de méthodes analytiques telles que la spectroscopie (Butylina et al., 2012). Moliner et al. (2020) ont démontré qu'avec l'ajout de fibres de sisal dans une matrice en PLA, cela induit une augmentation de l'absorption d'eau, se traduisant par une augmentation notable des bandes spectroscopiques caractéristiques de l'eau à savoir les modes d'étirement -OH dans la plage de 3500 à 3000 cm^{-1} , les modes de déformation de H_2O à 1650 cm^{-1} . De plus un mode d'étalonnage se manifestant par une absorption accrue en dessous de 1000 cm^{-1} est observé. Dans une autre étude de Butylina et al. (2012), une forte diminution de l'intensité des bandes de lignine à 1510 et 1268 cm^{-1} a été observée après une exposition d'un an en extérieur des composite PP - fibres de bois.

L'altération, à la fois naturelle et accélérée, des composites bois-polymère modifie leurs couleurs et leurs apparences (Butylina et al., 2012 ; Kamau-Devers et al., 2019 ; Ratanawilai et Srivabut, 2022). Les études montrent que les échantillons présentent une augmentation de la luminosité et un changement total de couleur, indiquant une décoloration ou un éclaircissement. Ratanawilai et Srivabut (2022) ont trouvé une augmentation significative de la luminosité pour des composites en PP avec des fibres de bois après 1 semaine d'immersion. Cette augmentation peut être en partie attribuée à la scission des chaînes polymères avec l'oxydation de la lignine.

1.5.4.3. Conséquences de vieillissement hygroscopique sur les propriétés morphologiques et mécaniques

La matrice, les fibres et l'interface fibre-matrice peuvent subir des dommages dus à l'eau ou à une humidité élevée. La rupture des fibres peut survenir par l'initiation de microfissures à la surface des fibres. La pénétration de l'eau provoque un gonflement des échantillons et une propagation de microfissures, altérant la microstructure des composites. De plus, l'apparition de dommages chimiques et physiques tels que l'hydrolyse et la plastification est possible. Les chaînes polymères peuvent être rompues par hydrolyse, réduisant ainsi la force de liaison entre les molécules (Bazli et al., 2022). L'interface entre la fibre et la matrice joue un rôle essentiel dans l'effet d'absorption d'eau. Cette interface est chimiquement hétérogène et sert de canal favorable à l'entrée de l'eau. Cet effet indésirable est plus prononcé lorsque les interfaces sont de mauvaise qualité. L'eau absorbée entraîne la propagation de microfissures et de gonflements interfaciaux différentiels, pouvant conduire à des décollements fibre - matrice (Khoaele et al., 2023 ; Azwa et al., 2003 ; Wang et al., 2020). Par conséquent, cette dégradation peut entraîner un transfert de charge insuffisant entre les fibres et la matrice, diminuant les propriétés mécaniques du composite (Wang et al., 2020), et induisant des dommages irréversibles à l'interface fibre/matrice (Le Duigou et al., 2009). La Figure 1.17 illustre les principaux phénomènes liés à l'absorption d'eau dans les composites.

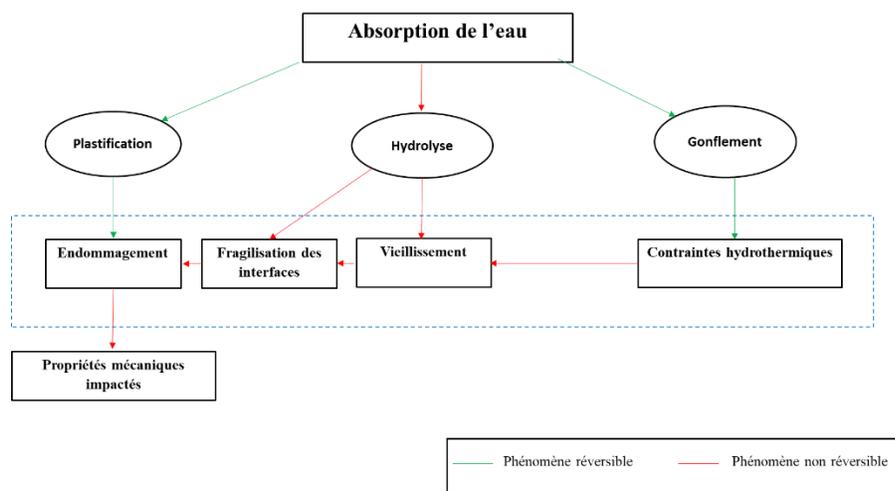


Figure 1.17 : Schéma représentant l'influence de l'absorption de l'eau sur les propriétés mécaniques des composites (Boissin, 2019)

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, des chercheurs ont révélé que les résistances de traction et de flexion des biocomposites diminuent considérablement après le vieillissement dans l'eau (Chang et al., 2020). Ratanawilai et Srivabut (2022) ont constaté une diminution des propriétés mécaniques pouvant atteindre 40 % au fil du temps d'immersion, avec une absorption rapide de l'eau au cours de la première semaine, suivie d'une absorption plus lente jusqu'au point de saturation. Cela s'explique par l'augmentation des groupes -OH libres dans les composites et par une absorption à long terme, ce qui entraîne une diminution de la résistance mécanique. Dans d'autres travaux, Espert et al. (2004) ont expliqué que les molécules d'eau diffusées agissent comme des plastifiants dans les composites, ce qui se traduit par une augmentation de l'allongement à la rupture des échantillons.

1.5.5. Modélisation du comportement mécanique à long terme

La plupart des études dans la littérature révèlent que les propriétés mécaniques statiques se dégradent en raison du vieillissement hygroscopique, et cette dégradation varie généralement en fonction du temps d'immersion ou de l'humidité dans les composites. Cela permet d'étudier le comportement à long terme des différentes propriétés mécaniques, en plus de quantifier la dégradation des propriétés mécaniques du matériau composite due au vieillissement hygroscopique. Des modèles mathématiques (Li et al., 2017; Attukur Nandagopal et al., 2020) décrivant cette dégradation en fonction du temps d'immersion ou de l'humidité absorbée sont également rapportés. Ces propriétés mécaniques des composites ont été étudiées en ajustant les valeurs expérimentales aux modèles mathématiques (Attukur Nandagopal et al., 2020).

Il est important de noter que jusqu'à présent, il n'existe pas de modèles empiriques dans la littérature permettant de prédire à long terme les propriétés mécaniques des biocomposites en fonction des compositions utilisées. Cela s'avère difficile car la variation entre les échantillons de matériau peut être significative, même lorsque ces derniers ont subi le temps d'immersion (Attukur Nandagopal et al., 2020). Des facteurs tels que le type et la teneur des fibres, le choix de la matrice, la méthode d'élaboration et les défauts de fabrication doivent être pris en compte pour étudier les composites résultant et leur durabilité sous immersion

dans l'eau. Le Tableau 1.7, présente les différents modèles mathématiques utilisés dans le cadre du vieillissement de composites.

Tableau 1.7 : Modèles mathématiques pour la dégradation des propriétés mécaniques des composites

Modèle	Référence
$\sigma(t) = (\sigma_0 - \sigma_\infty) \cdot \exp(-t/b) + \sigma_\infty$	Phani et Bose, 1986
$P = a \cdot M_t + b$	Arhant et al., 2016
$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = a - b \cdot \log(t)$	Phillips, 1983
$P = a \cdot (1 - \exp(-b \cdot \exp(-c \cdot M_t))) + d$	Pritchard et Speake, 1987
$\frac{P}{P_0} = \frac{P_\infty}{P_0} + \left(1 - \frac{P_\infty}{P_0}\right) \cdot \exp\left(-\frac{P_\infty}{P_0} \cdot M_t\right)$	Papanicolaou et al., 2006
$\sigma(t) = a \cdot t + b$	Assarar et al., 2011; Li et al., 2016; Zombré, 2019

a, b, c et d : constantes; $\sigma(t)$: Contrainte en fonction de temps; σ_0 : Contrainte d'un échantillon sec ; σ_∞ : Contrainte d'un échantillon à l'équilibre ; P : Propriété mécanique ; M_t : Absorption en fonction de temps

Les fonctions mathématiques qui relient dégradation, accélération et temps sont souvent d'application limitée. En effet, les mécanismes de dégradation sont sensibles à de très petites variations des paramètres de contrôle, et l'effet synergique des facteurs de dégradation n'est pas encore connu avec précision et certitude (Zombré, 2019). Par la suite, l'utilisation des modèles semi-empiriques ou empiriques constituera une alternative pour la prédiction.

1.6. Conclusion

D'après cette revue de littérature, nous avons mis en évidence l'intérêt de l'utilisation des composites bois-polymère, mais aussi leur sensibilité aux environnements humides. Ces observations justifient l'intérêt de notre projet, qui nous amène à étudier la durabilité de biocomposites à long terme. Le prochain chapitre décrit les matériaux utilisés dans cette étude ainsi que les différentes méthodologies employées.

CHAPITRE 2 : APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE

2.1. Problématique de l'étude

L'industrie des matériaux avancés tels que les biocomposites doit fournir des produits de construction et de spécialité à haute performance, combinant à la fois la durabilité des ressources et de l'environnement et des performances avancées à long terme. L'utilisation quotidienne de ce type de matériaux, notamment dans des produits industriels, met en évidence l'influence des facteurs environnementaux tels que la température, l'humidité et les rayons UV sur l'évolution de leurs propriétés physiques et mécaniques. L'humidité est l'une des principales causes du vieillissement à court terme et exerce une influence significative sur la durée de vie de ces matériaux. Par conséquent, l'utilisation commerciale des biocomposites requiert une maîtrise de l'évolution de leurs propriétés dans des conditions réelles. Cependant, peu de recherches ont été réalisées concernant le comportement des biocomposites au cours de leur vieillissement en présence d'humidité. C'est à cette problématique d'éco-durabilité que ce travail s'efforce en partie de répondre.

2.2. Objectifs de recherches

L'objectif général de ce projet est d'étudier la durabilité des biocomposites dans des conditions fortement humides. Les objectifs spécifiques sont les suivants :

- Étudier le comportement hygromécanique et le vieillissement hygroscopique des biocomposites.
- Modéliser le comportement hygromécanique et le vieillissement hygroscopique des biocomposites.

2.3. Hypothèses de la recherche

Cette étude se base sur les hypothèses suivantes :

- **H1.** Les propriétés mécaniques des biocomposites après vieillissement dépendent de leur composition et de la durée du vieillissement.

- **H2.** Le modèle de Fick prédit avec précision l'absorption d'eau des biocomposites.

2.4. Méthodologie de l'étude

Deux polymères différents, à savoir le polypropylène (PP) et l'acide polylactique (PLA), ont été renforcés par deux types de fibres provenant de l'industrie papetière : la pâte à papier (Kraft) et la pâte thermomécanique TMP. Les polymères ont été renforcés avec trois teneurs en fibres différentes (20 %, 30 % et 40 %). Les différentes compositions ont été élaborées à l'aide d'une technique de plasturgie classique : le couple extrusion/injection. Par la suite, ces échantillons ont été soumis à des conditions de vieillissement hydrique afin d'étudier l'évolution de leurs propriétés à long terme.

Le vieillissement hydrique est réalisé par immersion dans un bain d'eau à température ambiante. Cette méthode permet de simplifier l'étude et d'accélérer les effets du vieillissement. Les échantillons ont été immergés, puis retirés du bain à intervalles réguliers afin de caractériser leur évolution au fil du temps.

Pour caractériser les échantillons, une gamme variée d'analyses et d'essais a été mise en place, couvrant les aspects physiques, thermiques, mécaniques et chimiques. Dans cette étude, les propriétés des matériaux après une première phase de dessiccation, effectuée avant le vieillissement, serviront de référence. La modification finale des propriétés, résultant du vieillissement, sont évaluées en comparant les valeurs après immersion avec les valeurs de référence. Cette modélisation permettra de prédire le comportement des matériaux dans des conditions humides, se rapprochant ainsi des conditions de service dans des domaines d'application spécifiques (applications extérieures). La Figure 2.1 présente de manière schématique la méthodologie d'élaboration et d'évaluation des propriétés caractérisées tout au long du processus de vieillissement hydrique.

2.1. Matériels et méthodes

2.1.1. Matières premières

Le but de ce projet est d'étudier l'effet du vieillissement hydrique sur différentes compositions des composites bois-polymère. Pour l'élaboration des biocomposites, deux types de polymère ont été utilisés : le polypropylène (PP) et l'acide polylactique (PLA).

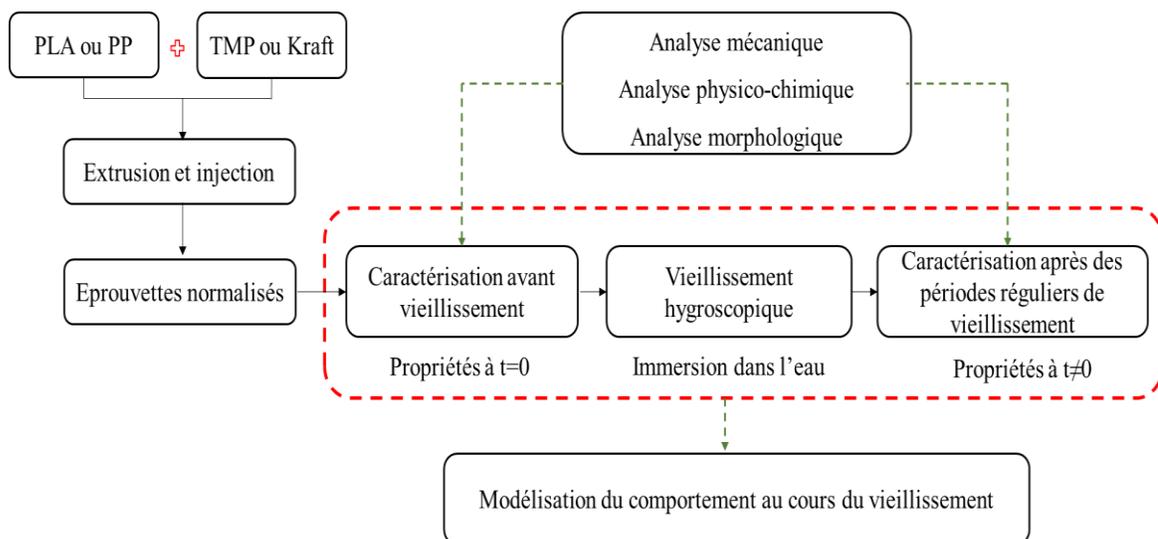


Figure 2.1 : Méthodologie expérimentale

Le PP utilisé est sous forme de granules, fourni par NOVA Chemicals (NOVA Chemicals, Calgary, Canada). Son indice de fluidité est de $20 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$, et sa masse volumique est de $0,903 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$. Son module d'élasticité en flexion est de 2 GPa, et sa résistance à la rupture en traction est de 34 MPa.

Le PLA (PLI 005) est une résine thermoplastique 100 % biosourcée, conforme à la norme NF EN 16785-1. Il est issu de ressources végétales annuellement renouvelables, certifiées d'origine non génétiquement modifiée et produit par NaturePlast (NaturePlast, Mondeville, France). Son indice de fluidité est de $70 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$, avec une densité de $1,24 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$.

Deux types de fibres issues de deux procédés de mise en pâte ont été utilisés, (Figure 2.2):

- Les fibres kraft blanchies, provenant de J. Rettenmaier (Fosston, États-Unis) (sous le nom commercial Arbocel BWW 40), sont fournies sous forme de poudre. Leur masse volumique est compris $0,110$ à $0,145 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$, et la longueur des fibres moyenne est de l'ordre de $200 \mu\text{m}$.
- Les fibres TMP, obtenues par le procédé thermomécanique et fournies par Uniboard (Mont-Laurier, QC, Canada), sont défibrées et traitées pour une utilisation en panneaux MDF (panneau de fibres à densité moyenne). L'origine de ces fibres est un mélange de 60 % de résineux et 40 % de feuillus.

Les propriétés morphologiques des deux types de fibres sont résumées dans le Tableau 2.1.



Figure 2.2 : Les différentes fibres utilisées (à gauche fibres issues du procédé kraft; à droite fibres issues d'un procédé thermomécanique)

Tableau 2.1 : Propriétés morphologiques des fibres

Propriétés	TMP	Kraft
Longueur (mm)	1,83	0,25
Diamètre (μm)	32,83	18,49
Rapport d'aspect des fibres L/D	55,74	13,52

Des agents de couplage ont servi pour assurer la compatibilité entre les fibres et la matrice:

- Le polypropylène greffé à l'anhydride maléique (MAPP) est choisi pour compatibiliser le PP. Il est fourni sous forme de granules par Sigma–Aldrich (St. Louis, Missouri, États-Unis). Sa densité relative est de $0,934 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, et il présente une température de fusion de $156 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Le PLA greffé à l'anhydride maléique (PLA-g-MA), élaboré à l'échelle du laboratoire des biomatériaux à La Sarre est choisi pour compatibiliser le PLA. Deux produits chimiques ont été utilisés et achetés chez Sigma–Aldrich (St. Louis, Missouri, États-Unis). Le premier est l'anhydride maléique (MA), présentant un poids moléculaire de $98,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une densité de $1,48 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$. Le deuxième est le peroxyde de dicumyle (DCP), initiateur de la réaction de greffage. Le DCP a un poids moléculaire de $270,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une densité de $1,56 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$.

2.1.2. Méthodes d'obtention des échantillons

2.1.2.1. Préparation du PLA maléaté (PLA-g-MAH)

L'acide polylactique (PLA) a été séché dans une étuve sous vide à 60 °C pendant 24 heures afin d'éliminer toute humidité résiduelle avant son utilisation. Le processus de greffage du PLA avec l'anhydride maléique a été réalisé à l'aide un mélangeur interne Haake Rheomix 3000 avec des rotors à rouleaux, couplé à un Haake Polylab OS system (Thermo Scientific, Massachusetts, États-Unis). Le système (Figure 2.3) a été maintenu à une température de 190 °C et une vitesse de rotation de 60 tr·min⁻¹. Cette méthode a été suivie en s'inspirant d'une démarche similaire décrite dans la littérature par Ghasemi et al. (2018). Initialement, le PLA a été fondu pendant 2 minutes, suivi de l'ajout de 0,2 % de peroxyde. Après 3 minutes de mélange, 3 % d'anhydride maléique a été incorporée. Après 5 minutes supplémentaires, le PLA-g-MAH ainsi obtenu a été extrait et transformé en granulés, puis séché sous vide à 130°C pendant 24 heures afin d'éliminer l'excès d'anhydride maléique non réagi. La Figure 2.4 résume le processus de greffage.



Figure 2.3 : *Mélangeur Haake Rheomix (Thermo Scientific, Massachusetts, États-Unis) lié à un système de ventilation*

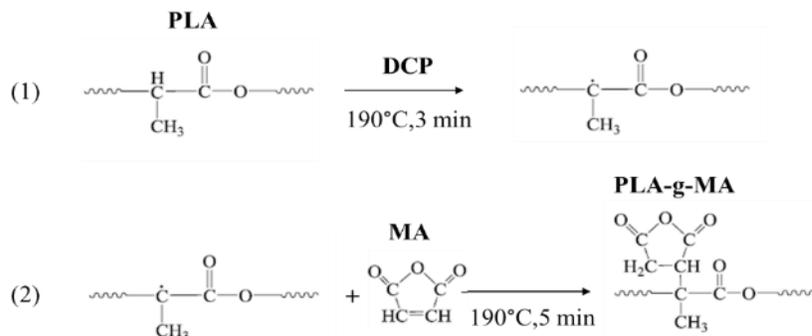


Figure 2.4 : Principe de greffage de l'acide polylactique (PLA) à l'anhydride maléique (MAH) (Zhang et al., 2017)

2.1.2.2. Élaboration des biocomposites

Les biocomposites ont été élaborés en suivant un plan factoriel, dans lequel les variables sont les polymères (PLA, PP), le type de fibres (Kraft, TMP) et le pourcentage de fibres (20 %, 30 % et 40 %), donnant ainsi lieu à un total de 12 formulations distinctes résumées au Tableau 2.2.

(a) Broyage et tamisage des fibres

Les fibres TMP ont subi un processus de broyage puis de tamisage pour les réduire en taille. Initialement, le broyage des fibres a été réalisé avec une grille de 2 mm en utilisant un broyeur à couteaux rotatifs de la société Retsch (Newtown, États-Unis). Ensuite, les fibres broyées ont été tamisées à travers des tamis allant de 710 μm à 107 μm , via un tamiseur RO-TAP (W.S. Tyler, Mentor, États-Unis) (Figure 2.5). Les fibres obtenues ont une longueur moyenne passant de 1,83 mm à 410 μm , avec un diamètre de 26,91 μm et un rapport L/D égal à 15,23.

(a) Extrusion et mise en granules

Les mélanges ont été extrudés pour former des granulés de bois-polymère à l'aide d'une extrudeuse à double vis (Thermo Scientific HAAKE PolyLab OS Rheodrive 7 avec module d'extrusion Rheomex OS, Thermo Electron GmbH, Karlsruhe, Allemagne) (Figure 2.6). L'extrudât sortant a été plongé dans un bain d'eau froide avant d'être acheminé vers un broyeur à couteaux rotatifs. Le PLA a été préalablement séché à 70 °C pendant 4 heures dans une étuve avant d'être soumis à l'extrusion. Enfin, les granulés obtenus après l'extrusion ont été séchés à 80 °C pendant 24 heures dans une étuve.

Tableau 2.2 : Différentes compositions élaborées

Nomenclature	Fibres		Matrice		Agent de couplage	
	Kraft (%)	TMP (%)	PP (%)	PLA (%)	MAPP (%)	PLA-g-MAH (%)
PP			100			
PLA			100			
PP-K20	20	-	77	-	3	-
PP-K30	30	-	67	-	3	-
PP-K40	40	-	57	-	3	-
PLA-K20	20	-	-	77	-	3
PLA-K30	30	-	-	67	-	3
PLA-K40	40	-	-	57	-	3
PP-T20	-	20	77	-	3	-
PP-T30	-	30	67	-	3	-
PP-T40	-	40	57	-	3	-
PLA-T20	-	20	-	77	-	3
PLA-T30	-	30	-	67	-	3
PLA-T40	-	40	-	57	-	3

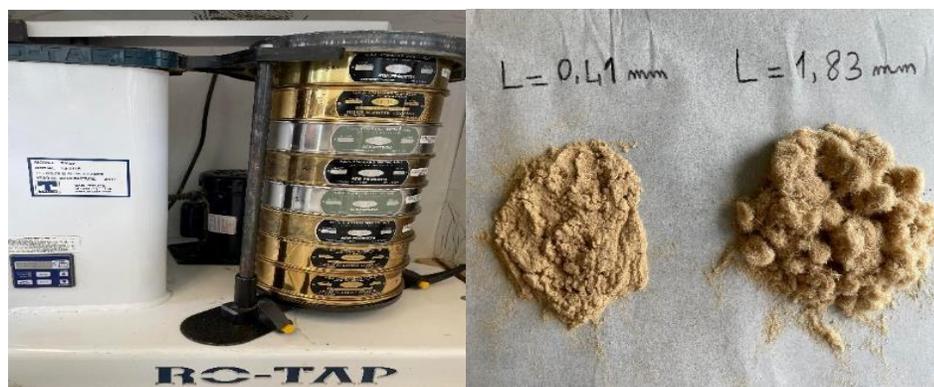


Figure 2.5 : Tamisage des fibres à l'aide d'un tamiseur RO-TAP (W.S. Tyler, Mentor, États-Unis)



Figure 2.6 : *Extrudeuse à double vis (Thermo Scientific™ HAAKE Rheomex PTW OS, Karlsruhe, Allemagne) et Broyeur à couteaux rotatifs*

(b) Mise en forme des composites par injection

La dernière étape consistait à fabriquer des échantillons de test standard à l'aide d'une machine de moulage par injection MA600II/130 (Haitian, Ningbo, Chine) (Figure 2.7). Les paramètres ont été ajustés en fonction du type de polymère et composition utilisé. Pour les formulations en PP, le profil de température a été établi à 160-170-180-180 °C. Pour les formulations en PLA, le profil a été de 165-180-190-200 °C.



Figure 2.7 : *Machine de moulage par injection (Haitian MA600II/130, Ningbo, Chine)*

Les éprouvettes destinées au protocole de vieillissement et à la caractérisation physique et mécanique (Figure 2.8) ont été réalisées selon les normes ASTM (Tableau 2.3).

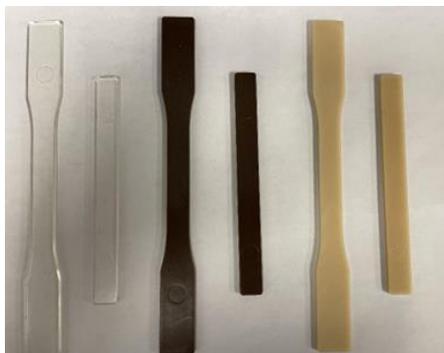


Figure 2.8 : Les différents échantillons élaborés par injection

Tableau 2.3 : Dimensions des éprouvettes d'essai pour les tests mécaniques selon les normes ASTM correspondantes

	Essai de traction	Essai de flexion
Norme	ASTM D 638	ASTM D 790
Dimension des éprouvettes	165 x 19 x 3,2 mm	127 x 12,7 x 3,2 mm

2.1.2.3. Protocole de vieillissement hydrique

Pour la réalisation des tests de vieillissement, les échantillons ont été placés dans un bain rempli d'eau distillée à une température ambiante de 22 °C (Figure 2.9). Un certain nombre d'échantillons ont été retirés du bain à des intervalles réguliers (une semaine, un mois, deux mois, trois mois et quatre mois). Par la suite, les échantillons sont légèrement essuyés à l'aide d'un papier absorbant pour éliminer l'eau en surface. Ensuite, ils sont pesés et soumis à différentes analyses afin d'étudier l'effet de l'absorption d'eau sur leurs propriétés. Ces essais d'immersion ont été réalisés conformément à la norme ASTM D570-98.

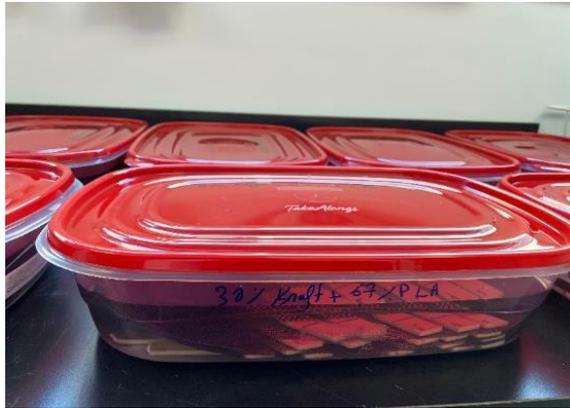


Figure 2.9 : Bain d'immersion dans l'eau

2.1.3. Techniques de caractérisation

2.1.3.1. Caractérisations des fibres

Un analyseur de la qualité de fibres (AQF) de type Kajaani FS3001M de la compagnie (Metso, Helsinki, Finlande) (Figure 2.10), a été utilisé pour caractériser les fibres. Conformément à la norme TAPPI 271, une dilution des fibres dans l'eau à une concentration d'environ 3 % a été préparée. Cet analyseur permet de mesurer divers paramètres morphologiques tels que la longueur et le diamètre moyens des fibres, permettant de calculer le facteur de forme L/D pour évaluer et comparer les fibres. La longueur moyenne arithmétique L_n est déterminée selon l'équation 2.1:

$$L_n = \frac{\sum_{k=1}^N n_k l_k}{\sum_{k=1}^N n_k} \quad (2.1)$$

Avec :

- L_n : longueur moyenne en nombre (mm),
- n_k : nombre de fibre dans la classe k,
- l_k : longueur moyenne de la classe k (mm).



Figure 2.10 : *Analyseur de la qualité de la fibre (AQF) de type Kajaani FS3001M (Metso, Helsinki, Finlande)*

2.1.3.2. Analyses physiques

(a) Étude gravimétrique

Les mesures de masse ont été effectuées à l'aide d'une balance Mettler Toledo XS204 de laboratoire avec une résolution de 0,001 g (Figure 2.11). Le taux d'absorption du matériau composite a été calculé en comparant la masse de l'échantillon exposé à l'eau avec sa masse à l'état sec. La reproductibilité de l'absorption a été évaluée à partir de 5 échantillons.

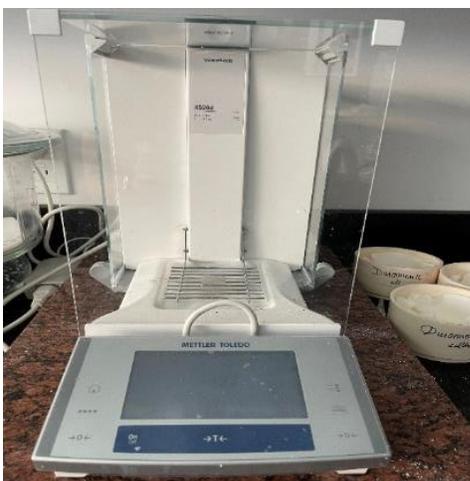


Figure 2.11 : *Balance XS204 (Mettler Toledo, Ohio, États-Unis) pour les mesures gravimétriques*

Le calcul du pourcentage d'absorption d'eau a été tracé en fonction de la racine carrée du temps d'immersion dans l'eau, ce qui nous a permis d'obtenir la cinétique d'absorption d'eau des différents matériaux (équation 2.2).

$$M_t(\%) = \frac{w_t - w_0}{w_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Avec :

- M_t : Pourcentage d'absorption d'eau (%),
- w_0 : Masse de l'échantillon sèche à $t = 0$ (g),
- w_t : Masse de l'échantillon humide à l'instant t (g).

(b) Étude du gonflement

L'absorption de l'eau est généralement suivie par une prise de masse des matériaux et un gain de volume. Le gonflement en épaisseur des échantillons a été mesuré à l'aide de mesures dimensionnelles, immédiatement après leur pesée. Au moins trois mesures ont été effectuées sur l'épaisseur à chaque fois afin d'obtenir une valeur moyenne de cette dimension. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un micromètre d'une sensibilité de 10^{-3} mm. La reproductibilité du gonflement a aussi été évaluée sur cinq éprouvettes. Le pourcentage a été déterminé à l'aide de l'équation 2.3:

$$\text{Gonflement en épaisseur (\%)} = \frac{e_t - e_0}{e_0} \times 100 \quad (2.3)$$

Avec :

- e_t : épaisseur à l'instant t après immersion,
- e_0 : épaisseur initiale avant immersion.

(c) Analyse de la couleur

La couleur de la surface des composites avant et après l'immersion dans l'eau a été caractérisée à l'aide d'un chromamètre CR-410 (Konica Minolta, Tōkyō, Japon) (Figure 2.12). Les valeurs de couleur, notées L^* , a^* et b^* ont été enregistrées en 5 positions aléatoires par échantillon, puis moyennées. Les variations ΔL^* , Δa^* et Δb^* ont été calculées sur la base de la valeur de l'échantillon de référence avant vieillissement. La différence de couleur (ΔE^*) a été calculée comme indique dans la norme ISO 7724 selon l'équation 2.4.



Figure 2.12 : Colorimètre CR-410 (Konica Minolta, Tōkyō, Japon) pour la mesure des couleurs

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})} \quad (2.4)$$

Avec :

- ΔE^* : Différence de couleur,
- L^* : Luminosité,
- a^* : Axe vert - rouge,
- b^* : Axe jaune – bleu.

2.1.3.3. Analyses mécaniques

Des analyses mécaniques quasi statiques sont nécessaires dans cette étude pour examiner l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques. De plus, ces analyses permettront d'obtenir une idée sur l'évolution à long terme de ces propriétés. Ces essais ont été réalisés sur les échantillons à la fois avant et pendant les périodes d'immersion, juste après leur retrait de l'environnement immergé.

(a) Traction monotone uniaxiale

Le principe de ces essais consiste à maintenir les extrémités de l'éprouvette entre des mors. L'un de ces mors est relié à une traverse mobile se déplaçant à une vitesse constante. La contrainte exercée sur l'échantillon est mesurée à l'aide d'un capteur de force positionné entre le mors supérieur et la traverse, tandis que la déformation est enregistrée à l'aide d'extensomètre.

Les essais de traction sont réalisés sur le banc d'essai mécanique universel de la marque Zwick/Roell Z020 (Ulm, Allemagne), d'une capacité 20 kN (Figure 2.13). Les échantillons sont préparés conformément aux normes ASTM D 638. La vitesse de déplacement de la traverse est maintenue à $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Afin de garantir la reproductibilité des résultats, un minimum de 5 éprouvettes pour chaque composition ont été testées. L'acquisition des données est réalisée à l'aide du logiciel TestXpert, enregistrant la déformation en fonction de la contrainte. Ces essais permettent de déterminer les propriétés mécaniques des composites conformément aux spécifications de la norme, telles que le module d'élasticité MOE (exprimé en MPa), qui reflète la rigidité du matériau, ainsi que la résistance à la rupture MOR (exprimée en MPa), ces valeurs étant calculées à partir des équations 2.5 et 2.6 :

$$\text{MOE} = \frac{F_p \cdot L_0}{b \cdot h \cdot \Delta L} = \frac{F_p}{b \cdot h \cdot \varepsilon} \quad (2.5)$$

$$\text{MOR} = \frac{F_m}{b \cdot h} \quad (2.6)$$

Avec :

- F_p : Force mesurée à la limite proportionnelle(N),
- F_m : Force maximale mesurée (N),
- b : Largeur (mm),
- h : Épaisseur (mm),
- ΔL : Allongement (mm)
- ε : Déformation.

(b) Essai de flexion trois points

Le principe de ces essais consiste à évaluer la capacité d'un matériau à se déformer lorsqu'il est placé sur deux supports et qu'une force est appliquée au point médian entre ces supports. De cette manière, il devient possible de mesurer les déplacements de la machine et la courbure du matériau en fonction de la charge appliquée à vitesse constante. Des précautions importantes doivent être prises lors de ce type d'essai, principalement en ce qui concerne les points d'appui. En effet, il est crucial que l'éprouvette soit positionnée parfaitement perpendiculaire au plan de la charge appliquée, et les points d'appui doivent être positionnés

à une distance adéquate l'un de l'autre afin d'éviter toute contrainte de cisaillement excessif sur l'éprouvette.



Figure 2.13 : *Dispositif de traction sur le banc d'essai mécanique universel (Zwick/Roell Z020, Ulm, Allemagne)*

Les essais de flexion à trois points sont réalisés à l'aide d'une machine d'essai universelle statique Zwick/Roell Z020 (Ulm, Allemagne) (Figure 2.14), conformément à la norme ASTM D790. La vitesse des essais est maintenue constante à $1,4 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. 5 éprouvettes ont été examinées pour chaque formulation. Ces tests mesurent diverses propriétés, parmi lesquelles les principales sont le module d'élasticité MOE (MPa), le module de la rupture en flexion MOR (MPa), et la déformation maximale en flexion ε (%). Ces valeurs sont calculées en utilisant les équations 2.7, 2.8 et 2.9 :

$$\text{MOE} = \frac{F_p \cdot L^3}{4 \cdot \delta \cdot b \cdot h^3} \quad (2.7)$$

$$\text{MOR} = \frac{3 \cdot F_{\text{max}} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot \text{MOR} \cdot h}{L^2} \times 100 \quad (2.9)$$

Avec :

- L : longueur entre les appuis (mm),
- b : Largeur (mm),
- h : Épaisseur (mm),

- F_p : Force mesurée à la limite proportionnelle (N),
- F_{max} : Force maximale mesurée (N),
- δ : Déflexion (mm).



Figure 2.14 : Dispositif de flexion sur le banc d'essai mécanique universel (Zwick/Roell Z020, Ulm, Allemagne)

2.1.3.4. Analyse thermique

(a) Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est employée pour observer les évolutions dans les propriétés physiques et chimiques fonction de la température. L'ATG fournit également des informations cruciales concernant la température de dégradation des composites développés. Le principe est de mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Ces essais sont menés à l'aide d'un analyseur Q50 (TA Instruments, New Castle, États-Unis) (Figure 2.15) selon la norme ASTM E 1131-98. La masse initiale des échantillons est d'environ 10 mg à 30 mg. Ils sont progressivement chauffés de 30 °C à 600 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C·min⁻¹ (Migneault *et al.*, 2014), dans une atmosphère d'azote afin d'empêcher toute réaction de combustion.



Figure 2.15 : *Appareil d'analyse thermogravimétrique, modèle Q50 (TA Instruments, New Castle, États-Unis)*

(b) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage, également appelée DSC (Differential Scanning Calorimetry), est une méthode d'analyse thermique utilisée pour caractériser les propriétés thermiques des matériaux, telles que les transitions thermiques, le degré de cristallinité, la température de fusion et la température de transition vitreuse. Elle repose sur l'absorption ou la libération de chaleur par l'échantillon lorsqu'il subit une transformation de phase. Cette technique mesure la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence. Elle permet d'enregistrer les phénomènes exothermiques ou endothermiques induits par des modifications physiques ou chimiques du matériau. De plus, elle nous permet à déterminer le taux de cristallisation X_c du composite, en utilisant l'équation 2.10 (Bouafif et al., 2009) :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \cdot \frac{1}{w} \times 100 \quad (2.10)$$

Avec :

- ΔH_f : l'enthalpie de fusion spécifique du polymère utilisé,
- ΔH_f° : l'enthalpie de fusion du polymère 100 % cristallin à la température d'équilibre thermodynamique,
- w : la fraction massique du polymère dans le composite.

Les essais sont effectués à l'aide d'un analyseur Q20 (TA Instruments, New Castle, États-Unis) (Figure 2.16), suivant la norme ASTM D 3418-03. Deux creusets sont positionnés dans un four. L'échantillon est placé dans l'un des creusets tandis que l'autre reste vide, servant ainsi de creuset de référence. Chaque creuset est équipé d'un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur calcule la différence de température entre l'échantillon et la référence, puis les convertit en flux de chaleur, mesurant la quantité de chaleur à fournir au récipient témoin.



Figure 2.16 : *Appareil de calorimétrie différentielle à balayage, modèle Q20 (TA Instruments, New Castle, États-Unis)*

L'analyse est réalisée avec une rampe de chauffage/refroidissement de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ en deux cycles sous atmosphère d'azote. La masse des échantillons varie entre 10 mg et 20 mg. L'analyse est effectuée en régime dynamique dans une plage de températures allant de -20 °C à $+220\text{ °C}$ pour les composites avec une matrice en PP, et de 20 °C à $+220\text{ °C}$ pour les composites avec PLA. Chaque cycle comprend une phase de maintien d'une minute dans le but d'assurer la fusion totale des cristaux. Le deuxième cycle de chauffage et de refroidissement est réalisé dans le but de réinitialiser l'historique thermomécanique de l'échantillon. Les deux cycles de chauffage et de refroidissement sont illustrés dans la Figure 2.17.

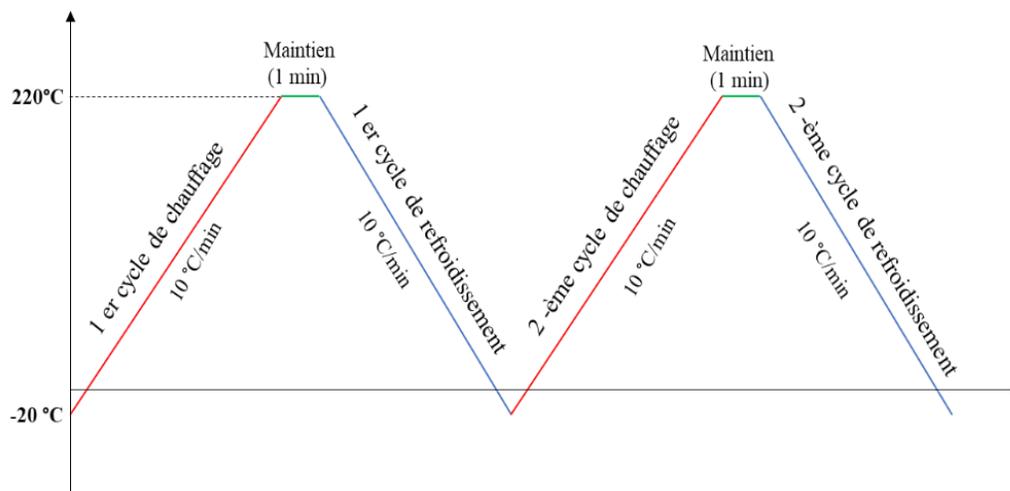


Figure 2.17 : Cycles DSC pour les composites avec une matrice en PP

2.1.3.5. Chimie de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) a été utilisée pour la caractérisation chimique des biocomposites ainsi que pour étudier l'impact du vieillissement hydrique sur la chimie de surface. Cette technique se base sur l'adsorption des rayons infrarouges par les molécules chimiques de l'échantillon. La fréquence du pic d'absorption est déterminée par les niveaux d'énergie vibratoire, tandis que le nombre de pics d'absorption est en corrélation avec les différents modes de vibration moléculaires. L'analyse du spectre infrarouge peut donner les informations structurelles d'une molécule donnée.

L'expérimentation a été menée au moyen d'un équipement IR Tracer-100 (Shimadzu, Kyoto, Japan) (Figure 2.18), avec une sensibilité élevée et un rapport de 60 000/1. Cet appareil est équipé d'un prisme de réflectance totale atténuée (ATR), spécialement conçu pour l'analyse spectroscopique des échantillons en utilisant un prisme en diamant à haut débit. La plage spectrale infrarouge s'étend de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , correspondant à l'intervalle énergétique des vibrations moléculaires, avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les analyses ont été menées en mode ATR (Attenuated Total Reflectance). Le logiciel LabSolutions a été utilisé pour le traitement des données obtenues, offrant une méthode simple, rapide et précise d'analyse.



Figure 2.18 : *Appareil IR Tracer 100 (Shimadzu, Kyoto, Japan) pour l'analyse de chimie de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)*

2.1.3.6. Microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB)

Des analyses de la microstructure ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de la marque HITACHI S3500N (Tokyo, Japan), capable de fournir des détails morphologiques précis et une résolution élevée de la structure des matériaux. Les échantillons ont été observés après avoir été fracturés en utilisant de l'azote liquide. La caractérisation morphologique des biocomposites a été réalisée avant et après 4 mois d'immersion dans l'eau.

2.2. Modélisation

Le deuxième objectif de cette étude repose sur la modélisation du comportement physique et mécanique des matériaux étudiés pendant le processus de vieillissement hydrique. Par conséquent, la mise en place d'un modèle en accord avec les résultats expérimentaux peut permettre de prédire leur réaction dans des conditions humides, pouvant se rapprocher des conditions réelles d'utilisation en fonction de l'application spécifique. Les intérêts sont nombreux puisqu'un modèle de vieillissement permet d'interpoler et extrapoler les nombreux paramètres étudiés tels que :

- Le facteur temps, pour anticiper les effets à long terme du vieillissement,
- Le choix des fibres et de la matrice ainsi que leur proportion, pour évaluer les conséquences de la variation de la teneur en renfort.

La complexité des processus physico-chimiques analysés jusqu'à présent empêche l'élaboration d'une modélisation analytique ou semi-analytique simple. Dans le cadre de cette étude, visant à proposer de nouvelles approches et à contribuer à une compréhension globale des différents mécanismes, la recherche s'est concentrée sur la modélisation des phénomènes réversibles induits par le vieillissement hydrique. Cela implique de ne pas prendre en compte les processus morphologiques tels que l'hydrolyse, la relaxation des chaînes, la cristallisation, la cavitation, la fissuration et la décohésion entre fibres et matrices. En outre, la modélisation a été axée exclusivement sur les propriétés élastiques des matériaux, puisqu'elles ont constitué l'objet principal de l'étude expérimentale et ont démontré leur sensibilité au vieillissement. En résumé, le modèle à développer doit permettre l'étude de l'évolution temporelle du comportement physique et mécanique des biocomposites lors d'un processus de vieillissement hydrique.

2.2.1. Choix du modèle

La mise en place du modèle se restreint à l'étude des phénomènes réversibles, c'est-à-dire que ce modèle sera conditionné par la cinétique de diffusion de l'eau dans le matériau. Les étapes de création du modèle reposent sur une description à la fois physique et mécanique. La première étape consiste à modéliser la diffusion de l'eau dans les biocomposites. Ensuite, le comportement mécanique évolutif est intégré dans le modèle mathématique, permettant ainsi d'évaluer la variation des propriétés mécaniques au fil du temps. Pour résumer, les étapes du modèle ont été élaborées par modélisation de la diffusion, puis modélisation du comportement mécanique.

2.2.2. Modélisation de la diffusion

L'analyse du mécanisme de diffusion et de la cinétique a été réalisée selon la loi de Fick (détaillée dans le chapitre 1 pages 21 et 22). De nombreuses études ont validé que la cinétique de diffusion des composites bois-polymère s'approche, voir suit, un processus de diffusion de type Fickien. La méthodologie est résumée dans le graphique ci-dessous (Figure 2.19) :

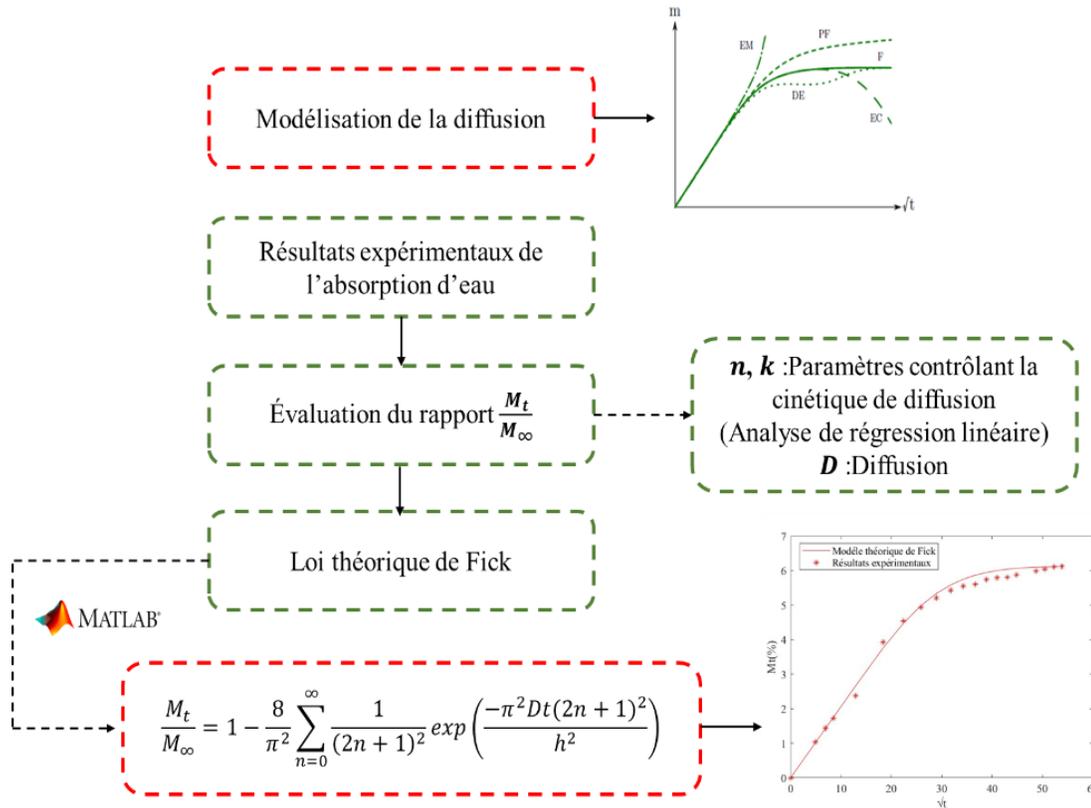


Figure 2.19 : Représentation schématique proposée pour la modélisation de la diffusion

2.2.2.1. Modélisation du comportement mécanique

Une indication indirecte de la durabilité du composite est obtenue simplement en comparant les performances du composite dans des conditions d'essai données. Pour obtenir une estimation directe de la durabilité des composites, il est nécessaire d'appliquer une certaine extrapolation à leurs données expérimentales. Des équations mathématiques de prédiction des propriétés mécaniques seront élaborées à l'aide des données expérimentales. Le graphique ci-dessous illustre les étapes de cette modélisation (Figure 2.20) :

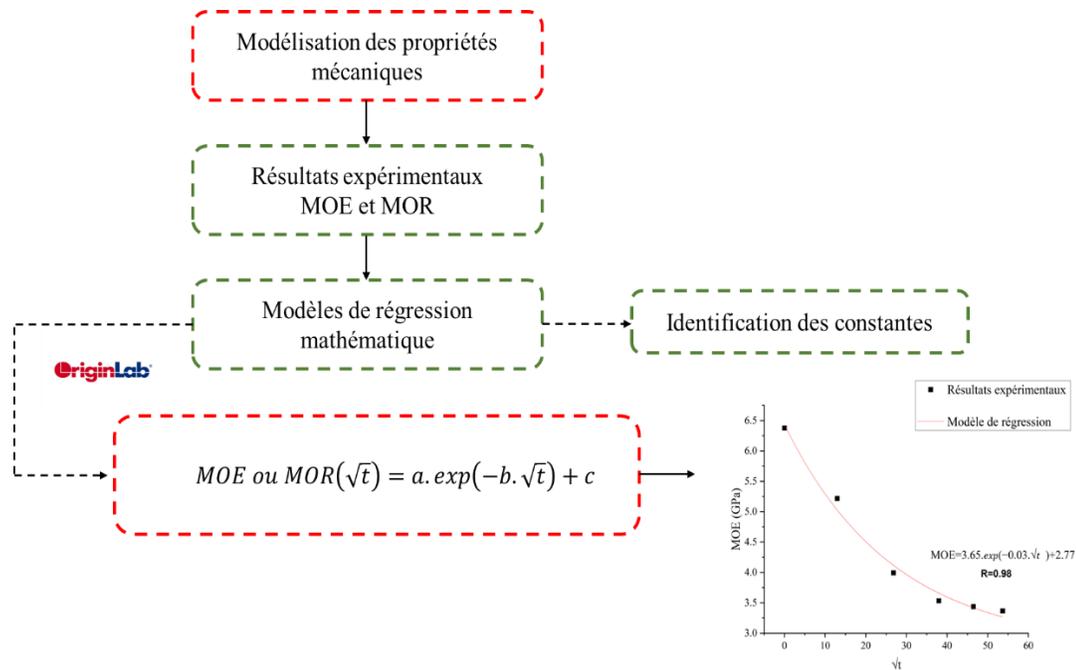


Figure 2.20 : Représentation schématique proposée pour la modélisation des propriétés mécaniques

2.3. Analyse statistique

Une analyse statistique a été réalisée dans cette étude afin de tirer des conclusions significatives à partir des résultats obtenus. La méthode utilisée était l'analyse de la variance (ANOVA), une approche statistique visant à déterminer l'existence de corrélations significatives entre les différents paramètres étudiés et les réponses. Cela a été réalisé en suivant un plan d'expérience factoriel incomplet basé sur la variation d'un paramètre tout en maintenant les autres constants. Cette analyse a été effectuée à l'aide des logiciels "R" et "OriginPro" et a permis de déterminer les effets des divers facteurs ainsi que leurs interactions sur les résultats mesurés. Les facteurs examinés au cours de cette étude comprennent :

- Temps d'immersion (α_i) (Avec $i=6$ niveaux : 0, 168, 720, 1440, 2160 et 2880 heures en immersion dans l'eau),
- Type de fibre (β_j) (Avec $j=2$ niveaux : TMP et Kraft),
- Teneur en fibre (γ_k) (Avec $k=4$ niveaux : 0%, 20%, 30% et 40%),
- Type de matrice (δ_l) (Avec $l=2$ niveaux : PP et PLA).

Les variables réponses incluent les propriétés mécaniques en traction et en flexion (telles que le MOE : module d'élasticité, le MOR : module de rupture et ϵ_r : déformation à la

rupture), ainsi que propriétés physiques telles que l'absorption d'eau M_t et le gonflement en épaisseur G_e . Pour étudier l'effet des facteurs sur les réponses, un seuil de signification de 0,05 indique un risque de 5 %.

L'équation 2.11 du modèle est traduite comme suit :

$$Y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + \delta_l + \alpha_i\beta_j + \alpha_i\gamma_k + \alpha_i\delta_l + \gamma_k\delta_l + \varepsilon_{ijkl} \quad (2.11)$$

Où Y_{ijkl} représente la réponse étudiée, μ est l'intercepte, ε_{ijkl} est l'erreur résiduelle et $\alpha_i\beta_j$ représente l'interaction entre le temps d'immersion et le type de fibre.

Aussi, la méthode de comparaison des moyennes du groupe était utilisée à l'aide de la méthode de Dunn Sidack. Cette analyse fournit un tableau avec un niveau de confiance de 95 %, pour déterminer si la différence moyenne entre toute paire de groupes est statistiquement significative. En effet, les groupes qui n'ont aucune lettre en commun présentent une différence significative.

2.4. Conclusion

Ce chapitre décrit les différents matériaux et méthodes utilisés dans cette étude, ainsi que les techniques de vieillissement et de caractérisation qui leur sont appliquées. Le prochain chapitre détaille les résultats obtenus grâce à ces techniques. Les observations et discussions associées seront ensuite présentées de manière séquencée.

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Ce chapitre détaille les résultats obtenus après avoir introduit les matériaux ciblés ainsi que les techniques de vieillissement et de caractérisation qui leur sont appliquées. Les observations et discussions associées sont présentées par la suite de manière séquentielle. Tout d'abord, les travaux se concentrent sur des analyses thermiques effectuées sur les matières premières et les biocomposites élaborés avant de les soumettre aux conditions de vieillissement. Dans un second temps, le comportement évolutif des différents composites soumis à un vieillissement hydrique (immersion dans l'eau), sera suivi à l'aide de leurs propriétés chimiques, morphologiques, physiques et mécaniques. Cette étude vise à quantifier l'endommagement induit par le vieillissement hydrique. D'autres parties de ce chapitre concerne sur la modélisation des propriétés physiques et mécaniques au cours du vieillissement hydrique.

3.2. Analyses thermiques sur les matériaux utilisées

Les analyses thermiques menées par ATG et DSC ont pour objectif, en premier lieu, de déterminer les paramètres à utiliser lors de l'élaboration des biocomposites, que ce soit durant la phase d'extrusion ou d'injection des différentes compositions. En deuxième lieu, elles visent à évaluer diverses grandeurs thermiques caractéristiques ainsi que l'impact thermique des procédés de fabrication sur les produits finaux.

3.2.1. Résultats des analyses thermogravimétriques (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est la méthode la plus simple pour étudier la dégradation thermique des matériaux. Elle permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à une augmentation de température. Les paramètres obtenus grâce à cette

méthode comprennent la perte de masse, la masse résiduelle, les températures de début et de fin de dégradation des matériaux, ainsi que la température à laquelle le taux maximal de perte de masse est observé, déterminée à partir de la courbe dérivée (DTG).

Des premiers essais ont été réalisés sur les matières premières afin d'obtenir leurs propriétés thermiques. Les courbes thermogravimétriques des fibres de bois se décomposent principalement en trois phases distinctes. La première phase correspond à la vaporisation de l'eau (perte de masse d'environ 3 %) à 100 °C, suivie par la dégradation des composants présents dans le matériau. Enfin, la troisième phase correspond à la matière résiduelle. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de Bouafif et al. (2009), la perte de poids initiale des fibres de bois se produit environ jusqu'à 230 °C en raison de la chaleur d'évaporation de l'humidité dans les fibres et de la décomposition initiale de la cellulose et de l'hémicellulose. La perte de poids importante de 230 à 390 °C est due aux principaux composants des fibres de bois, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Huda et al., 2006).

Si l'on compare les deux courbes de fibres (Kraft et TMP), illustrées dans la Figure 3.1, nous pouvons remarquer que les fibres TMP commencent à se dégrader plus tôt que les fibres Kraft, en raison de la présence d'hémicellulose commençant à se décomposer à une température d'environ 200 °C (Migneault et al., 2014). Les fibres Kraft, quant à elles, subissent une décomposition dans la plage de 280 à 390 °C, avec un pic observé vers 360 °C, concordant avec la dégradation de la cellulose (Migneault et al., 2014). A partir de la courbe ATG, les fibres TMP laissent un pourcentage plus élevé de résidus (19,8 %) que les fibres Kraft (11,1 %). En effet, la lignine est principalement responsable de la formation de charbon car au-dessus de 400 °C, la lignine subit un processus de pyrolyse, qui est une décomposition thermique en l'absence d'oxygène. Lors de la pyrolyse, les molécules de lignine se décomposent en fragments plus petits, mais la structure en réseau tridimensionnel de la lignine persiste. Cela conduit à la formation de charbon, qui est principalement composé de carbone pur (Huda et al., 2006).

Concernant l'analyse thermique des matrices utilisées dans cette étude, l'acide polylactique (PLA) est plus thermosensible que le polypropylène (PP). Cela est observé dans les courbes DTG où les températures de début de dégradation sont d'environ 292 °C pour le PLA et 400 °C pour le PP. La décomposition thermique du PP et du PLA est décrite par une

réaction en une seule étape. Ce comportement thermique simple est typique de la dégradation d'un matériau monocomposant.

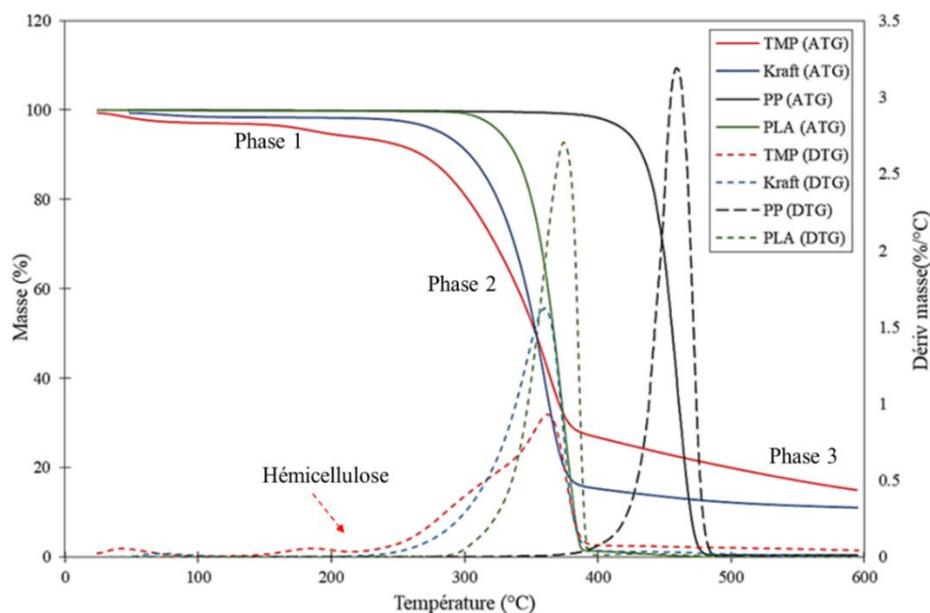


Figure 3.1 : Courbes des analyses thermogravimétriques (TGA) et des dérivées thermogravimétriques (DTG) des matières premières

À partir des courbes thermogravimétriques des composites à base de PP (Figure 3.2), les pics correspondent tout d'abord à la dégradation des fibres, puis à celle du polymère peuvent être observés. Grâce à l'absence d'hémicellulose et lignine, les composites avec des fibres Kraft présentent une moindre sensibilité thermique par rapport à ceux avec des fibres TMP. En ce qui concerne les composites avec le PLA (Figure 3.3), un seul pic de dégradation est observé. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la cellulose et le PLA ont des températures de dégradation très proches selon la Figure 3.1. Par conséquent, leur dégradation se produisent simultanément.

Il est observé que le pic des composites TMP est plus large que celui des composites Kraft. Selon les recherches de Migneault et al. (2014), la largeur du pic dans la courbe dérivée reflète la présence des constituants dans les composites. Aussi, la stabilité thermique des composites à base de PLA et de PP a également été étudiée à l'aide de la ATG. Les composites PP sont plus résistants thermiquement par rapport aux composites contenant du PLA. Pour

les composites PLA avec des fibres en TMP, la décomposition commence à 259 °C et se poursuit jusqu'à 390 °C, tandis que les composites PP avec des fibres en TMP commencent à se dégrader à partir de 258 °C jusqu'à 497 °C. Les composites avec fibres Kraft commencent à se dégrader à 280 °C ce qui conforme à la dégradation de cellulose. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Huda et al. (2006).

De plus, une augmentation de la teneur en fibres entraîne une diminution de la stabilité thermique des composites et une quantité de résidus plus importante. La quantité de résidus est respectivement de 4,5 %, 9,4 % et 11 % pour les composites PLA contenant 20 %, 30 % et 40 % de fibres TMP. En revanche, avec des fibres Kraft, les pourcentages de résidu sont de respectivement 1,5 %, 5,7 % et 6,3 %. Selon les travaux de Migneault et al. (2014), le pourcentage de matériau restant pour les fibres TMP est plus élevé en raison de leur forte teneur en hémicellulose et de la présence d'autres composants organiques causé par le procédé thermomécanique.

Les tests de stabilité thermique nous permettent de donner une idée sur le comportement thermique des différentes compositions élaborées. De plus, ces essais nous permettent de fixer les températures lors de l'extrusion ou de l'injection afin d'éviter toute dégradation thermique des matériaux (Chapitre 2 pages 47 et 48).

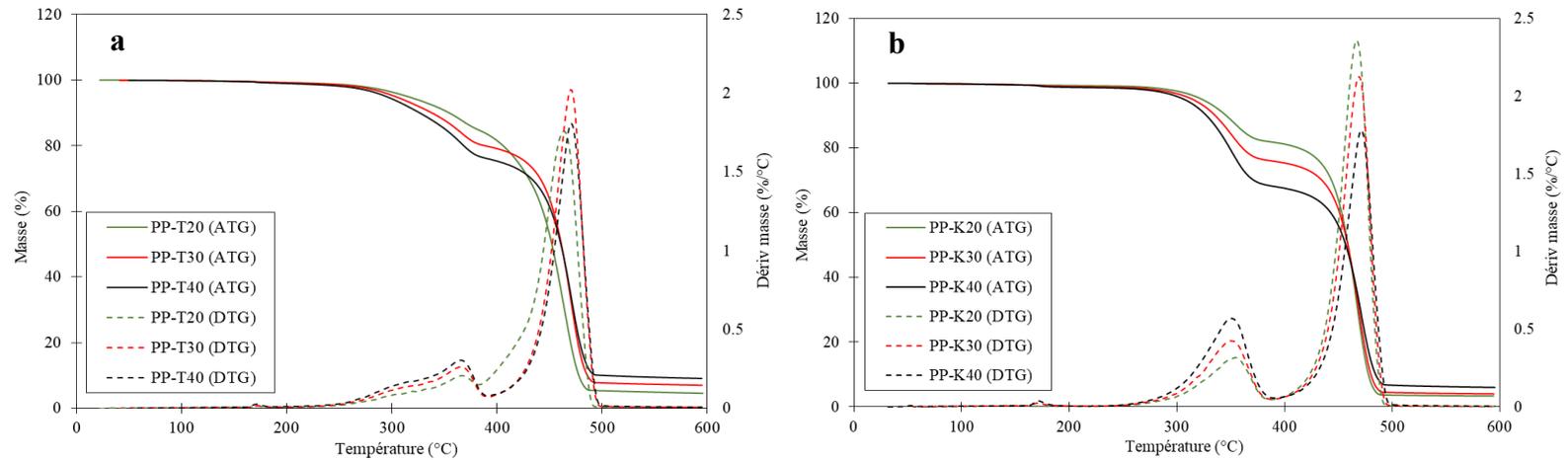


Figure 3.2 : Courbes des analyses thermogravimétriques (TGA) et des dérivées thermogravimétriques (DTG) des composites PP **a)** avec des fibres TMP **b)** avec des fibres Kraft

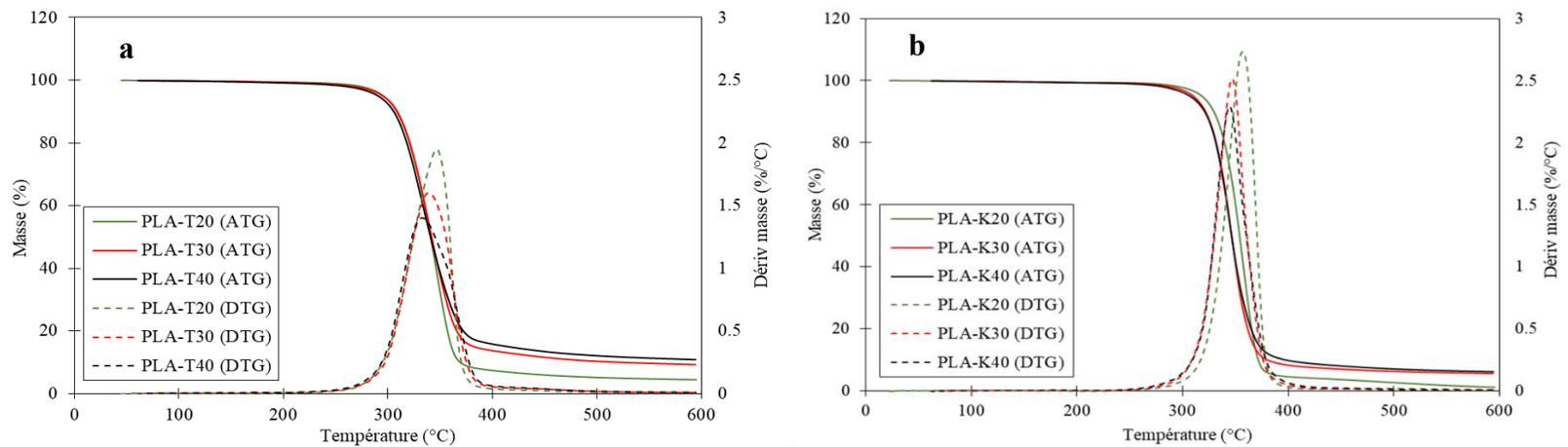


Figure 3.3 : Courbes des analyses thermogravimétriques (TGA) et des dérivées thermogravimétriques (DTG) des composites PLA **a)** avec des fibres TMP **b)** avec des fibres Kraft

3.2.1.1. Résultats des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage fournissent des informations thermiques cruciales qui permettent de sélectionner les paramètres d'élaboration optimaux pour les procédés d'extrusion et d'injection (Chapitre 2 pages 47 et 48). À la fin de la fabrication des composites, il sera nécessaire de réaliser des essais de DSC afin d'évaluer l'historique thermique du moulage par injection par rapport à la quantité de fibres lors du premier cycle de chauffage et de refroidissement. De même, nous pourrions également obtenir ces informations lors du deuxième cycle de chauffage après avoir effacé l'historique thermique des différentes compositions.

Les mesures DSC (Figures 3.4 et 3.5) montrent l'influence de l'ajout des fibres TMP dans les matrices PP et PLA. Les paramètres que nous pouvons déterminer à partir des thermogrammes DSC incluent les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c), les enthalpies de cristallisation (ΔH_c) et de fusion (ΔH_f), ainsi que le taux de cristallisation (X_{cr}). Ce dernier est calculé en se basant sur la valeur d'enthalpie du polymère (PP et PLA) cristallin à 100 %. Les Tableaux 3.1 et 3.2 synthétisent les différents paramètres obtenus par DSC pour les pièces injectées réelles lors du premier cycle de chauffage et de refroidissement.

Dans cette étude, les résultats DSC révèlent le caractère semi-cristallin des polymères et des composites utilisés. Concernant l'analyse des résultats DSC des composites avec le polypropylène (PP), les températures de cristallisation (environ $T_c = 118^\circ\text{C}$) et de fusion (environ $T_f = 167^\circ\text{C}$) ne sont pas influencées par l'ajout des fibres. Cependant, l'enthalpie de fusion ΔH_f et l'enthalpie de cristallisation ΔH_c tendent à diminuer avec l'augmentation de la teneur en fibres qui remplace une quantité donnée du polymère PP. Malgré cette diminution des enthalpies (de fusion et de cristallisation), le taux de cristallisation X_{cr} du PP dans le composite augmente, étant donné non seulement des enthalpies mesurées mais aussi de la fraction massique du PP (équation 2.10 page 59). Par exemple, l'ajout de 40 % de fibres Kraft dans la matrice PP entraîne une augmentation de 17 % du taux de cristallinité par rapport au polypropylène pur (Tableau 3.1). En effet, le TMP et le Kraft fournissent des sites de nucléation favorables à la cristallisation du PP et du PLA (Běhálék et al., 2013). Par conséquent, l'augmentation de la cristallinité induite par les fibres améliorera donc de manière indirecte la rigidité mécanique des composites.

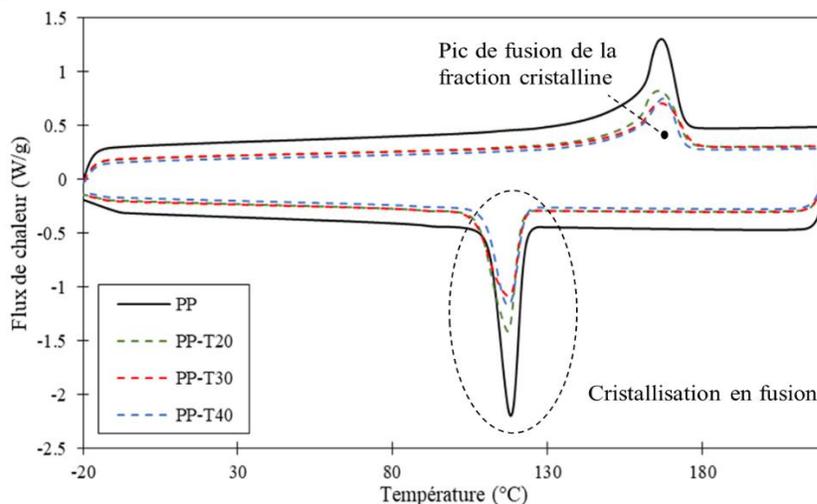


Figure 3.4 : Thermogrammes DSC du 1^{er} cycle de chauffage et de refroidissement du polymère PP avec des fibres en TMP à différentes teneurs en fibres

Tableau 3.1 : Propriétés thermiques des composites avec une matrice en PP

Échantillon	Courbe de 1 ^{er} cycle de chauffage			Courbe de refroidissement	
	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	166,7	84,9	40,6	118,1	80,6
TMP					
20 %	166,0	67,0	41,6	117,1	71,3
30 %	166,6	55,6	39,7	117,4	60,4
40 %	167,4	53,8	45,2	117,2	56,7
Kraft					
20 %	166,2	70,3	43,8	117,6	74,9
30 %	167,1	62,2	44,4	118,1	65,8
40 %	166,9	56,3	47,7	117,9	59,3

Concernant les composites PLA présentés à la Figure 3.5, une transition vitreuse a été observée à une température d'environ $T_g = 60$ °C, ainsi que deux cristallisations froides : de 90 °C à 120 °C (T_{cc1}) et dans l'intervalle de 150 °C à 165 °C (T_{cc2}). Ce phénomène intéressant pourrait être expliqué par la littérature (Kamau-Devers et al., 2019 ; Paunonen et al., 2020). Le PLA subit un processus de fusion, recristallisation, puis refusion dû à la

présence de cristallines ayant des épaisseurs de lamelles ou des degrés de perfection de cristaux différents. Il est fort probable que ces deux phénomènes soient combinés. En effet, pendant la montée en température, les lamelles les plus fines ou les cristaux les moins parfaits, ayant une faible stabilité thermique, fondent en premier. Cette fusion accroît la mobilité moléculaire, permettant ainsi la cristallisation de lamelles plus épaisses ou de cristaux plus parfaits qui fondent tous lors du second pic de température (Paunonen et al., 2020).

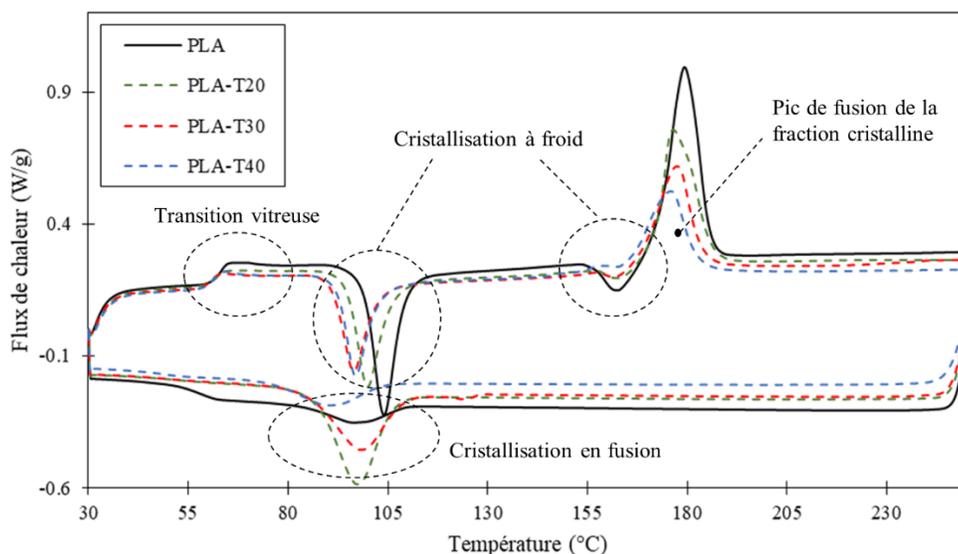


Figure 3.5: Thermogrammes DSC du 1^{er} cycle de chauffage et de refroidissement du polymère PLA avec des fibres en TMP à différentes teneurs en fibres

Pendant le cycle de refroidissement, la nature semi-cristalline du PLA pur ainsi que du composite PLA a été constatée. Cependant aucune transition de phase nettement définie liée à la cristallisation à partir de l'état fondu du PLA pur n'a été observée pendant le refroidissement de la masse fondue. En effet, la cristallisation du matériau résulte du refroidissement rapide de la masse fondue dans la cavité du moule durant le processus d'injection. Cette cristallisation à froid a un impact négatif non seulement sur les modifications de structure et les propriétés des matériaux, mais aussi sur les instabilités dimensionnelles et de forme des pièces injectées (Běhálek et al., 2013). Il a été établi que l'incorporation de fibres dans la matrice PLA augmente la cristallisation à partir de l'état fondu, tout en réduisant l'enthalpie de cristallisation à froid, se déplaçant également vers des

températures plus basses. De plus, une réduction de la cristallisation à froid (ΔH_{cc1}) à mesure que la teneur en fibres augmente a été observée. La différence de cinétique de cristallisation entre le PLA et les composites est certainement liée aux sites de nucléation présents dans les fibres naturelles, facilitant ainsi la formation d'une zone transcristalline (Zafeiropoulos et al., 2001; Le Duigou et al., 2008).

Tableau 3.2 : Propriétés thermiques des composites avec une matrice en PLA

Échantillon	Courbe de 1 ^{er} cycle de chauffage						Courbe de refroidissement		
	T_{cc1} (°C)	ΔH_{cc1} (J/g)	T_{cc2} (°C)	ΔH_{cc2} (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PLA	104,0	30,7	162,4	4,1	179,4	43,3	40,6	96,2	11,61
TMP									
20 %	99,9	26,5	163,1	1,8	176,5	32,0	44,7	97,4	43,3
30 %	96,5	25,1	157,8	1,0	177,5	28,3	45,5	97,9	35,6
40 %	96,9	19,4	162,7	0,1	175,9	26,2	49,4	89,8	15,0
Kraft									
20 %	95,9	24,5	161,9	3,5	179,7	35,4	49,5	109,1	40,1
30 %	101,5	18,9	163,3	2,2	181,8	31,3	50,1	110,7	37,7
40 %	99,9	17,6	161,4	2,0	179,2	28,5	53,8	111,3	29,9

3.2.2. Analyse de la chimie de surface par spectroscopie infrarouge

La caractérisation chimique des différents matériaux est réalisée au moyen de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Cette technique fournit des informations sur les divers groupes chimiques présents à leur surface. Au début, cette analyse est utilisée comme méthode pour étudier le succès du greffage du PLA maléaté. Aussi, le FTIR a été employé comme outil pour vérifier l'établissement des liaisons chimiques entre le bois et d'autres composants. Dans une autre partie, nous avons examiné les effets du vieillissement hydrique (après 4 mois d'immersion dans l'eau) sur la chimie de surface des divers composites.

3.2.2.1. Spectre FTIR du PLA malaté (PLA-g-MAH)

La Figure 3.6 montre les spectres FTIR du PLA pur, du MAH et du PLA-g-MAH. Dans le spectre du PLA, la présence d'un pic de vibration d'étirement asymétrique du groupe C–H à 2916 cm^{-1} est observée, ainsi qu'un pic d'absorption intense correspondant au groupe C=O à 1747 cm^{-1} . Les pics de vibration d'étirement du groupe C–O–C dans le PLA sont situés à 1184 cm^{-1} et 1080 cm^{-1} (Moliner et al., 2020). Pour le spectre du MAH, nous pouvons identifier la vibration de flexion hors plan du groupe =C–H à 3124 cm^{-1} , ainsi qu'un pic de vibration de liaison –C=C à 1589 cm^{-1} (Zhang et al., 2017). À partir du spectre du PLA-g-MAH, l'apparition d'un pic de vibrations du groupe C–H à 2997 cm^{-1} peut être remarquée, indiquant une augmentation de la teneur en liaisons hydrocarbonées de l'alcane. De plus, une amélioration de l'intensité du pic du groupe C=O à 1748 cm^{-1} ainsi que des pics d'absorption C–O–C à 1184 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} et 1045 cm^{-1} est observée. D'après la structure du PLA malaté, il possède plus de liaisons C=O par le greffage. Ces caractéristiques suggèrent une amélioration des liaisons carbonyle et éther par rapport au PLA pur. Par la suite, ces données chimiques confirment le succès du greffage de l'anhydride maléique sur le PLA, en accord avec Zhang et al. (2017).

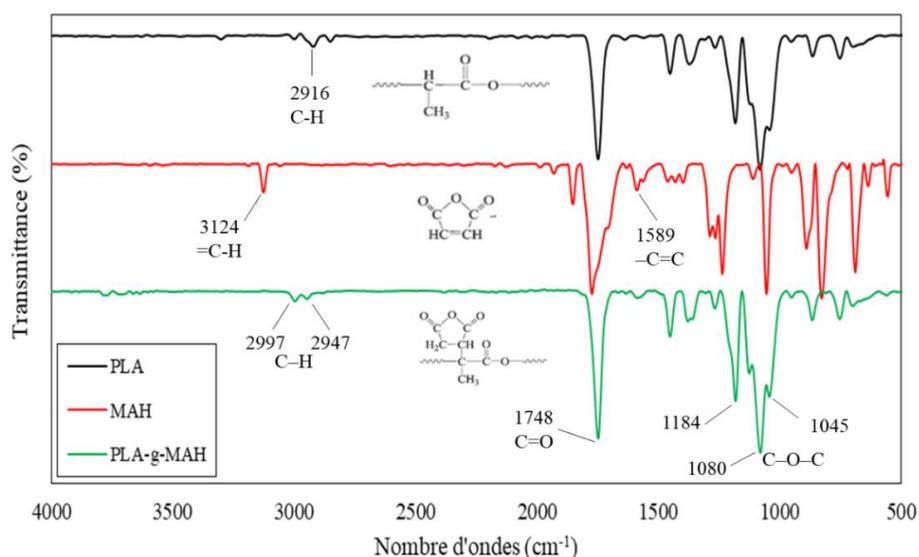


Figure 3.6 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) de la réaction de greffage

3.2.2.2. Spectre FTIR des matières première utilisées

Les spectres FTIR des fibres de bois utilisées dans cette étude sont illustrés dans la Figure 3.7. Pour les deux types de fibres, TMP et Kraft, un large pic centré à 3340 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement de O-H (groupe hydroxyle). Ces groupements peuvent provenir de l'eau absorbée, des alcools aliphatiques primaires et secondaires présents dans les hydrates de carbone, la lignine, les composés extractibles et les acides carboxyliques (Bouafif et al., 2008 ; Soucy et al., 2016). La vibration d'étirement méthyl/méthylène des liaisons C-H apparaît à 2897 cm^{-1} . Dans le spectre des fibres TMP, la bande d'absorption à 1735 cm^{-1} peut être distinguée et correspondant à la vibration d'étirement des groupes carbonyles non conjugués présents dans la lignine et les composés extractibles. Les bandes à 1597 et 1508 cm^{-1} correspondent aux vibrations aromatiques du groupe C=C de la lignine. De plus, la bande à 1458 cm^{-1} est liée à la déformation asymétrique de la liaison C-H. Ces derniers pics ne sont pas observés dans les fibres Kraft en raison de l'absence de lignine et de composés extractibles. En effet, le processus de mise en pâte chimique dégrade et élimine la majeure partie de la lignine, de l'hémicellulose et des composés extractibles. La pâte Kraft présente également un pic net à 1202 cm^{-1} dans la région de l'étirement C-O, contrairement aux pâtes TMP. La bande à 893 cm^{-1} peut aussi être relevée attribuée à la vibration d'élongation et de déformation de la liaison simple -CH de la cellulose, avec une intensité marquée dans les fibres Kraft. Dans la plage de longueurs d'onde $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, plusieurs bandes correspondant aux groupements fonctionnels présents dans les divers constituants du bois ont été identifiées (Butylina et al., 2012). Le Tableau 3.3 synthétise les principaux pics FTIR observés dans les matériaux lignocellulosiques d'après les travaux de Soucy et al. (2016).

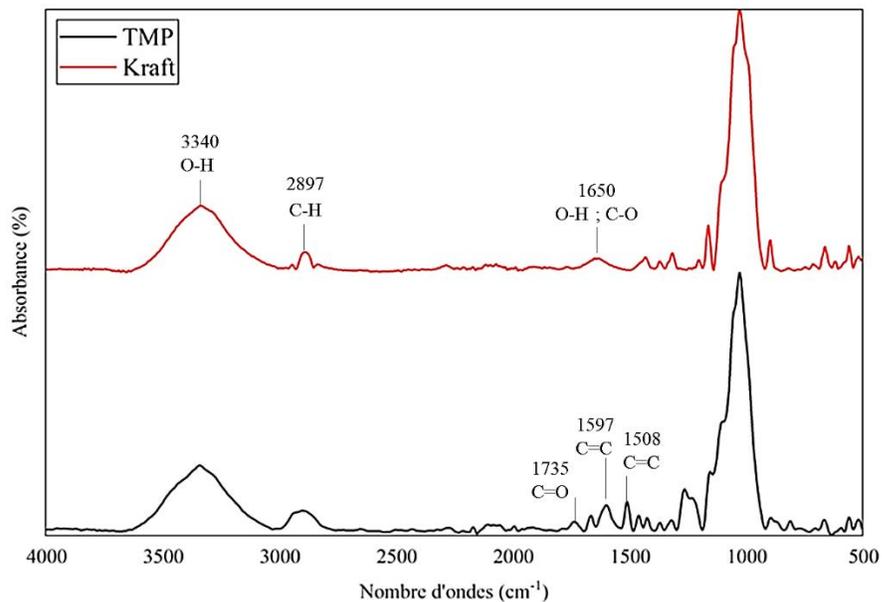


Figure 3.7 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des fibres de bois (TMP et Kraft)

Des analyses FTIR ont été réalisées sur les polymères purs utilisés dans cette étude. Le Tableau 3.4 présente les bandes les plus significatives dans les spectres infrarouges des polymères PP et PLA, ainsi que les groupes fonctionnels distinctifs associés à ces bandes.

Tableau 3.3 : Pics observés dans les matériaux lignocellulosiques (Soucy et al., 2016)

Région (cm ⁻¹)	Description	Composition
3350	Étirement O-H	Cellulose, lignine, extractibles
2900	Étirement C-H	Cellulose, lignine, extractibles
1730	Étirement C=O	Extractibles, lignine
1650	Étirement C=C, Absorption O-H, C-O conjugué	Cellulose, lignine
1610	C=C bande d'étirement aromatique	Lignine
1510	C=C bande aromatique	Lignine
1455	C-H déformation asymétrique	Lignine, cellulose, extractibles
1430	C-O-H flexion sur le plan	Cellulose, lignine, extractibles
1370	C-H flexion symétrique	Cellulose, lignine
1100-1300	Étirement C-O	Cellulose, lignine
1000-1275	C-H flexion sur le plan	Cellulose, lignine
600-1000	C-H flexion hors du plan	Cellulose, lignine

Tableau 3.4 : Pics observés dans les polymères

Région (cm ⁻¹)	Description
Polypropylène (Butylina et al., 2012)	
2955, 2916, 2874 et 2843	Étirement C-H
2723	Flexion CH et Étirement CH ₃
1458	CH ₃ déformation asymétrique
1377	CH ₃ déformation symétrique
1165	CH ₃ vibration de flexion du carbone tertiaire
972, 841 et 806	C-H déformation hors du plan
Acide polylactique (Moliner et al., 2020)	
2993 et 2943	Étirement asymétrique C-H
1747	Étirement C=O (ester)
1454	C-H déformation asymétrique
1381 et 1361	C-H déformation asymétrique
1180,1080	Étirement C-O-C asymétrique et symétrique

3.2.2.3. Spectre FTIR des différentes biocomposites avant et après vieillissement

Après la fabrication des biocomposites, la spectroscopie FTIR a été employée pour déterminer les modifications structurales dans la chimie de surface des composites bois-polymères. De plus, ce type d'analyse a été utilisé pour étudier l'effet de vieillissement après 4 mois d'immersion dans l'eau sur la chimie de surface des biocomposites.

- Avant l'immersion dans l'eau

Dans les spectres FTIR de la couche superficielle des biocomposites étudiés, un certain nombre de bandes associées au bois et au polymère peuvent être observées. La présence des composés du bois est confirmée par la présence d'un large pic autour de 3348 cm^{-1} ainsi qu'un pic à 1651 cm^{-1} . La bande caractéristique de la lignine à 1600 cm^{-1} apparaît dans les composites PP avec des fibres TMP (Figure 3.8). Pour les composites PLA (Figure 3.9), seule la bande à 3356 cm^{-1} est observée. Pour les autres pics, une augmentation de l'intensité est notée par rapport au PLA pur, en accord avec les travaux de Moliner et al. (2020).

Les bandes détectées dans les composites sont cohérentes pour toutes les formulations analysées dans cette étude, et l'ajout de fibres n'affecte que légèrement les profils spectraux, même à la plus haute teneur en fibre (40 %). Dans la région de hautes fréquences des spectres, certains changements dans l'intensité relative des bandes sont observés. Par exemple, dans la région de 3350 cm^{-1} (modes d'étirement O-H), l'intensité relative augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en fibre (Figure 3.9). Ces résultats concordent avec une augmentation des groupes -OH dans les échantillons, en raison des composants cellulaires et de l'absorption accrue d'eau par les liaisons hydrogènes correspondants. Le même effet est observé pour la composante à 1650 cm^{-1} , suggérant bel et bien que les fibres sont de plus en plus détectées.

Dans les spectres des composites TMP, nous pouvons noter également de faibles absorptions supplémentaires dans la plage de fréquences $1560\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$, attribuées au mode d'étirement de la composante aromatique de la lignine. Cependant, ces absorptions sont probablement chevauchées et masquées par les absorptions de la matrice de PLA ou de PP (Moliner et al., 2020).

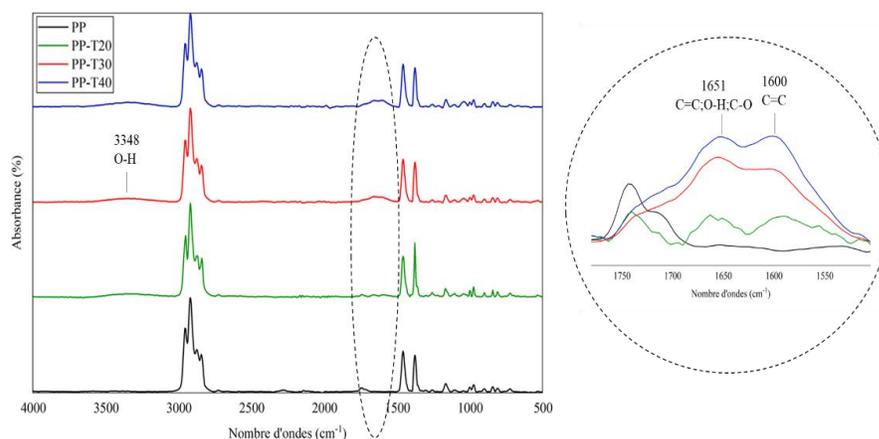


Figure 3.8 : Exemple des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des composites en PP avec différentes teneurs en fibres TMP

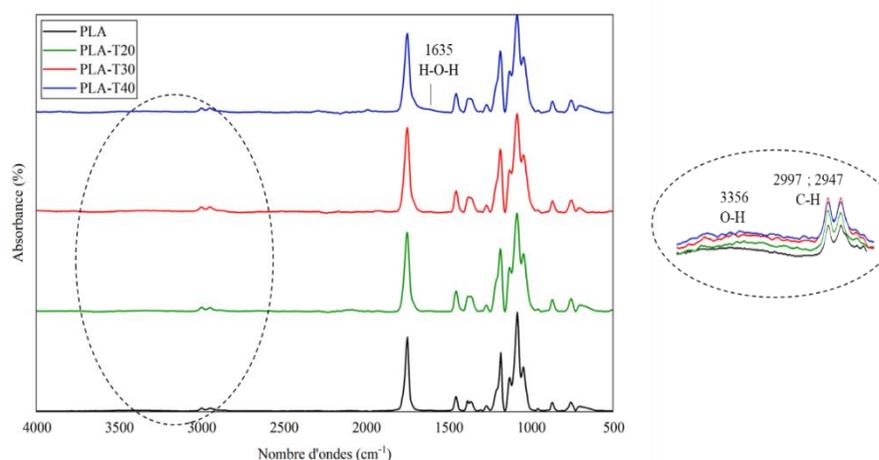


Figure 3.9 : Exemple des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des composites en PLA avec différentes teneurs en fibres TMP

- Après 4 mois d'immersion dans l'eau

Les analyses FTIR après le vieillissement nous ont permises de connaître les modifications des groupements chimiques présents à la surface des biocomposites et de comprendre les interactions fibre-matrice, avant et après absorption d'eau (Aparna et al., 2020). Pour les échantillons de PLA et de PP purs, après 4 mois d'immersion dans l'eau, les principales bandes polymériques dans la région des basses fréquences semblent demeurer inchangées.

L'ajout de fibres de bois s'est traduit par une augmentation de l'absorption d'eau, induisant une nette augmentation des bandes spectroscopiques caractéristiques de l'eau, notamment

pour les modes d'étirement OH dans la plage de 3500-3000 cm^{-1} et les modes de déformation H-O-H à 1650 cm^{-1} (Figure 3.10 et 3.11). L'intensité dans la région de 3352 cm^{-1} augmente proportionnellement avec la teneur en fibres et en raison de l'absorption d'eau, cette bande devrait être plus intense (Zombré, 2019). En outre, deux nouvelles bandes d'absorption apparaissent, centrées à 1651 et 1550 cm^{-1} (Figure 3.10). La bande d'absorption à 1651 cm^{-1} est attribuée aux vibrations H-O-H de l'eau absorbée par les fibres après une décohésion partielle de la matrice (Aparna et al., 2020). La bande d'absorption située vers 1550 cm^{-1} est associée aux cycles aromatiques présents dans la lignine des fibres (Wong et al., 2004). En effet, la lignine étant amorphe, la dégradation hydrolytique la cible en priorité. Cela favorise la pénétration des molécules d'eau dans les fibres TMP, entraînant une dégradation partielle de la charge. Ce phénomène provoque un gonflement du composite, accélérant ainsi sa dégradation comparativement à d'autres formulations. Nos résultats concordent en partie avec les conclusions de la littérature concernant les composites à base des fibres lignocellulosiques favorise l'hydratation de l'échantillon (Moliner et al., 2020).

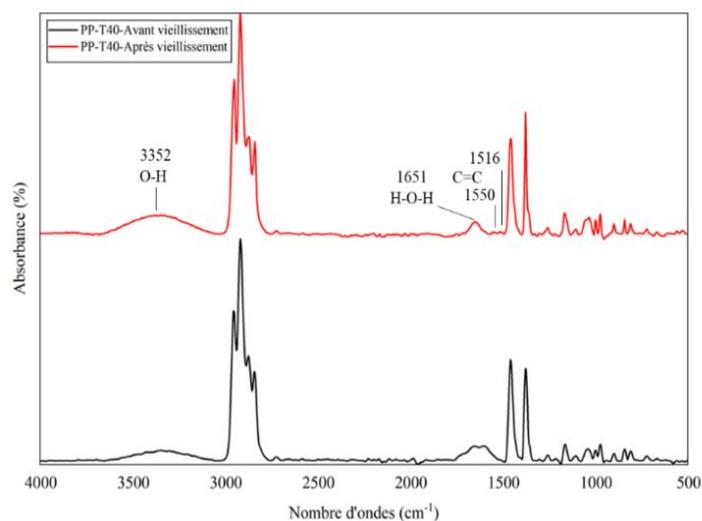


Figure 3.10 : Exemple des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des composites en PP-T40 avant et après vieillissement

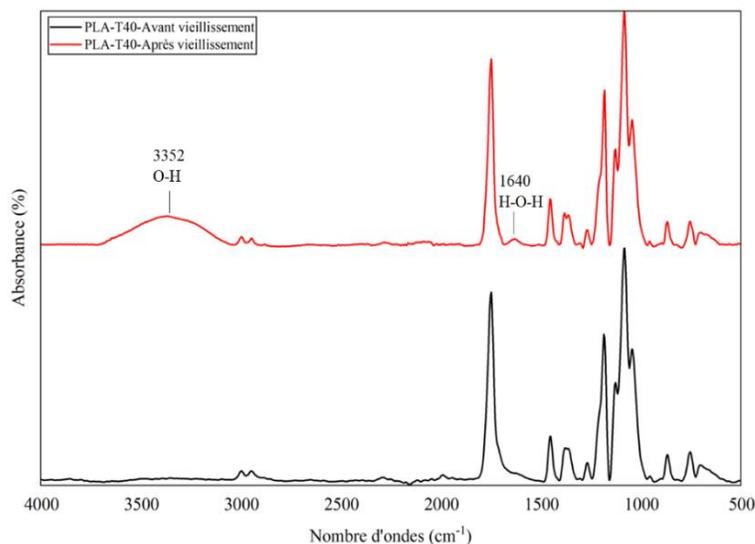


Figure 3.11 : Exemple des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des composites en PLA-T40 avant et après vieillissement

3.3. Analyse microscopique MEB

La morphologie des biocomposites influe directement leurs performances mécaniques, physiques et autres propriétés. Les microphotographies avant et après une période de 4 mois d'immersion dans l'eau des échantillons contenant 30 % de fibres de bois sont présentées dans la Figure 3.12. De manière générale, les composites à forte teneur en fibres de bois ont tendance à absorber et à gonfler considérablement lorsqu'ils sont immergés dans l'eau (ou exposés à une humidité élevée) (Moliner et al., 2020 ; Ratanawilai et Srivabut, 2022).

Les échantillons avant immersion dans l'eau présentent des surfaces relativement lisses (Figures 3.12 : a, b, c et d), tandis que les échantillons composites immergés après 4 mois (Figure 3.12 : a', b', c' et d') montrent des fissures en surface plus larges, avec des vides visibles entre la matrice et les fibres. L'apparition de ces fissures peut être expliquée par un gonflement hygroscopique, induisant d'importantes contraintes internes (Regazzi, 2016). Ces contraintes, potentiellement susceptibles d'amorcer la fissuration sous contrainte, conduisent à des dommages au polymère se traduisant par la formation de fissures. La formation de vides est également mentionnée dans la littérature (Espert et al., 2004 ; Le Duigou et al., 2014 ; Pantaloni et al., 2022) et s'explique par l'association des molécules d'eau les unes avec les

autres par des liaisons hydrogènes. Ces fissures ou vides dans les composites entravent le transfert des contraintes entre la matrice et les fibres, entraînant une détérioration des propriétés mécaniques (Khamtree et al., 2020). Lorsque la matrice et les fibres s'hydratent, une décohésion se produit entre ces deux composants. De plus, les biocomposites ont tendance à présenter une moindre résistance à l'humidité en raison de la présence de groupes -OH libres dans les molécules d'eau (Aparna et al., 2020). Ces molécules se diffusent aux interfaces entre la matrice polymère et les fibres de bois, provoquant une absorption d'eau élevée et un gonflement de l'épaisseur. Ce résultat est également en corrélation avec l'augmentation de l'intensité maximale des bandes spectroscopiques caractéristiques de l'eau dans les échantillons après immersion de FTIR, confirmant une adhésion interfaciale réduite.

En examinant les échantillons à sec (Figure 3.12 : b), les fibres sont liées à la couche de matrice et bien intégrées à celle-ci. En revanche, dans un échantillon humide, la fibre n'est pas complètement enveloppée par la matrice, ce qui entraîne un arrachement sévère des fibres et une plastification de la matrice autour de la fibre. Cela montre une réduction de la liaison interfaciale entre la fibre et la matrice, ainsi qu'une plastification de la matrice due à l'absorption d'eau. Les photographies MEB illustrent clairement la dégradation de l'interface fibre/matrice résultant de l'absorption d'eau. Une perte d'adhérence entre les fibres et la matrice, caractérisée par l'apparition de vides peut être notée. Les fibres semblent dégradées, avec une absence totale de la couche de pectine, et les microfibrilles sont clairement visibles (Figure 3.12 : c').

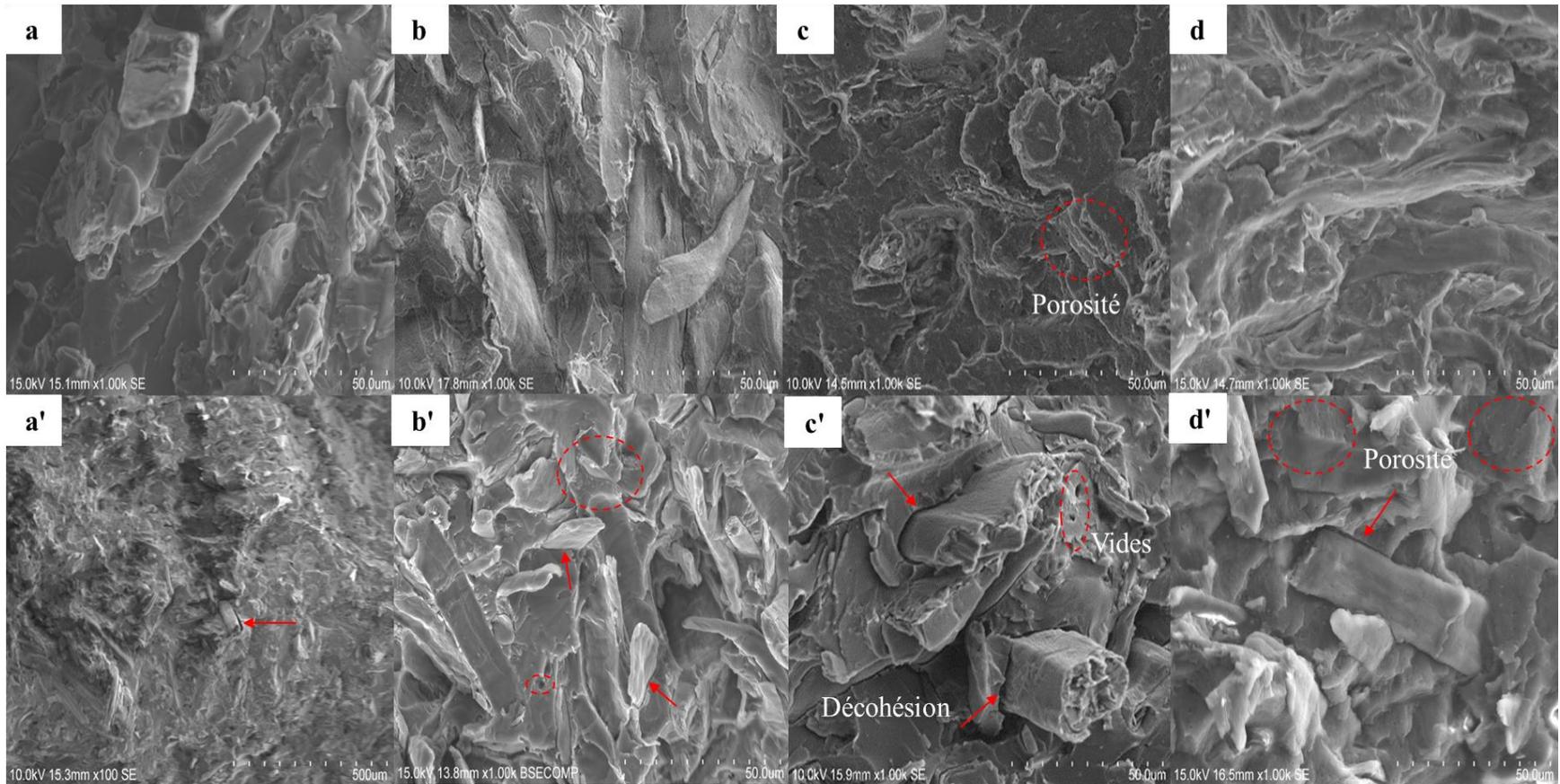


Figure 3.12 : MEB des compositions avec 30 % de fibres avant et après l'immersion : PLA-T (a, a'), PLA-K (b, b'), PP-T (c, c'), PP-K (d, d')

3.4. Analyses physiques

3.4.1. Comportement d'absorption de l'eau

Les propriétés physiques (absorption d'eau et gonflement d'épaisseur) ont été soumises à une analyse de variance à l'aide de la méthode ANOVA. À partir de cette analyse, nous avons étudié l'impact des facteurs examinés (temps d'immersion, type de fibre, proportion de fibre et matrice polymère) ainsi que leurs interactions, résumées dans le Tableau 3.5. Il a été observé que l'absorption et le gonflement variaient de manière significative en fonction du temps, des changements dans la matrice polymère ainsi que du type et de la proportion de fibres.

Tableau 3.5 : Résultats des analyses de variance (ANOVA) avec les valeurs de F et leurs significations avec les facteurs étudiés sur les propriétés physiques

Facteurs/ Interaction	M_t	G_e
Temps (α_i)	4,31***	8,04***
Fibre (β_j)	1,52 *	1,65 *
Teneur en fibre (γ_k)	21,91***	21,81***
Matrice (δ_l)	155,12***	70,91***
$\alpha_i \times \beta_j$	1,43 *	1,56 *
$\alpha_i \times \gamma_k$	4,94 ***	18,17***
$\alpha_i \times \delta_l$	2,57***	62,82***
$\gamma_k \times \delta_l$	4,05*	5,54*

M_t : Absorption d'eau, G_e : Gonflement en épaisseur; * : significatif à 0,05 ;

** : significatif à 0,01 ; *** : significatif à 0,001

La Figure 3.13 illustre la variation du pourcentage d'eau absorbée en fonction de la racine carrée du temps (en heures) pour toutes les formulations. La quantité d'eau absorbée par les différents biocomposites a été déterminée en calculant la différence de poids entre les échantillons immergés dans l'eau et les échantillons séchés. Le même comportement a été observé pour l'ensemble des compositions : les échantillons ont rapidement absorbé l'eau au cours des premiers jours, suivant une relation presque linéaire. Cette absorption a atteint une certaine valeur, appelée point de saturation, au-delà duquel aucune eau supplémentaire n'est

absorbée et où la teneur en eau à l'intérieur des composites reste constante (Wang et al., 2020).

Les fibres de bois sont responsables de l'absorption d'eau, se traduisant par une augmentation de l'épaisseur des composites en raison de leur nature hydrophile (Figure 3.14). Ce comportement de gonflement s'explique par la présence de groupes polaires hydroxyles dans la composition lignocellulosique, les rendant sensibles à l'humidité (Wang et al., 2020 ; Rejeb et al., 2021). En conséquence, une teneur plus élevée en fibres conduit à une absorption accrue d'eau, ce qui est montré à partir des essais de FTIR (Figure 3.9) et ce qui est en accord avec d'autres recherches antérieures (Espert et al., 2004; Kamau-Devers et al., 2019; Wang et al., 2020). De plus, la présence d'hétérogénéité dans ces matériaux engendre la formation de vides et de fissures au niveau des interfaces, favorisant ainsi une pénétration rapide de l'eau. Une teneur plus élevée en fibres augmente la probabilité de présence de cavités au sein des biocomposites, où l'eau peut être retenue (Migneault et al., 2014). En outre, la paroi cellulaire des fibres elle-même est hygroscopique et peut absorber davantage d'eau (Célineo et al., 2014).

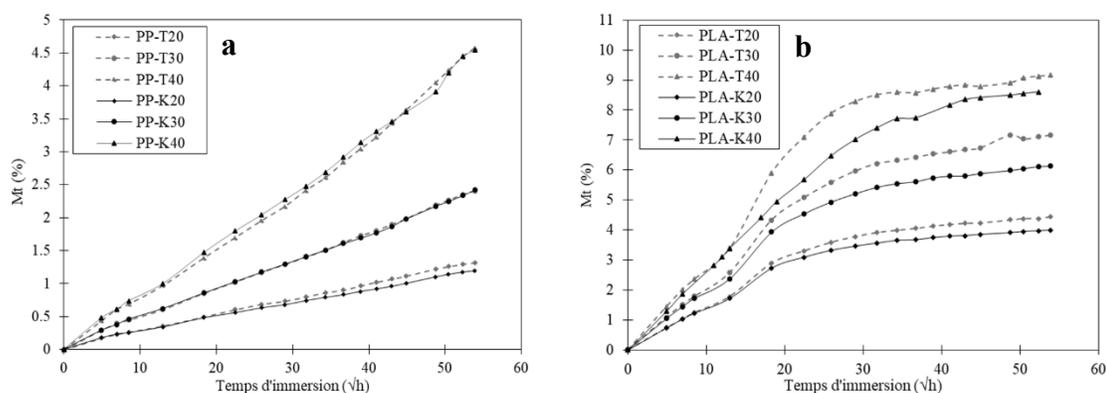


Figure 3.13 : Courbe d'absorption des composites avec différentes types et proportions de fibres : **a)** avec une matrice en PP **b)** avec une matrice en PLA

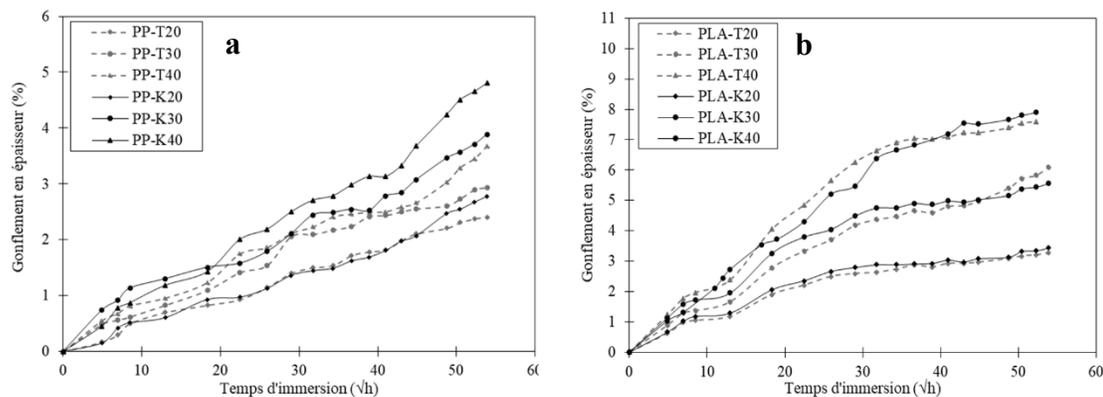


Figure 3.14 : Courbe de gonflement en épaisseur des composites avec différents types et proportions de fibres : **a)** avec une matrice en PP **b)** avec une matrice en PLA

Les tableaux 3.6 et 3.7 présentent les résultats statistiques de la méthode de comparaison des moyennes de l'absorption des différentes compositions, utilisée avec la méthode de Dunn Sidack. À l'aide de ces résultats, il est possible de déterminer à quelle période on observe un effet significatif sur l'absorption d'eau. En effet, les groupes qui n'ont aucune lettre en commun présentent une différence significative. Pour les composites ayant une matrice en PP (Tableau 3.6), après 2736 heures d'immersion, aucune différence significative n'est observée en termes d'absorption. En ce qui concerne les composites en PLA (Tableau 3.7), à partir de 2376 heures d'immersion, les échantillons se stabilisent et aucun effet significatif sur l'absorption n'est constaté.

La matrice choisie exerce une influence significative (Tableau 3.5) sur l'absorption d'eau et la stabilité dimensionnelle. Comparativement, les composites en PP ont manifesté une stabilité dimensionnelle supérieure par rapport aux composites en PLA, ce qui est appuyé par la littérature (Peltola et al., 2014 ; Rejeb et al., 2021). Cela est observé dans les allures des courbes et les analyses statistiques, où la cinétique d'absorption des composites avec le PP n'ont pas atteint la stabilité après 120 jours en immersion, contrairement à la cinétique des composites avec le PLA. En effet, le PP, en raison de son caractère hydrophobe et de l'absence de groupes polaires, a la capacité de protéger les composites de l'eau en formant un effet barrière autour des fibres de bois, réduisant l'absorption d'eau (Wang et al., 2020). En contraste, la nature hydrophile du PLA favorise la formation de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Ainsi, l'incorporation de fibres de bois au sein du PLA engendre une

augmentation du nombre de liaisons hydrogène et de groupes libres tant dans les fibres que dans le PLA lui-même (Ndazi et Karlsson, 2011).

Tableau 3.6 : Comparaison des moyennes de l'absorption par la méthode de Sidak pour les formulations avec une matrice en PP

Temps d'immersion (h)	Moyenne (M_t)	Groupes			
2904	2,742	A			
2736	2,674	A			
2544	2,558	A	B		
2376	2,441	A	B		
2016	2,221	A	B	C	
1680	2,008	A	B	C	
1512	1,906	A	B	C	D
840	1,407	A	B	C	D
336	0,924	A	B	C	D
168	0,649		B	C	D
72	0,476			C	D
24	0,306			C	D
0	0				D

Les disparités en termes d'absorption et de gonflement observées entre les composites fabriqués à partir de fibres TMP et Kraft peuvent être attribuées à la quantité résiduelle de lignine et d'hémicellulose dans les fibres (Joffre et al., 2013). Les composites avec PLA et à base de fibres Kraft ont démontré une moindre absorption d'eau et un gonflement d'épaisseur plus faible que leurs homologues à base de fibres TMP (Peltola et al., 2014; Soucy et al., 2014). Même si les fibres Kraft sont riches en cellulose et dépourvues de lignine, composant hydrophobe des fibres lignocellulosiques, leur caractère cristallin se traduit par une réduction des zones amorphes qui empêchent l'infiltration d'eau (Bouafif et al., 2009). Cette disparité est en partie expliquée par la plus grande cristallinité des fibres Kraft par rapport aux fibres TMP. Cette augmentation de la cristallinité réduit la présence de zones amorphes dans les composites, lesquelles sont susceptibles d'être pénétrées par l'eau (Bouafif et al., 2008 ; Soucy et al., 2014). De plus, les groupes hydroxyles situés en abondance à la surface des fibres

Kraft, résultant en une forte concentration en oxygène, réagissent de manière plus favorable avec les agents de couplage que les fibres contenant de la lignine. Cette interaction réduite avec les agents de couplage limite les sites propices à l'absorption d'eau. Ces distinctions trouvent leur explication dans la cristallinité accrue des fibres Kraft et leur meilleure adhésion interfaciale avec les polymères (Rejeb et al., 2021).

Tableau 3.7 : Comparaison des moyennes de l'absorption par la méthode de Sidak pour les formulations avec une matrice en PLA

Temps d'immersion (h)	Moyenne (M_t)	Groupes					
2904	6,612	A					
2736	6,547	A					
2544	6,504	A					
2376	6,466	A					
2016	6,317	A	B				
1848	6,283	A	B				
1008	5,839	A	B				
1512	5,768	A	B	C			
672	5,301	A	B	C	D		
504	4,796	A	B	C	D	E	
288	4,407	A	B	C	D	E	F
168	2,531		B	C	D	E	F
72	1,667			C	D	E	F
48	1,477				D	E	F
24	1,051					E	F
0	0						F

3.4.2. Modélisation du comportement d'absorption

Les analyses du mécanisme de diffusion et de cinétique ont été réalisées sur la base de la théorie de Fick et en ajustant les valeurs expérimentales à l'équation 3.1:

$$\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \log(k) + n \log(t) \quad (3.1)$$

Avec:

- k, n : paramètres contrôlant la cinétique de diffusion,
- k : constante traduit l'interaction entre le matériau et l'espèce diffusante,
- n : permet d'identifier le comportement de diffusion,
- t : temps d'immersion en heures.

La Figure 3.15 montre un exemple d'ajustement des données expérimentales à l'équation. Dans le Tableau 3.8, les valeurs des paramètres n et k résultant de l'ajustement sont fournies pour l'ensemble des échantillons.

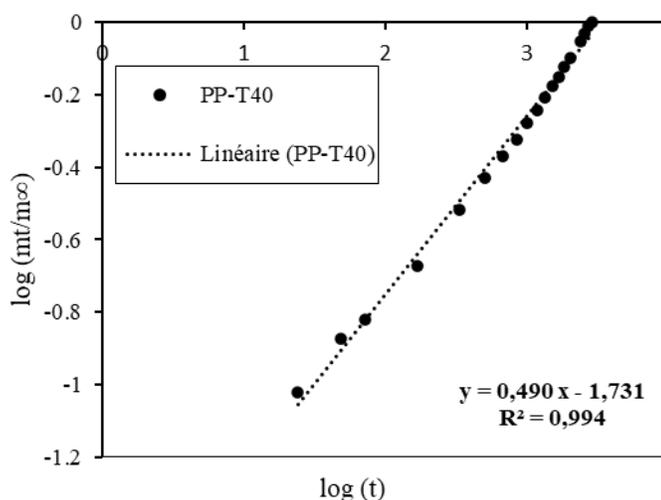


Figure 3.15 : Ajustement de la diffusion pour le composite PP-T40

L'absorption d'eau au sein des diverses compositions présente des similitudes avec le modèle de diffusion de Fick, étant donné que les valeurs de n sont bien uniformes pour l'ensemble des échantillons, et qu'elles s'approchent bien de la valeur $n = 0,5$. En effet, la valeur du coefficient $n = 0,5$ montre un comportement de diffusion Fickien, tandis qu'un $0,5 < n < 1$ correspond à une diffusion non Fickienne, voire anormale. L'absorption d'humidité dans les plastiques renforcés de fibres naturelles suit généralement le comportement Fickien (Espert et al., 2004 ; Mrad et al., 2018 ; Zhang et al., 2023).

Tableau 3.8 : Coefficients de diffusion des différentes compositions

Formule	20 %			30 %			40 %		
	n	k	D (cm ² .s ⁻¹) .10 ⁻⁶	n	k	D (cm ² .s ⁻¹) .10 ⁻⁶	n	k	D (cm ² .s ⁻¹) .10 ⁻⁶
PP-T	0,43	0,03	2,02	0,44	0,03	1,87	0,49	0,01	1,86
PP-K	0,40	0,04	1,89	0,44	0,03	1,84	0,48	0,02	1,85
PLA-T	0,37	0,06	6,01	0,31	0,05	5,10	0,39	0,05	5,66
PLA-K	0,34	0,07	6,57	0,37	0,06	5,69	0,39	0,05	5,35

L'étape suivante consiste en une analyse des paramètres de ce modèle théorique. Parmi ces paramètres, le coefficient de diffusion (D) est important pour le modèle de Fick, car il révèle la capacité des molécules de solvant à pénétrer à l'intérieur de l'échantillon. Au début du processus d'absorption et lorsque $\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0,5$, l'équation 3.2 peut être utilisée (Crank,1956) :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4\sqrt{t}}{h} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (3.2)$$

Selon cette équation, le coefficient de diffusion de l'humidité est obtenu à partir de la pente de la partie linéaire du tracé de $M_t/M_\infty = \left(\frac{\sqrt{t}}{h}\right)$; où h représente l'épaisseur de l'échantillon. Le Tableau 3.8 présente les valeurs du coefficient de diffusion de l'humidité obtenues pour l'ajustement de la partie linéaire de l'équation 3.2.

Les résultats du coefficient de diffusion ne permettent pas de tirer une conclusion nette sur l'influence du type de fibre. Il semblerait selon Espert et al. (2004) que la compatibilité entre les fibres et la matrice est ce qui influence plus fortement le comportement d'absorption des composites. Aussi, Mrad et al. (2018) ont démontré que l'absorption d'eau augmente avec la teneur en fibres. Cependant, cette tendance n'a pas été observée pour le coefficient de diffusion, car le coefficient D ne varie pas en fonction de la teneur en fibres. Ce dernier

paramètre influence la partie thermodynamique (solubilité) de l'absorption d'eau, mais n'affecte pas la composante cinétique (diffusion).

Les résultats expérimentaux de la diffusion ont été comparés à l'expression mathématique théorique de la loi de Fick, qui est donnée par l'équation 3.3:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D t (2n+1)^2}{h^2}\right) \quad (3.3)$$

La Figure 3.16 est obtenue en utilisant la fonction appropriée dans Matlab et appliqué pour différentes compositions. Nous pouvons donc conclure que les données expérimentales correspondent raisonnablement bien au mode de diffusion Fickien. Par conséquent, en utilisant ce modèle, le pourcentage d'absorption d'eau sera prédit en fonction du temps.

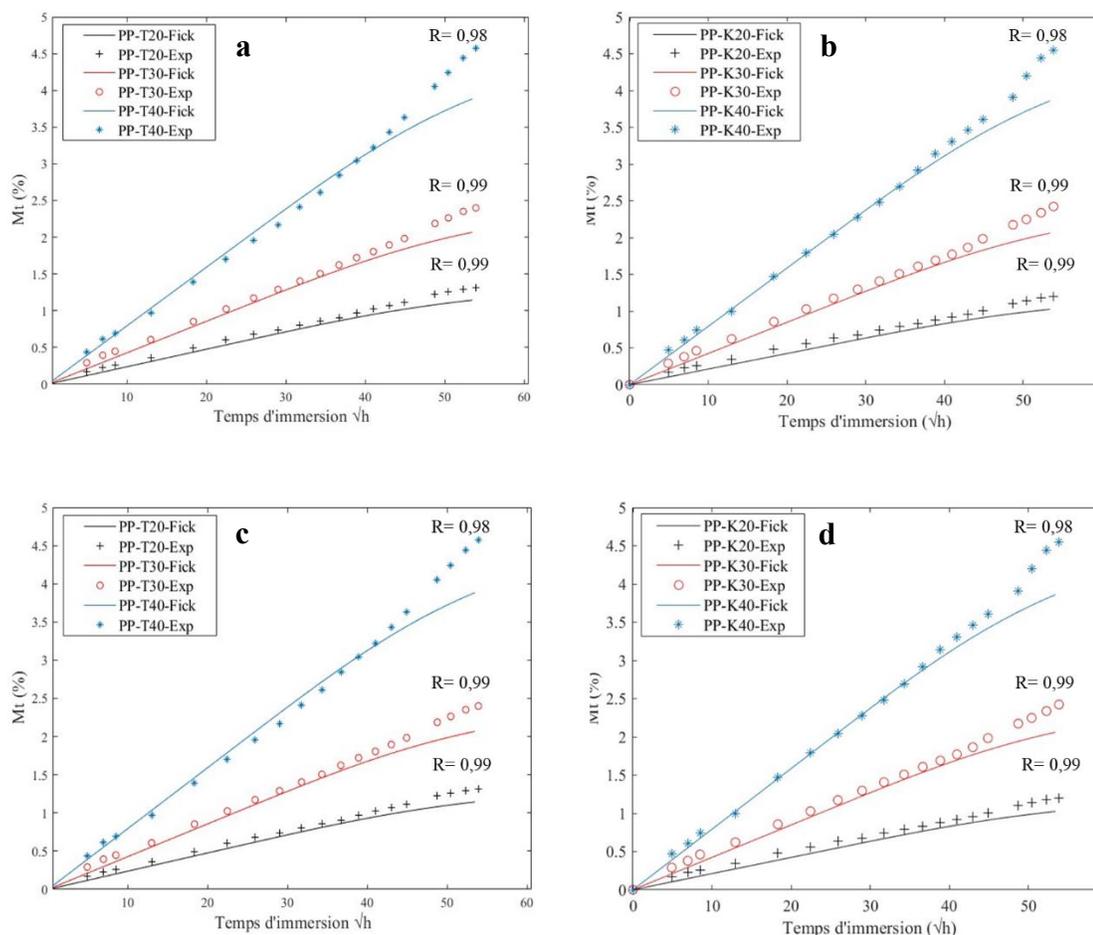


Figure 3.16 : Comparaison des courbes d'absorption expérimentales et théoriques des différentes biocomposites : **a)** PP-T **b)** PP-K **c)** PLA-T **d)** PLA-K

3.4.3. Analyse de la couleur

Après 4 mois d'immersion dans l'eau, une détérioration a été constatée par le changement de couleur des biocomposites avec une matrice en PLA (Figure 3.17 : a' et b'). Ce phénomène a déjà été observé dans des études antérieures (Pantani et al., 2015; Kamau-Devers et al., 2019; Ratanawilai et Srivabut, 2022). Tous les composites contenant du PLA ont subi une augmentation de leur luminosité et un changement complet de couleur, indiquant une décoloration et un éclaircissement. Les modifications des coordonnées de couleur sont présentées dans le Tableau 3.9. Une augmentation de la luminosité L^* est quantifiée, ce qui indique un éclaircissement pendant l'immersion dans l'eau. Cette augmentation de L^* peut en partie être attribuée à la scission des chaînes de liaisons polymères. La décomposition de la chaîne de PLA dans le composite résulte de la dégradation de la matrice polymère pendant l'immersion. Les valeurs a^* et b^* ont varié respectivement de 2,49 à 0,53 et de 12,84 à 4,54 pour les composites PLA-K40. La diminution de ces deux coordonnées de couleur indique une perte de teinte rouge et jaune des composites, probablement due à des réactions de charges ou d'agents de couplage qui altèrent les liaisons dans les composites. De plus, des études industrielles antérieures ont montré que les valeurs a^* et b^* ont tendance à diminuer en raison de l'oxydation de la lignine (Ratanawilai et Srivabut, 2022), conduisant à la formation de structures chromophores paraquinone (Zhang et al., 2023). En ce qui concerne les composites avec une matrice en polypropylène, aucune différence de couleur n'a été observée. Cela peut s'expliquer par une meilleure résistance du PP à la diffusion de l'eau.

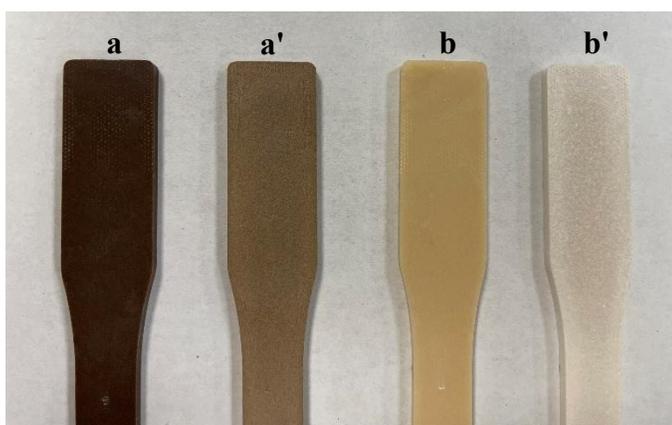


Figure 3.17 : Effet de l'immersion sur la couleur des composites: PLA-40T (**a**, **a'**), PLA-40K (**b**, **b'**)

Tableau 3.9 : Variation des couleurs de quelques compositions avant et après 4 mois en immersion dans l'eau

Composition	L*		a*		b*	
	0	4 mois	0	4 mois	0	4 mois
PP-T40	58,35	58,03	0,66	0,23	2,02	1,33
PP-K40	71,15	71,31	2,79	2,33	11,16	8,36
PLA-T40	56,85	63,51	1,24	0,64	2,68	3,71
PLA-K40	72,97	79,11	2,49	0,53	12,84	4,54

L* : Luminosité, a* : Axe vert-rouge, b* : Axe bleu-jaune

Le changement total de couleur (ΔE^*) des surfaces est un facteur essentiel dans l'analyse du produit. La Figure 3.18 présente la variation de ΔE^* avant et après 4 mois d'immersion dans l'eau à température ambiante pour les compositions ayant une teneur en fibres de 40 %. Nous observons une augmentation pour les composites ayant une matrice en PLA, indiquant principalement une décoloration ou un éclaircissement de la couleur. En revanche, pour les composites PP, la différence est négligeable.

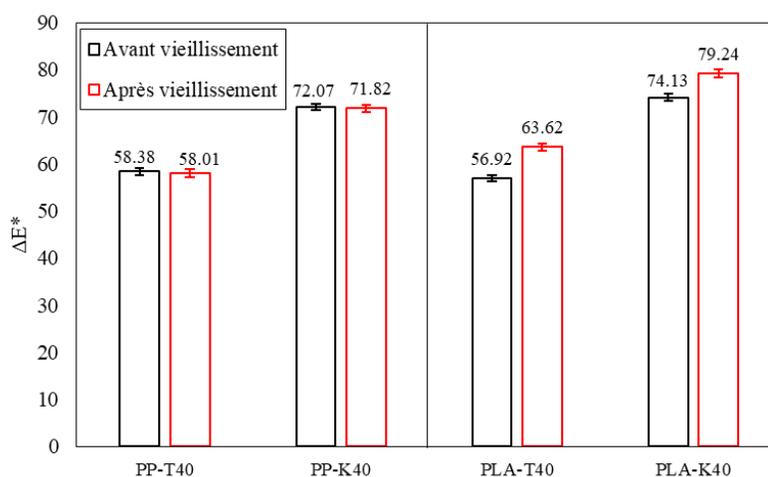


Figure 3.18 : Différence de couleur ΔE^* de quelques compositions avant et après 4 mois en immersion dans l'eau

3.5. Analyses mécaniques

Des essais mécaniques ont été réalisés avant l'immersion dans l'eau, ainsi qu'à différentes périodes (1 semaine, 1 mois, 2 mois, 3 mois et 4 mois), afin d'étudier l'effet de l'humidité sur

les propriétés mécaniques à long terme. Ensuite, l'effet de la teneur, du type des fibres et du polymère sur les propriétés mécaniques en flexion et en traction ont été étudiés. Les propriétés mécaniques étudiées sont; le module d'élasticité en traction MOE, le module de rupture MOR et la déformation à la rupture. Cette partie est suivie par une étude statistique et une modélisation de ces derniers paramètres pour étudier l'influence du temps d'immersion et de l'absorption d'eau à long terme.

3.5.1. Analyse statistique

Le tableau 3.10 présente les résultats statistiques des analyses de variance des propriétés mécaniques. L'objectif est d'étudier l'effet des facteurs intégrés dans ce projet (temps d'immersion, choix et type de fibre et choix de la matrice) sur les propriétés mécaniques en traction et flexion. D'après ces résultats, on remarque que tous les facteurs ont des effets significatifs sur le module d'élasticité (MOE) et la résistance en flexion (MOR). En ce qui concerne la déformation à la rupture, on a constaté que le temps n'a pas un effet significatif, par la suite les interactions entre les facteurs n'ont pas produit des résultats significatifs.

Tableau 3.10 : Résultats des analyses de variance (ANOVA) avec les valeurs de F et leurs significations pour chaque source de variation sur les propriétés mécaniques

Facteurs/ Interaction	Traction			Flexion		
	MOE	MOR	ε_r	MOE	MOR	ε_r
Temps (α_i)	15,25***	11,02***	2,37 n.s	23,38***	30,14***	4,03**
Fibre (β_j)	5,62*	23,95***	12,77***	4,34*	12,64***	30,45***
Teneur (γ_k)	322,38***	9,66**	22,87***	59,53***	4,24 *	4,58**
Matrice (δ_l)	125,5 ***	68,34***	54,43***	239,93***	4,34*	149,32***
$\alpha_i \times \beta_j$	0,07 n.s	2,54*	1,26 n.s	0,1 n,s	1,39 n.s	0,91 n.s
$\alpha_i \times \gamma_k$	39,81***	3,08 *	0,01 n.s	17,07***	3,41 *	0,81 n.s
$\alpha_i \times \delta_l$	206,59***	40,97***	0,33 n.s	59,015***	11,61***	0,81 n.s
$\gamma_k \times \delta_l$	30,37***	5,85**	0,44 n.s	7,81***	4,87**	0,66 n.s

MOE : Module d'élasticité, MOR : Module de rupture et ε_r déformation à la rupture

* : significatif à 0, 05; ** : significatif à 0,01; *** : significatif à 0,001; n.s : non significatif

3.5.2. Module d'élasticité MOE

Le module d'élasticité représente la capacité du matériau à résister à la déformation en réponse à une force de traction ou flexion appliquée. Cette propriété mécanique est d'une importance capitale pour évaluer la performance des matériaux dans diverses applications. Dans cette étude, nous avons effectué un suivi attentif du MOE en traction et en flexion avant, après le vieillissement et dans différentes périodes. Notre objectif est d'étudier l'influence de différents facteurs sur cette propriété mécanique. Les valeurs du MOE en traction et en flexion ont été analysées avant et après le vieillissement des différents composites, et les résultats ont été illustrés dans les histogrammes ci-dessous (Figures 3.19 et 3.20).

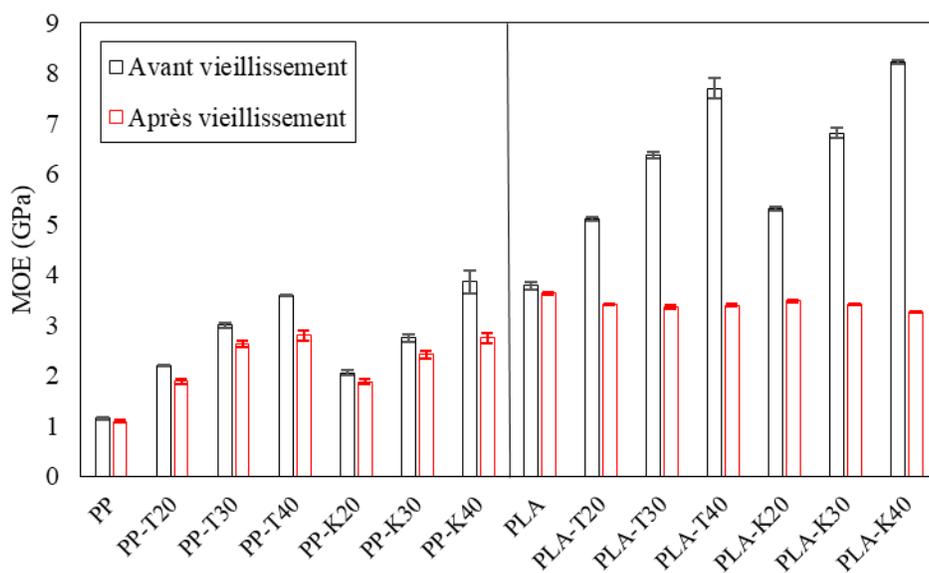


Figure 3.19 : Module d'élasticité en traction avant et après le vieillissement en immersion dans l'eau

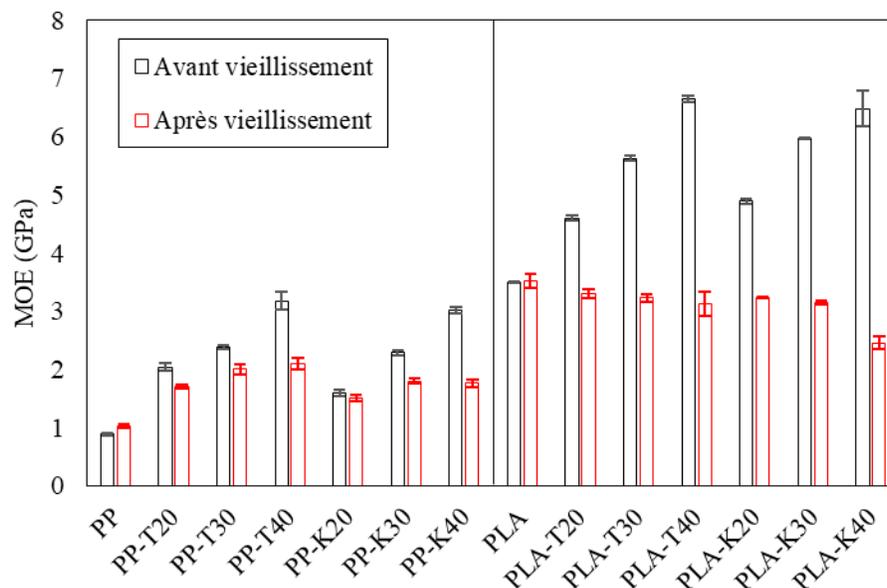


Figure 3.20 : *Module d'élasticité en flexion avant et après vieillissement en immersion dans l'eau*

Si l'on étudie les valeurs de MOE avant vieillissement, l'ajout des fibres de bois dans les deux types de matrice (PP et PLA) augmente la rigidité des polymères (Huda et al., 2006). L'effet est un peu plus notable avec la matrice en polypropylène, car elle présente initialement des caractéristiques de rigidité inférieures. Dans les composites PLA, les fibres Kraft offrent les meilleures performances, tandis que dans le cas du PP, les valeurs de rigidité les plus élevées sont obtenues lorsque des fibres TMP sont utilisées. Ces constatations concordent avec les conclusions obtenues par Peltola et al. (2013). D'après la littérature les fibres TMP sont plus rigides que les fibres Kraft en raison des différences dans leur composition chimique. Il est également suggéré que la lignine est hydrophobe et pourrait agir comme un agent compatibilisant, améliorant ainsi l'adhérence de la fibre à la matrice (Soucy et al., 2014). De plus, ce comportement supérieur du TMP est probablement dû à sa meilleure dispersion et orientation dans la matrice PP non polaire. Cependant, cette explication ne s'applique pas dans le cas des composites avec PLA. Dans ces derniers, les fibres Kraft offrent de meilleures performances. En effet, les fibres Kraft sont plus hydrophiles (riches en groupes hydroxyles), ce qui pourrait favoriser une bonne dispersion de ces fibres dans la matrice PLA (Peltola et al., 2013).

Après une immersion de 4 mois dans l'eau, les valeurs de MOE diminuent pour tous les mélanges composites. Cet effet est particulièrement marqué pour les composites ayant une teneur en fibres plus élevée. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que l'absorption d'eau affaiblit la liaison interfaciale entre la fibre et la matrice. Cependant, les propriétés en flexion et en traction dépendent généralement de la présence de vides ou de fissures au sein des échantillons de composites (le Duigou et al., 2009 ; Pantaloni *et al.*, 2022). De plus, le gonflement des fibres au sein des composites engendre principalement la formation de vides ou de microfissures, réduisant ainsi l'adhérence entre le plastique et le bois (Assarar et al., 2011; Tamrakar et Lopez-Anido et al., 2011; Ratanawilai et Srivabut., 2022). Cela est déjà observé dans les images au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 3.12), montrant la présence de différents changements microstructuraux après l'immersion dans l'eau. Par exemple la formulation de PP-K40, ce qui conduit à une réduction de 29 % en traction et de 42 % en flexion. Une diminution encore plus significative est observée dans les composites avec une matrice en PLA, où les valeurs chutent jusqu'à 60 % en traction et 62 % en flexion. Cela confirme que les composites à base de PP présentent une meilleure résistance à l'eau par rapport aux composites à base de PLA, en raison du caractère hydrophobe du PP (Peltola et al., 2014).

Pendant le processus de vieillissement, certains composants présents à la surface des fibres sont progressivement éliminés de l'échantillon, provoquant un décollement interfacial et modifiant ainsi la surface d'interface (Dhakal et al., 2007; Joseph et al., 2002; Le Duigou et al., 2014). Des auteurs tels que Chen et al. (2009) avancent que même en l'absence d'études spécifiques, une dégradation enzymatique pourrait se produire lors d'une immersion prolongée. L'ensemble de ces phénomènes engendre une diminution des propriétés mécaniques et, par conséquent, réduit la durabilité des composites renforcés par des fibres végétales.

Les propriétés mécaniques du PLA et du PP pur ne montrent pas d'évolution significative au cours du vieillissement, avec une valeur de module presque constante. En effet, pour le PLA, il n'y a pas de recristallisation locale attendue. Ceci est conforme aux attentes car la rigidité du PLA est relativement peu sensible au vieillissement par immersion à 25 °C. Par exemple, Deroiné et al. (2014) ont signalé qu'après un vieillissement de six mois dans de

l'eau distillée à 25 °C, le PLA vierge n'avait montré aucune diminution des propriétés mécaniques. Quant au PP, en tant que polymère hydrophobe, il présente une grande résistance à l'eau et donc son comportement mécanique n'évolue pas non plus.

3.5.3. Module de rupture MOR

Le Module de Rupture (MOR), également connu sous le nom de résistance à la rupture, est une mesure de la résistance d'un matériau à la rupture sous une charge appliquée en mode de flexion ou traction. Les histogrammes présentés ci-dessous (Figures 3.21 et 3.22) illustrent la variation de ce module en traction et en flexion après une période de 4 mois d'immersion dans l'eau, en fonction des différentes compositions.

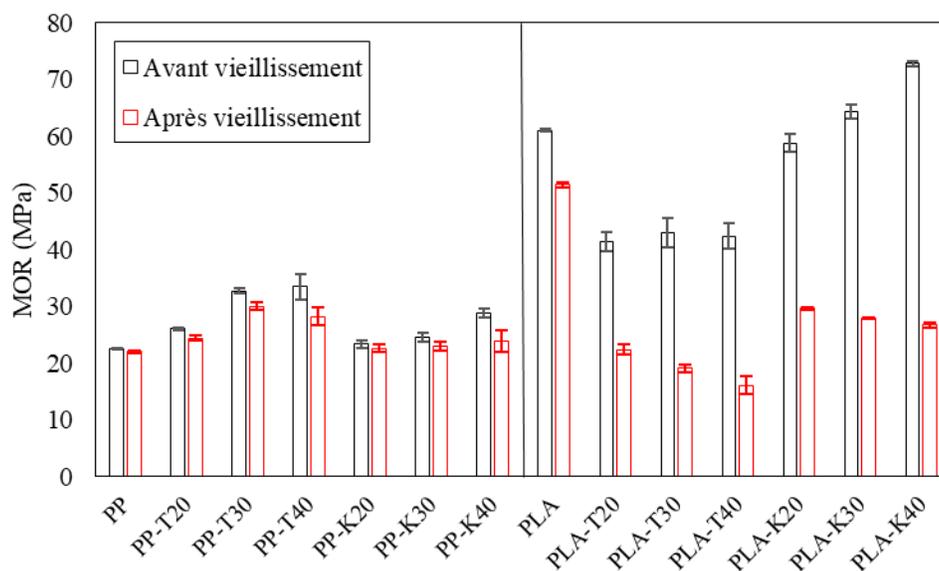


Figure 3.21 : Contrainte maximale en traction avant et après le vieillissement en immersion dans l'eau

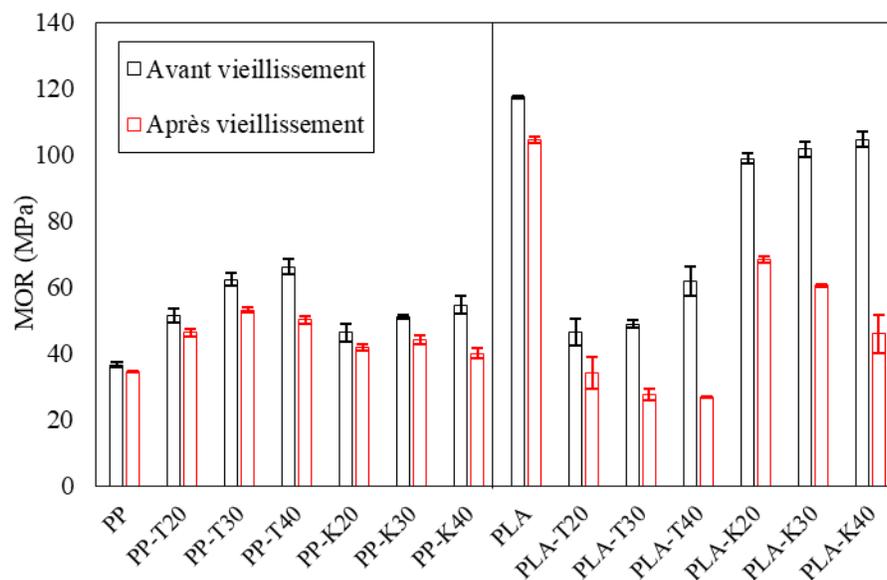


Figure 3.22 : Contrainte maximale en flexion avant et après le vieillissement en immersion dans l'eau

D'après les résultats avant vieillissement, une augmentation significative de la résistance maximale (en traction et en flexion) est constatée en corrélation avec l'accroissement de la teneur en fibres par rapport au PP pur. Ce constat met en évidence l'influence renforçant des composants lignocellulosiques au sein d'une matrice polymérique. Tous les types de fibres de pâte manifestent un effet de renforcement vis-à-vis du PLA, avec le Kraft se démarquant par la valeur la plus élevée avec le PLA. En effet, il est reconnu que la teneur en cellulose exerce un impact positif sur les propriétés mécaniques et physiques des composites.

Après une immersion de 4 mois dans l'eau, une détérioration de la résistance est mesurée, tant en traction qu'en flexion. La formulation PP-K40 présente une réduction de 17 % en traction et de 26 % en flexion. En ce qui concerne les compositions PLA-K40, les valeurs de réduction sont encore plus marquées, atteignant 63 % en traction et 56 % en flexion.

La résistance à la rupture (MOR) dépend du mécanisme de rupture des échantillons, dépendant du mécanisme de rupture (rupture par fissuration, rupture par fragilisation, rupture par déformation plastique, etc.) qui sont dépend du matériau spécifique ainsi que de divers facteurs, y compris la structure, la composition et les conditions de chargement. Lors de

l'immersion dans l'eau, les échantillons perdent leur adhérence interfaciale, entraîne la formation de défauts et de fissures dans le matériau (Lin et al., 2002 ; Ratanawilai et Srivabut, 2022). La MOR est également influencée par les propriétés de rupture propres à chaque composant, ainsi que par les interactions entre eux, la distribution du renfort et l'accumulation des dégradations résultant du vieillissement, conformément aux recherches menées par Le Duigou et al. (2014). L'augmentation des groupes -OH libres dans les composites et leur absorption à long terme sont responsables de la diminution de la résistance mécanique des composites. Selon les publications d'Azwa et al. (2013), le gonflement des fibres provoque l'apparition de fissures et de contraintes excessives dans la matrice environnante.

3.5.4. Déformation à la rupture

La déformation à la rupture en traction et flexion se réfère à la mesure de la déformation subie par un matériau lorsqu'il atteint le point de rupture ou de défaillance sous l'application d'une force de traction ou d'une force de flexion. Cette propriété était mesurée afin d'évaluer l'effet d'une immersion prolongée dans l'eau à long terme.

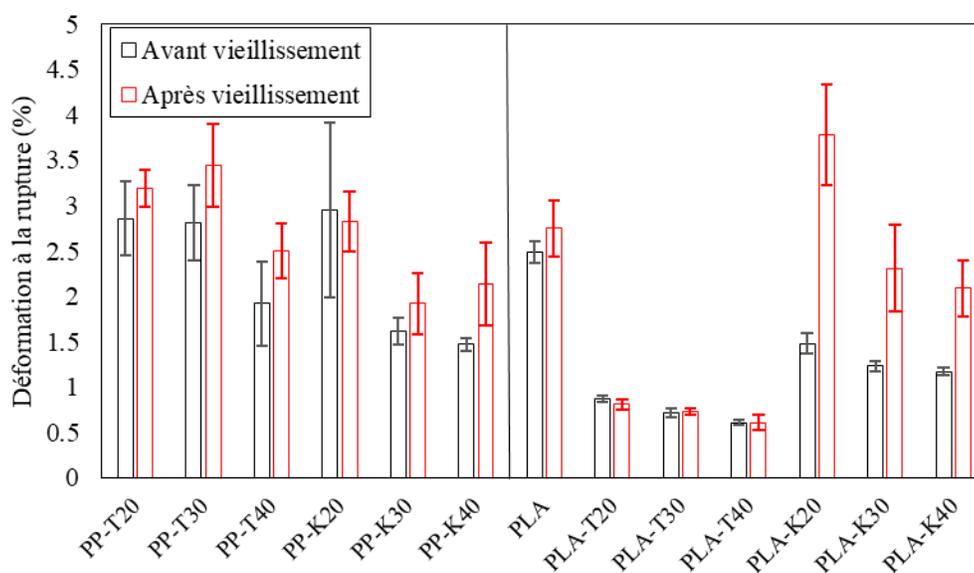


Figure 3.23 : Déformation à la rupture en traction avant et après le vieillissement en immersion dans l'eau

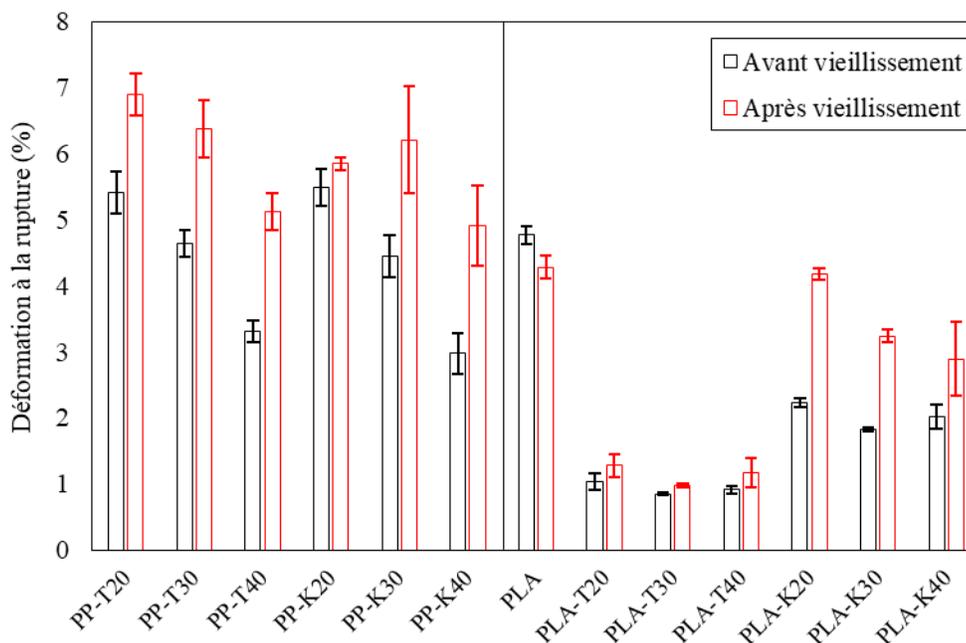


Figure 3.24 : Déformation à la rupture en flexion avant et après le vieillissement en immersion dans l'eau

Si l'on examine l'effet de la matrice avant le vieillissement sur la déformation (Figure 3.23 et 3.24), les composites avec une matrice en PP présentent des valeurs de déformation à la rupture plus élevées que les composites en PLA. Cette différence s'explique par les comportements respectifs des matériaux en cas de rupture. En effet, le PP est reconnu pour son caractère ductile, tandis que le PLA a un comportement fragile. L'ajout de fibres de bois réduit la déformation à la rupture, ce qui rend les matériaux composites plus ou moins fragiles. En réalité, au cours du processus de fabrication des composites à base de fibres lignocellulosiques, il est complexe de maîtriser les liaisons interfaciales entre les fibres et le polymère, ainsi que la porosité. En raison de ces défauts, les matériaux composites perdent en résilience.

On remarque que certaines compositions deviennent plus ductile avec le temps d'immersion (Suardana et al., 2011). La déformation à la rupture change à la suite de l'absorption d'eau. Pour les échantillons à faible teneur en fibres, l'eau agit en tant que plastifiant, induisant ainsi une légère augmentation des valeurs de déformation (Espert et al., 2004). L'accroissement de la déformation à la rupture peut être attribué à l'effet de

plastification au sein des fibres et aux interfaces fibre/PLA. Chow et al. (2005) ont noté une forte augmentation de l'allongement à la rupture des composites en polypropylène renforcés avec des fibres de sisal après une immersion de 3 heures dans l'eau. Cette augmentation est notable pour les composites à faible teneur en fibres immergés dans de l'eau à basse température, particulièrement ceux utilisant du PP comme matrice (Espert et al., 2004).

3.5.5. Modélisation du comportement mécanique

D'après les parties précédentes, nous comprenons que l'immersion dans l'eau à température ambiante affecte la microstructure des biocomposites, et par conséquent, leurs propriétés mécaniques. Donc, il est important de comprendre l'évolution du comportement de ces matériaux, même en utilisant des outils de prédiction simple, pour comprendre cette détérioration. Cela nous conduit à recueillir les résultats des propriétés mécaniques à différentes périodes d'immersion dans l'eau. Ensuite, une base de données est créée dans le but d'étudier l'évolution à long terme de ces propriétés en fonction du temps. Enfin, une modélisation a été réalisée par l'utilisation des modèles de régression mathématique à l'aide du logiciel OriginLab. Outre la quantification de la dégradation des propriétés mécaniques du matériau composite due au vieillissement hydrique, des modèles mathématiques décrivant la dégradation sont également rapportés en fonction du temps d'immersion (Li et al., 2017 ; Attukur Nandagopal et al., 2020 ; Kowshik et al., 2021). Peu d'études récentes existent sur le développement des modèles mathématiques des biocomposites pour prédire les propriétés mécaniques (Tamrakar et al., 2011; Lv et al., 2018). D'où l'intérêt de cette partie qui nous permette de prédire à long terme les propriétés mécaniques des biocomposites

Les Figures 3.25 et 3.26 présentent l'ensemble des points du MOE et du MOR. Ces paramètres ont été tracés à partir des essais de traction réalisés sur les spécimens humides après les tests d'absorption menés à 21 °C. La dégradation de ce module a été ajustée à la courbe des points de données et en utilisant une fonction de décroissance exponentielle pour les composites ayant une matrice en PLA (Tableau 3.11 et 3.12).

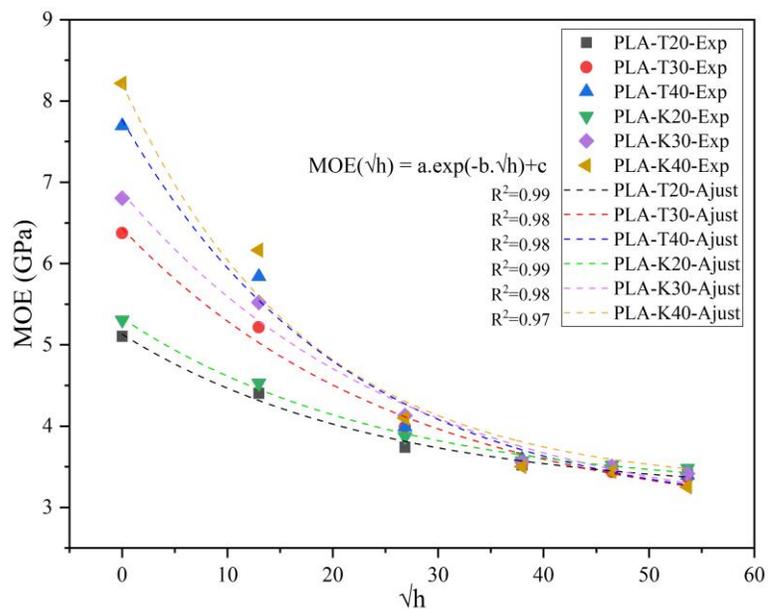


Figure 3.25 : Ajustement des résultats expérimentales du MOE en traction des composites PLA, lors d'immersion, par des modèles mathématiques

Tableau 3.11 : Modèle mathématique avec les constantes du MOE en traction en fonction de la racine carré du temps d'immersion (en \sqrt{h} heure) des composites PLA

MOE (Traction)	Équation	a	b	c	R^2
PLA-T20	$MOE(\sqrt{h}) = a \cdot \exp(-b \cdot \sqrt{h}) + c$	1,974	0,04	3,156	0,99
PLA-T30		3,658	0,037	2,774	0,99
PLA-T40		4,892	0,046	2,877	0,98
PLA-K20		2,145	0,040	3,183	0,99
PLA-K30		4,150	0,037	2,727	0,98
PLA-K40		4,964	0,057	3,254	0,97

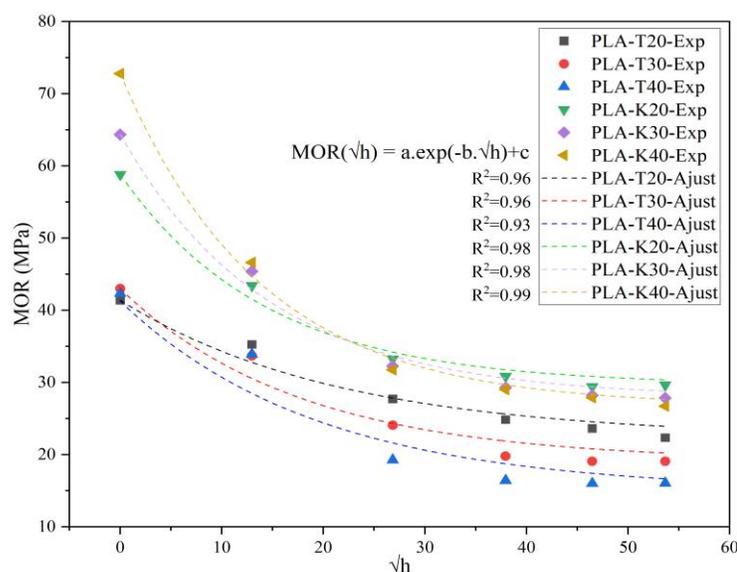


Figure 3.26 : Ajustement des résultats expérimentales du MOR en traction des composites PLA, lors d'immersion, par des modèles mathématiques

Tableau 3.12 : Modèle mathématique avec les constantes du MOR en traction en fonction de la racine carré du temps d'immersion (en \sqrt{h} heure) des composites PLA

MOR (Traction)	Équation	a	b	c	R^2
PLA-T20	$MOR(\sqrt{h}) = a \cdot \exp(-b \cdot \sqrt{h}) + c$	19,054	0,046	22,348	0,96
PLA-T30		23,918	0,056	19,082	0,96
PLA-T40		26,277	0,051	15,023	0,93
PLA-K20		29,171	0,071	29,661	0,98
PLA-K30		36,491	0,068	27,882	0,98
PLA-K40		46,085	0,072	26,714	0,99

La décroissance exponentielle s'explique par l'importante influence de la matrice en PLA sur la dégradation mécanique en présence d'une forte humidité. La MOE a diminué rapidement et de manière significative, à mesure que le pourcentage d'absorption d'eau augmentait. Cependant, lorsque le taux d'absorption d'eau s'est ralenti, la dégradation de la MOE s'est également stabilisée. Par conséquent, il semble que le processus d'absorption d'eau soit le principal facteur influençant la dégradation de la MOE (Tamrakar et Lopez-Anido,

2011). De plus, la teneur en humidité absorbée dans les échantillons composites peut être différente même si le temps d'immersion est le même. C'est pour cette raison que les composites avec une matrice en PP présente une dégradation moins importante par rapport aux compositions avec du PLA.

Le modèle de décroissance exponentielle utilisé, tel que défini dans l'équation 3.4, a été formulé par Phani et Bose. (1986) dans le but de prédire la résistance à la flexion d'un matériau composite en polyester renforcé de fibres de verre lorsqu'il est immergé dans de l'eau distillée :

$$\sigma(t) = (\sigma_0 - \sigma_\infty)\exp(-t/\tau) + \sigma_\infty \quad (3.4)$$

La résistance à l'équilibre (σ_∞) dans le modèle actuel représente la limite inférieure de la résistance du matériau composite vieilli par hygrothermie, tandis que σ_0 représente la résistance initiale avant l'immersion dans l'eau. Le modèle mathématique appliqué dans notre étude pour les composites avec une matrice en PLA est présenté en équation 3.5 :

$$\text{MOE ou MOR}(\sqrt{h}) = a \cdot \exp(-b \cdot \sqrt{h}) + c \quad (3.5)$$

En identifiant les constantes, a et c correspondent respectivement à $(\text{MOE}_0 - \text{MOE}_\infty)$ et MOE_∞ . La constante b est une caractéristique temporelle liée à la température, comme indiqué dans la littérature. Les valeurs des paramètres de tous les modèles sont répertoriées dans les Tableaux 3.13 et 3.14. Les courbes des valeurs expérimentales et des données générées par le modèle sont similaires, suggérant ainsi que l'équation 3.5 ainsi que les constantes spécifiques, à savoir a , b et c , sont appropriées pour prédire les valeurs en fonction de la durée d'immersion. Les analyses de régression ont démontré que le modèle d'ajustement correspondait bien aux données expérimentales, avec des coefficients de corrélation tous supérieurs à 0,95.

La diminution est très significative après une semaine d'immersion dans l'eau, surtout pour les composites ayant une teneur élevée en fibres. À partir de deux mois d'immersion, tous les composites avec du PLA présentent une valeur de MOE (en traction) presque identique ($\sim 3,5$ GPa), et cette valeur se stabilise progressivement. Par conséquent, nous pouvons en conclure que, indépendamment du type et du pourcentage des fibres, les propriétés mécaniques se stabilisent une fois que la saturation en eau est atteinte.

Concernant les composites avec une matrice en PP, il a été observé que la MOE (Figure 3.27) et la MOR (Figure 3.28) diminuent de manière quasiment linéaire avec le temps. Ce comportement étant représenté par un modèle de régression linéaire ou polynomiale. Cette tendance peut s'expliquer par la nature hydrophobe du polypropylène, qui absorbe moins d'eau en comparaison avec le PLA. L'absorption et la saturation des composites à base de PP se déroulent de manière plus lente que celles des composites à base de PLA, ce qui donne lieu à des variations distinctes des propriétés mécaniques. Les équations 3.13 et 3.14 de régression pour les composites ayant une matrice en PP sont les suivantes :

$$\text{MOE}(\sqrt{h}) = a.(\sqrt{h})^2 + b.\sqrt{h} + c \quad (3.6)$$

$$\text{MOR}(\sqrt{h}) = a.\sqrt{h} + b \quad (3.7)$$

Les paramètres a , b et c de chaque compositions (Tableaux 3.13 et 3.14) ont été obtenus en ajustant l'équation aux données à l'aide du logiciel OriginLab.

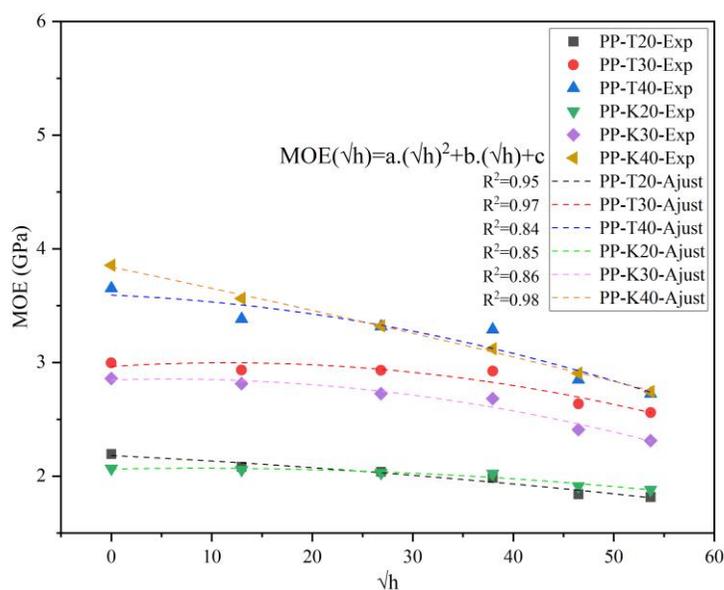


Figure 3.27 : Ajustement des résultats expérimentales du MOE en traction des composites PP, lors d'immersion, par des modèles mathématiques

Tableau 3.13 : *Modèle mathématique avec les constantes du MOE en traction en fonction de la racine carré du temps d'immersion (en \sqrt{h} heure) des composites PP*

MOE (Traction)	Équation	a	b	c	R ²
PP-T20		-2,8E-5	-0,0041	2,178	0,96
PP-T30		-1,29E-4	0,0002	2,984	0,97
PP-T40	$MOE(\sqrt{h}) = a. (\sqrt{h})^2 + b. \sqrt{h} + c$	-3,38E-4	0,0055	3,496	0,84
PP-K20		-1,24E-4	0,0035	2,047	0,85
PP-K30		-2,52E-4	0,0066	2,750	0,86
PP-K40		-7,18E-5	-0,0160	3,830	0,98

D'après les travaux de Ratanawilai et Srivabut (2022), une absorption rapide de l'eau par les échantillons au cours de la première semaine est observable, suivie d'une augmentation plus lente jusqu'à atteindre un point de saturation, engendrant une diminution de la résistance à la rupture (MOR) et le module de rigidité (MOE), à la fois en traction et en flexion. Cependant, au-delà de cette période, la diminution devient significative et se stabilise (Hamel et al., 2015). Si la teneur en fibres est réduite de manière que l'absorption d'eau ne dépasse pas 5 %, il est possible que l'absorption d'eau ait un effet positif sur la résistance. Néanmoins, en raison de la formation de microfissures et d'un affaiblissement localisé de la matrice polymère, ainsi que de la perte d'adhérence entre les particules de bois et la matrice polymère, la rigidité initiale ne peut être retrouvée.

On peut remarquer des modèles mathématiques qui diffèrent en fonction du polymère utilisé, ce qui signifie qu'on ne peut pas se baser uniquement sur ces modèles qui sont une fonction du temps d'immersion. L'absorption d'eau influence de manière significative les propriétés mécaniques. Il est donc intéressant de développer des modèles prédisant les propriétés mécaniques en fonction de la quantité d'eau absorbée. D'où l'intérêt de faire une régression mathématique du module de rigidité en traction (MOE) du PP (Figure 3.29) et du PLA (Figure 3.30) en fonction de l'absorption d'eau.

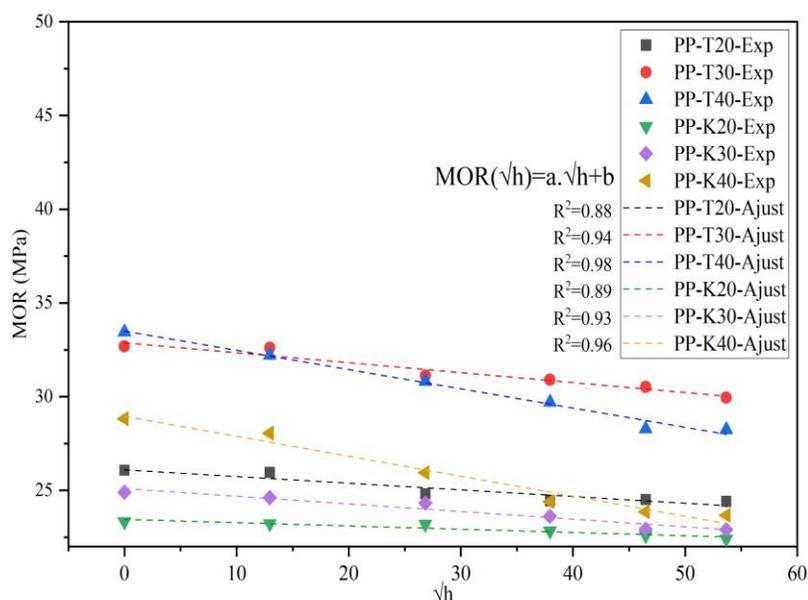


Figure 3.28 : Ajustement des résultats expérimentales du MOR en traction des composites PP, lors d'immersion, par des modèles mathématiques

Tableau 3.14 : Modèle mathématique avec les constantes du MOE en traction en fonction de la racine carré du temps d'immersion (en \sqrt{h} heure) des composites PP

MOR (Traction)	Équation	a	b	R^2
PP-T20	$MOR(\sqrt{h}) = a\sqrt{h} + b$	-0,035	26,09	0,88
PP-T30		-0,053	32,87	0,94
PP-T40		-0,101	33,51	0,98
PP-K20		-0,017	23,45	0,89
PP-K30		-0,041	25,09	0,93
PP-K40		-0,102	28,95	0,96

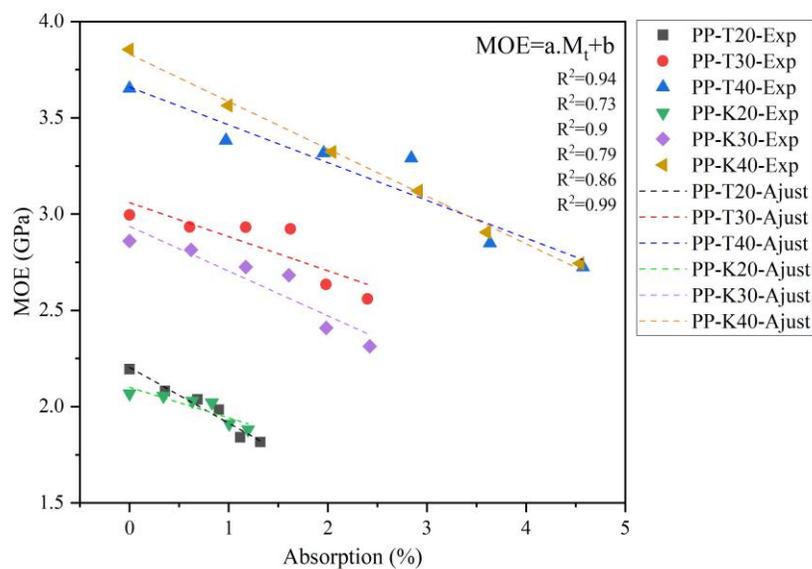


Figure 3.29 : Évolution du module d'élasticité en traction (MOE) en fonction de l'absorption pour les composites en PP

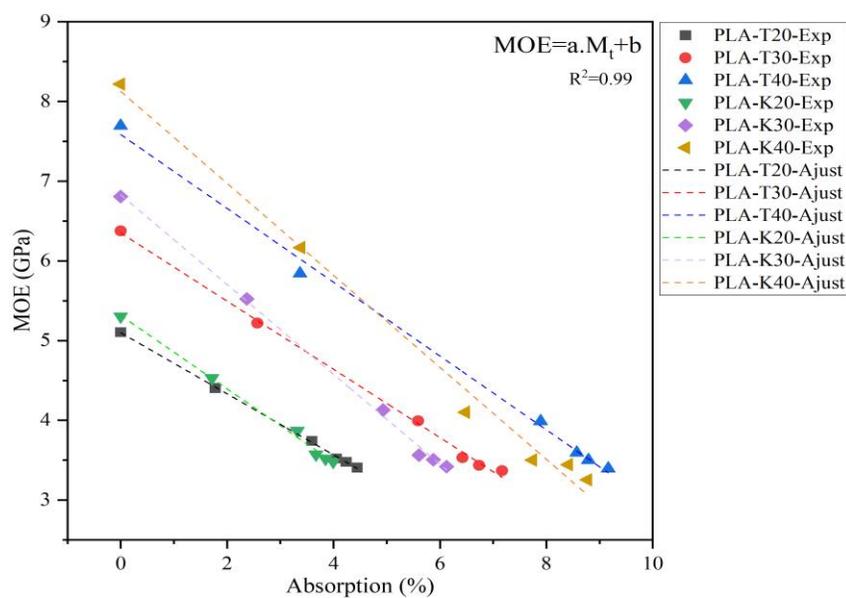


Figure 3.30 : Évolution du module d'élasticité en traction (MOE) en fonction de l'absorption pour les composites en PLA

On observe une diminution linéaire du MOE quel que soit le type de polymère. Pour les composites ayant une matrice en PLA, lorsque les valeurs du MOE se rapprochent, cela signifie que les composites sont saturés. En revanche, pour les composites avec une matrice en PP, les valeurs continuent à diminuer car la saturation n'est pas encore atteinte. L'équation de régression linéaire (Équation 3.8) est la suivante :

$$\text{MOE} = a \cdot M_t + b \quad (3.8)$$

Les paramètres a et b de chaque composition (Tableau 3.15) ont été obtenus en ajustant l'équation aux données. Par identification, le paramètre b correspond au MOE_0 , tandis que le paramètre a est lié à la composition du matériau et à la vitesse de diminution du MOE en fonction de l'absorption.

Tableau 3.15 : *Modèle mathématique avec les constantes du MOE en traction en fonction du temps des composites PP*

MOE (Traction)	Équation	a	b	R ²
PP-T20	MOE = a.M _t + b	-0,029	2,20	0,94
PP-T30		-0,176	3,06	0,73
PP-T40		-0,196	3,66	0,90
PP-K20		-0,158	2,10	0,79
PP-K30		-0,232	2,93	0,86
PP-K40		-0,246	3,83	0,99
PLA-T20		-0,383	5,1	0,99
PLA -T30		-0,427	6,35	0,99
PLA -T40		-0,463	7,58	0,99
PLA -K20		-0,46	5,31	0,99
PLA -K30		-0,563	6,83	0,99
PLA -K40		-0,576	8,12	0,99

3.6. Conclusion

Les travaux présentés dans ce chapitre révèlent de nombreux résultats intéressants. Ils mettent en évidence l'impact du vieillissement hygroscopique sur différentes compositions de matériaux biocomposites. Nous avons démontré que le choix du polymère, du type de fibre et de la teneur en fibres joue un rôle crucial dans diverses propriétés, notamment les propriétés thermiques, chimiques, physiques et mécaniques. Par la suite, la modélisation de certaines propriétés met en évidence notre compréhension de leur évolution au fil du temps.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude constitue une contribution à la compréhension et à la modélisation du processus de diffusion de l'eau dans les composites à matrice thermoplastique renforcée par des fibres de bois. Ce type de matériau est sensible à l'humidité, ce qui souligne l'importance de comprendre leur durabilité à long terme dans des conditions fortement humides.

Au début de notre travail, l'état de l'art nous a fourni des informations et des connaissances sur les biocomposites ainsi que sur leurs différents constituants. De plus, il nous a permis de proposer une méthodologie d'étude de la durabilité et du vieillissement hygroscopique des biocomposites. La revue bibliographique sur la durabilité combine des aspects théoriques et une synthèse des études expérimentales menées au cours de ces dernières années. Les méthodes de vieillissement ont été décrites, mettant en évidence le vieillissement hygroscopique qui résulte de l'exposition à l'humidité en extérieur. Les principaux mécanismes susceptibles de se produire lors de ce type de vieillissement ont été expliqués, et leurs impacts sur les différentes propriétés ont été discutés en se basant sur les études expérimentales récentes résumées dans cette partie. Nous avons également réalisé une synthèse sur la cinétique et la modélisation de la diffusion de l'eau pour les polymères et les composites. Enfin, nous avons fini par une synthèse des modèles de prédiction mathématiques visant à étudier l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps ou de l'humidité absorbée.

Une première partie du travail expérimental a été consacrée à l'élaboration des biocomposites. Deux types de polymères ont été utilisés, à savoir le polypropylène (PP) et l'acide polylactique (PLA). Comme renfort, deux types de fibres provenant de différents procédés papetiers ont été choisis : la pâte à papier (Kraft) et la thermomécanique (TMP) à trois teneurs en fibres (20 %, 30 % et 40 %). De plus, un pourcentage de 3 % d'anhydride maléique a été utilisé. Enfin, les différentes compositions ont été élaborées à l'aide d'une technique de plasturgie classique : le couple extrusion/injection.

Concernant la caractérisation, nous avons commencé par les analyses thermiques des matières premières et des différents composites. Ces essais nous ont fourni des informations

pour choisir les paramètres lors de la phase d'extrusion et d'injection, ainsi que pour évaluer l'impact des procédés sur les produits finaux. À partir des analyses thermogravimétriques (ATG), il est apparu que tous les composites contenant des fibres TMP sont thermiquement stables jusqu'à 260 °C, tandis que les composites avec des fibres Kraft commencent à se dégrader à 280 °C, ce qui correspond à la dégradation de la cellulose. Les résultats montrent également que les composites à base de polypropylène (PP) présentent une meilleure résistance thermique par rapport à ceux contenant du PLA. Le deuxième test thermique était l'essai de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les principaux résultats de ces essais révèlent que l'enthalpie de fusion et l'enthalpie de cristallisation ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la teneur en fibres mais le taux de cristallisation augmente en raison de la présence des fibres (TMP ou Kraft) qui sont des sites de nucléation favorables à la cristallisation du PP et du PLA. Pour les composites avec une matrice en PLA, les résultats montrent un phénomène intéressant correspondant à une double cristallisation à froid.

La seconde partie du travail a consisté à étudier l'influence du vieillissement hygroscopique en immersion totale pendant 4 mois dans l'eau à température ambiante sur différentes propriétés. Des analyses chimiques ont été réalisées par spectroscopie infrarouge (FTIR) pour étudier la chimie de surface. Nous avons commencé par l'analyse chimique des fibres et des composites avant et après le vieillissement. Différents pics ont été observés sur les fibres TMP par rapport aux fibres Kraft en raison de la présence de la lignine et des composés extractibles (à 1508 cm^{-1} , 1597 cm^{-1} et 1735 cm^{-1}). La même observation a été faite pour les composites TMP. De plus, l'ajout de fibres dans les deux matrices a augmenté l'intensité du pic O-H. Après 4 mois d'immersion, une nette augmentation des bandes spectroscopiques caractéristiques de l'eau ($3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$ et 1650 cm^{-1}) a été observée pour les différentes compositions.

Les analyses morphologiques effectuées au moyen du microscope électronique à balayage (MEB) montrent qu'après 4 mois d'immersion des fissures en surface plus larges, avec des vides visibles entre la matrice et les fibres. Ces observations montrent une réduction de la liaison interfaciale entre la fibre et la matrice, ainsi qu'une plastification de la matrice due à l'absorption d'eau.

Un suivi des mesures à différentes périodes a été réalisé sur les propriétés physiques, notamment l'absorption et le gonflement en épaisseur. Nous avons observé que l'ajout des deux types de fibres entraîne une augmentation de l'absorption et du gonflement. Les composites en polypropylène (PP) ont manifesté une stabilité dimensionnelle supérieure par rapport aux composites en acide polylactique (PLA) en raison de leur caractère hydrophobe qui limite la diffusion de l'eau. Par la suite, les composites en PP continuent à absorber de l'eau, tandis que les composites en PLA se stabilisent après 120 jours d'immersion. De plus, les composites à base de PLA et de fibres Kraft ont démontré une moindre absorption d'eau et un gonflement en épaisseur plus faible que leurs homologues à base de fibres TMP, grâce au caractère cristallin des fibres Kraft. Une modélisation de la cinétique d'absorption a été réalisée et a montré que la diffusion suit bien la loi de Fick.

L'analyse de la couleur réalisée sur les composites avant et après le vieillissement a révélé une décoloration et un éclaircissement des composites ayant une matrice en PLA. Cela indique une oxydation et une dégradation des composants, tels que la lignine. En ce qui concerne les composites avec une matrice en PP, aucune différence de couleur n'a été observée.

La dernière partie, portant sur la caractérisation mécanique, a suscité un grand intérêt dans notre projet. Des essais mécaniques en traction et en flexion ont été menés à différentes périodes d'immersion (0, 1 semaine, 1 mois, 2 mois, 3 mois et 4 mois). Nous avons observé une diminution du module d'élasticité (MOE) et de la résistance à la rupture (MOR) en traction et en flexion pour les différentes compositions. Cet effet est particulièrement marqué pour les composites ayant une teneur en fibres plus élevée. Par exemple, la formulation de PP-K40 a conduit à une réduction de 29 % du MOE en traction et de 41 % en flexion. Une diminution encore plus significative a été observée dans les composites avec une matrice en PLA, où les valeurs ont chuté jusqu'à 60 % du MOE en traction et 62 % en flexion. Cela montre que les composites à base de PP présentent une meilleure résistance à l'eau par rapport aux composites à base de PLA, en raison du caractère hydrophobe du PP. Les causes de cette diminution résident dans le gonflement des fibres au sein des composites, ce qui engendre la formation de vides ou de microfissures, réduisant ainsi l'adhérence entre le plastique et le

bois. En revanche, nous avons constaté une augmentation de la déformation à la rupture, ce qui s'explique par le rôle de l'eau en tant que plastifiant.

Dans cette dernière partie, nous avons aussi proposé une modélisation des valeurs expérimentales en utilisant des modèles de régression mathématique. Le choix du modèle était basé sur le comportement des propriétés au fil du temps en fonction du type de matrice. Pour les composites PLA, la dégradation du module d'élasticité (MOE) et de la résistance à la rupture (MOR) a été ajustée à la courbe des points de données en utilisant une fonction de décroissance exponentielle. Les propriétés mécaniques ont diminué rapidement au début, et lorsque le taux d'absorption se stabilise, la dégradation du MOE et de la MOR s'est également stabilisée.

En ce qui concerne les composites avec une matrice en PP, il a été observé que le MOE et la MOR diminuaient de manière quasiment linéaire avec le temps. Nous avons conclu que l'absorption d'eau exerçait une influence significative sur les propriétés mécaniques. Par conséquent, il était intéressant de développer des modèles prédisant les propriétés mécaniques en fonction de la quantité d'eau absorbée.

Les résultats présentés dans cette étude ont permis de quantifier de manière précise l'impact du vieillissement hygroscopique sur les composites étudiés. Cependant, dans des conditions de service réelles, ces matériaux ne sont pas systématiquement soumis uniquement à l'action de l'humidité, mais aussi à l'influence de différents facteurs tels que la température, les UV, des charges mécaniques etc. Ces interactions devraient être prises en compte pour une évaluation plus complète. De plus, le comportement spécifique des fibres lignocellulosiques face au vieillissement reste un aspect relativement peu étudié qui mériterait d'être approfondi afin de confirmer les hypothèses formulées. L'influence du procédé de mise en œuvre sur la morphologie et l'orientation des chaînes et des fibres constitue également un facteur crucial dans l'étude du vieillissement des composites. Cependant, la modélisation reste l'aspect de ces travaux où les opportunités d'exploration présentent le plus de défis. En effet, plusieurs phénomènes physico-chimiques, dont les conséquences sur les propriétés des matériaux peuvent être significatives, n'ont pas encore été pris en compte de manière exhaustive. Le développement de modèles empiriques ou semi-empiriques serait donc très intéressant pour la prédiction des propriétés mécaniques à long terme des biocomposites.

RÉFÉRENCES

- Akil, H. M., Omar, M. F., Mazuki, A. A. M., Safiee, S., Ishak, Z. A. M. et Abu Bakar, A. (2011). Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Materials & Design*, 32(8-9), 4107-4121. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.008>
- Almgren, K. M., Gamstedt, E. K., Berthold, F. et Lindström, M. (2009). Moisture uptake and hygroexpansion of wood fiber composite materials with polylactide and polypropylene matrix materials. *Polymer Composites*, 30(12), 1809-1816. <https://doi.org/10.1002/pc.20753>
- Aparna, S., Purnima, D. et Adusumalli, R. B. (2020). Effect of short carbon fiber content and water absorption on tensile and impact properties of PA6/PP blend based composites. *Polymer Composites*, 41(12), 5167-5181. <https://doi.org/10.1002/pc.25784>
- Arhant, M., Le Gac, P.-Y., Le Gall, M., Burtin, C., Briançon, C. et Davies, P. (2016). Effect of sea water and humidity on the tensile and compressive properties of carbon-polyamide 6 laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 91, 250-261. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.012>
- Arrieta, M., Samper, M., Aldas, M. et López, J. (2017). On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications. *Materials*, 10(9), 1008. <https://doi.org/10.3390/ma10091008>
- Assarar, M., Scida, D., El Mahi, A., Poilâne, C. et Ayad, R. (2011). Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glass-fibres. *Materials & Design*, 32(2), 788-795. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.07.024>
- Attukur Nandagopal, R., Gin Boay, C. et Narasimalu, S. (2020). An empirical model to predict the strength degradation of the hygrothermal aged CFRP material. *Composite Structures*, 236, 111876. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.111876>
- Awal, A., Rana, M. et Sain, M. (2015). Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites. *Mechanics of Materials*, 80, 87-95. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2014.09.009>
- Azwa, Z. N., Yousif, B. F., Manalo, A. C. et Karunasena, W. (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, 47, 424-442. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.0>
- Bachchan, A. A., Das, P. P. et Chaudhary, V. (2022). Effect of moisture absorption on the properties of natural fiber reinforced polymer composites: A review. *Materials Today: Proceedings*, 49, 3403-3408. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.812>

- Bazli, M., Heitzmann, M. et Villacorta Hernandez, B. (2022). Durability of fibre-reinforced polymer-wood composite members: An overview. *Composite Structures*, 295, 115827. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115827>
- Beg, M. D. H. et Pickering, K. L. (2008). Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 93(10), 1939-1946. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.012>
- Běhálek, L., Maršálková, M., Lenfeld, P., Habr, J., Bobek, J. et Seidl, M. (2013). Study of crystallization of polylactic acid composites and nanocomposites with natural fibres by dsc method. *Nanocon*, Brno, Czech Republic, 16,1-6. <https://www.researchgate.net/publication/288205389>
- Berthold, J. et Olsson, R. J. O. (1998). Water Sorption to Hydroxyl and Carboxylic Acid Groups in Carboxymethylcellulose (CMC) Studied with NIR-spectroscopy. *Cellulose*, 5, 281-298. <https://doi.org/10.1023/A:1009298907734>
- Bessadok, A., Langevin, D., Gouanvé, F., Chappey, C., Roudesli, S. et Marais, S. (2009). Study of water sorption on modified Agave fibres. *Carbohydrate Polymers*, 76(1), 74-85. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.033>
- Birniwa, A. H., Abdullahi, S. S., Ali, M., Mohammad, R. E. A., Jagaba, A. H., Amran, M., Avudaiappan, S., Maureira-Carsalade, N. et Flores, E. I. S. (2023). Recent Trends in Treatment and Fabrication of Plant-Based Fiber-Reinforced Epoxy Composite: A Review. *Journal of Composites Science*, 7(3), 120. <https://doi.org/10.3390/jcs7030120>
- Bismarck, A., Aranberri-Askargorta, I., Springer, J., Lampke, T., Wielage, B., Stamboulis, A., Shenderovich, I. et Limbach, H.-H. (2002). Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior. *Polymer Composites*, 23(5), 872-894. <https://doi.org/10.1002/pc.10485>
- Bledzki, A. K. et Faruk, O. (2004). Creep and impact properties of wood fibre–polypropylene composites: influence of temperature and moisture content. *Composites Science and Technology*, 64(5), 693-700. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00291-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00291-4)
- Boissin, E. (2019). Etude de l'endommagement et de la tenue en fatigue d'un matériau composite à matrice acrylique et fibres de verre. Thèse de doctorat, Bordeaux, France. 71,72p. <https://theses.hal.science/tel-02289304>
- Bonniau, P. et Bunsell, A. R. (1981). A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites. *Journal of Composite Materials*, 15(3), 272-293. <https://doi.org/10.1177/002199838101500306>
- Bouafif, H., Koubaa, A., Perré, P., Cloutier, A. et Riedl, B. (2009). Wood particle/high-density polyethylene composites: Thermal sensitivity and nucleating ability of wood

- particles. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(1), 593-600. <https://doi.org/10.1002/app.30129>
- Brito, Santos, Correia, Queiroz, Tavares, Neto et Lima. (2019). Moisture Absorption in Polymer Composites Reinforced with Vegetable Fiber: A Three-Dimensional Investigation via Langmuir Model. *Polymers*, 11(11), 1847. <https://doi.org/10.3390/polym11111847>
- Butylina, S., Hyvärinen, M. et Kärki, T. (2012). A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering. *Polymer Degradation and Stability*, 97(3), 337-345. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.014>
- Carter, H. G. et Kibler, K. G. (1978). Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *Journal of Composite Materials*, 12(2), 118-131. <https://doi.org/10.1177/002199837801200201>
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, second edition, 28, 132.
- Céline, A., Fréour, S., Jacquemin, F. et Casari, P. (2013). Characterization and modeling of the moisture diffusion behavior of natural fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(1), 297-306. <https://doi.org/10.1002/app.39148>
- Céline, A., Fréour, S., Jacquemin, F. et Casari, P. (2014). The hygroscopic behavior of plant fibers: a review. *Frontiers in Chemistry*, 1(43). <https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00043>
- Chang, B. P., Mohanty, A. K. et Misra, M. (2020). Studies on durability of sustainable biobased composites: a review. *RSC Advances*, 10(31), 17955-17999. <https://doi.org/10.1039/C9RA09554C>
- Chen, H., Miao, M. et Ding, X. (2009). Influence of moisture absorption on the interfacial strength of bamboo/vinyl ester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(12), 2013-2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.003>
- Chow, W. S., Abu Bakar, A. et Mohd Ishak, Z. A. (2005). Water absorption and hygrothermal aging study on organomontmorillonite reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(2), 780-790. <https://doi.org/10.1002/app.22172>
- Deroiné, M., Le Duigou, A., Corre, Y.-M., Le Gac, P.-Y., Davies, P., César, G. et Bruzard, S. (2014). Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 319-329. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.020>

- Dhakal, H., Zhang, Z. et Richardson, M. (2007). Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, 67(7-8), 1674-1683. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.019>
- Dittenber, D. B. et GangaRao, H. V. S. (2012). Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(8), 1419-1429. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.019>
- Djerroud, L. (2017). Valorisation de la boue de désencrage pour la production de composites bois-polymère. Thèse de doctorat. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.40p. <https://depositum.uqat.ca/id/eprint/700>
- Espert, A., Vilaplana, F. et Karlsson, S. (2004). Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(11), 1267-1276. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.04.004>
- Fayolle, B. et Verdu, J. (2005). EWF method to study long term fracture properties of cross-linked polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, 45(3), 424-431. <https://doi.org/10.1002/pen.20241>
- Fick, A. (1995). On liquid diffusion. *Journal of Membrane Science*, 100(1), 33-38. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00230-V](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00230-V)
- Gardner, D. J., Han, Y. et Wang, L. (2015). Wood-Plastic Composite Technology. *Current Forestry Reports*, 1(3), 139-150. <https://doi.org/10.1007/s40725-015-0016-6>
- Ghasemi, S., Behrooz, R., Ghasemi, I., Yassar, R. S. et Long, F. (2018). Development of nanocellulose-reinforced PLA nanocomposite by using maleated PLA (PLA-g-MA). *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 31(8), 1090-1101. <https://doi.org/10.1177/0892705717734600>
- Gouanvé, F., Marais, S., Bessadok, A., Langevin, D. et Métayer, M. (2007). Kinetics of water sorption in flax and PET fibers. *European Polymer Journal*, 43(2), 586-598. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.10.023>
- Graupner, N. (2008). Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites. *Journal of Materials Science*, 43(15), 5222-5229. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2762-3>
- Gregorova, A., Hrabalova, M., Kovalcik, R. et Wimmer, R. (2011). Surface modification of spruce wood flour and effects on the dynamic fragility of PLA/wood composites. *Polymer Engineering & Science*, 51(1), 143-150. <https://doi.org/10.1002/pen.21799>

- Gurunathan, T., Mohanty, S. et Nayak, S. K. (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 77, 1-25. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.06.007>
- Hamel, S. E., Hermanson, J. C. et Cramer, S. M. (2015). Mechanical and time-dependent behavior of wood–plastic composites subjected to bending. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28(5), 630-642. <https://doi.org/10.1177/0892705713486140>
- Huda, M. S., Drzal, L. T., Misra, M. et Mohanty, A. K. (2006). Wood-fiber-reinforced poly(lactic acid) composites: Evaluation of the physicomechanical and morphological properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(5), 4856-4869. <https://doi.org/10.1002/app.24829>
- Joffre, T., Wernersson, E. L. G., Miettinen, A., Luengo Hendriks, C. L. et Gamstedt, E. K. (2013). Swelling of cellulose fibres in composite materials: Constraint effects of the surrounding matrix. *Composites Science and Technology*, 74, 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.006>
- Joseph, P. V., Joseph, K. et Thomas, S. (2002). Short sisal fiber reinforced polypropylene composites: the role of interface modification on ultimate properties. *Composite Interfaces*, 9(2), 171-205. <https://doi.org/10.1163/156855402760116094>
- Kamau-Devers, K., Kortum, Z. et Miller, S. A. (2019). Hydrothermal aging of bio-based poly(lactic acid) (PLA) wood polymer composites: Studies on sorption behavior, morphology, and heat conductance. *Construction and Building Materials*, 214, 290-302. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.098>
- Khamtree, S., Ratanawilai, T. et Ratanawilai, S. (2020). Determining the optimum conditions for silane treated rubberwood flour-recycled polypropylene composites using response surface methodology. *Materials Today Communications*, 24, 100971. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.100971>
- Khoaele, K. K., Gbadeyan, O. J., Chunilall, V. et Sithole, B. (2023). A review on waste wood reinforced polymer composites and their processing for construction materials. *International Journal of Sustainable Engineering*, 16(1), 104-116. <https://doi.org/10.1080/19397038.2023.2214162>
- Komuraiah, A., Kumar, N. S. et Prasad, B. D. (2014). Chemical Composition of Natural Fibers and its Influence on their Mechanical Properties. *Mechanics of Composite Materials*, 50(3), 359-376. <https://doi.org/10.1007/s11029-014-9422-2>
- Kowshik, S., M C, G., Shettar, M., Bhat, R. et B M, G. (2021). Durability prediction analysis on mechanical properties of GFRP upon immersion in water at ambient temperature. *Cogent Engineering*, 8(1), 1956869. <https://doi.org/10.1080/23311916.2021.1956869>

- Le Duigou, A., Bourmaud, A., Davies, P. et Baley, C. (2014). Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite. *Ocean Engineering*, 90, 140-148. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2014.07.021>
- Le Duigou, A., Davies, P. et Baley, C. (2009). Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94(7), 1151-1162. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.025>
- Leger, R., Roy, A. et Grandidier, J. C. (2010). Non-classical water diffusion in an industrial adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30(8), 744-753. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.07.008>
- Li, H., Chen, F., Xian, Y., Deng, J., Wang, G. et Cheng, H. (2017). An empirical model for predicting the mechanical properties degradation of bamboo bundle laminated veneer lumber (BLVL) by hygrothermal aging treatment. *European Journal of Wood and Wood Products*, 75(4), 553-560. <https://doi.org/10.1007/s00107-016-1100-8>
- Li, X., Lin, Y., Liu, M., Meng, L. et Li, C. (2023). A review of research and application of polylactic acid composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 140(7), e53477. <https://doi.org/10.1002/app.53477>
- Lin, Q., Zhou, X. et Dai, G. (2002). Effect of hydrothermal environment on moisture absorption and mechanical properties of wood flour-filled polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(14), 2824-2832. <https://doi.org/10.1002/app.10844>
- Lustiger, A., Marzinsky, C. N. et Mueller, R. R. (1998). Spherulite boundary strengthening concept for toughening polypropylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36(12), 2047-2056. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19980915\)36:12<2047::AID-POLB4>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19980915)36:12<2047::AID-POLB4>3.0.CO;2-U)
- Lv, S., Zhang, Y., Gu, J. et Tan, H. (2018). Physicochemical evolutions of starch/poly (lactic acid) composite biodegraded in real soil. *Journal of Environmental Management*, 228, 223-231. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.033>
- Madhavan Nampoothiri, K., Nair, N. R. et John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101(22), 8493-8501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
- Migneault, S., Koubaa, A. et Perré, P. (2014). Effect of Fiber Origin, Proportion, and Chemical Composition on the Mechanical and Physical Properties of Wood-Plastic Composites. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 34(4), 241-261. <https://doi.org/10.1080/02773813.2013.869604>
- Moliner, C., Finocchio, E., Arato, E., Ramis, G. et Lagazzo, A. (2020). Influence of the Degradation Medium on Water Uptake, Morphology, and Chemical Structure of Poly(Lactic Acid)-Sisal Bio-Composites. *Materials*, 13(18), 3974. <https://doi.org/10.3390/ma13183974>

- Mrad, H., Alix, S., Migneault, S., Koubaa, A. et Perré, P. (2018). Numerical and experimental assessment of water absorption of wood-polymer composites. *Measurement*, 115, 197-203. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.10.011>
- Ndazi, B. S. et Karlsson, S. (2011). Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures. *Express Polymer Letters*, 5(2), 119-131. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.13>
- Ovlaque, P. (2019). Valorisation de la fibre d'asclépiade pour le renforcement de matrices organiqueS. Thèse de doctorat., Université de Sherbrooke.<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.13945.01120>
- Pantaloni, D., Melelli, A., Shah, D. U., Baley, C. et Bourmaud, A. (2022). Influence of water ageing on the mechanical properties of flax/PLA non-woven composites. *Polymer Degradation and Stability*, 200, 109957. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109957>
- Papanicolaou, G. C., Kosmidou, Th. V., Vatalis, A. S. et Delides, C. G. (2006). Water absorption mechanism and some anomalous effects on the mechanical and viscoelastic behavior of an epoxy system. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(4), 1328-1339. <https://doi.org/10.1002/app.22095>
- Paunonen, S., Berthold, F. et Immonen, K. (2020). Poly(lactic acid)/pulp fiber composites: The effect of fiber surface modification and hydrothermal aging on viscoelastic and strength properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(42), 49617. <https://doi.org/10.1002/app.49617>
- Peltola, H., Pääkkönen, E., Jetsu, P. et Heinemann, S. (2014). Wood based PLA and PP composites: Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 61, 13-22. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.02.002>
- Phani, K. K. et Bose, N. R. (1986). Hydrothermal ageing of CSM-laminate during water immersion — an acousto-ultrasonic study. *Journal of Materials Science*, 21(10), 3633-3637. <https://doi.org/10.1007/BF02403012>
- Phillips, M. G. (1983). Prediction of long-term stress-rupture life for glass fibre-reinforced polyester composites in air and in aqueous environments. *Composites*, 14(3), 270-275. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(83\)90015-0](https://doi.org/10.1016/0010-4361(83)90015-0)
- Popineau, S., Rondeau-Mouro, C., Sulpice-Gaillet, C. et Shanahan, M. E. R. (2005). Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. *Polymer*, 46(24), 10733-10740. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.008>
- Pritchard, G. et Speake, S. D. (1987). The use of water absorption kinetic data to predict laminate property changes. *Composites*, 18(3), 227-232. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(87\)90412-5](https://doi.org/10.1016/0010-4361(87)90412-5)

- Ramesh, M., Rajeshkumar, L., Sasikala, G., Balaji, D., Saravanakumar, A., Bhuvaneshwari, V. et Bhoopathi, R. (2022). A Critical Review on Wood-Based Polymer Composites: Processing, Properties, and Prospects. *Polymers*, 14(3), 589. <https://doi.org/10.3390/polym14030589>
- Ratanawilai, T. et Srivabut, C. (2022). Physico-mechanical properties and long-term creep behavior of wood-plastic composites for construction materials: Effect of water immersion times. *Case Studies in Construction Materials*, 16, e00791. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00791>
- Regazzi, A. (2013). Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin. Thèse de doctorat. Paris, ENMP. <https://theses.hal.science/pastel-00958086/>
- Rejeb, M., Koubaa, A., Elleuch, F., Godard, F., Migneault, S., Khlif, M. et Mrad, H. (2021). Effects of Coating on the Dimensional Stability of Wood-Polymer Composites. *Coatings*, 11(6), 711. <https://doi.org/10.3390/coatings11060711>
- Rowell, R. M. (2005). Chemical modification of wood. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9780203492437>
- Sahari, J. et Sapuan, S. M. (2012). Natural fibre reinforced biodegradable polymer composites. *Rev. Adv. Mater*, 30(2), 166-174. <https://www.researchgate.net/publication/268186771>
- Shen, M., Song, B., Zeng, G., Zhang, Y., Huang, W., Wen, X. et Tang, W. (2020). Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution? *Environmental Pollution*, 263, 114469. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114469>
- Soucy, J., Koubaa, A., Migneault, S. et Riedl, B. (2014). The potential of paper mill sludge for wood-plastic composites. *Industrial Crops and Products*, 54, 248-256. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.013>
- Soucy, J., Koubaa, A., Migneault, S. et Riedl, B. (2016). Chemical Composition and Surface Properties of Paper Mill Sludge and their Impact on High Density Polyethylene (HDPE) Composites. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 36(2), 77-93. <https://doi.org/10.1080/02773813.2015.1057647>
- Starkova, O., Gagani, A. I., Karl, C. W., Rocha, I. B. C. M., Burlakovs, J. et Krauklis, A. E. (2022). Modelling of Environmental Ageing of Polymers and Polymer Composites—Durability Prediction Methods. *Polymers*, 14(5), 907. <https://doi.org/10.3390/polym14050907>
- Suardana, N. P. G., Lokantara, I. P. et Lim, J. K. (2011). Influence of water absorption on mechanical properties of coconut coir fiber/poly-lactic acid biocomposites. *Materials Physics and Mechanics*, 12(2), 113-125. <https://www.researchgate.net/publication/268267847>

- Tamrakar, S. et Lopez-Anido, R. A. (2011). Water absorption of wood polypropylene composite sheet piles and its influence on mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 25(10), 3977-3988. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.031>
- Tcharkhtchi, A., Bronnec, P. Y. et Verdu, J. (2000). Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks. *Polymer*, 41(15), 5777-5785. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00801-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00801-0)
- Verdu, J. (2000). Action de l'eau sur les plastiques. *Techniques de l'Ingénieur*, AM3165 1-8, 35, 36.
- Wang, W., Guo, X., Zhao, D., Liu, L., Zhang, R. et Yu, J. (2020). Water Absorption and Hygrothermal Aging Behavior of Wood-Polypropylene Composites. *Polymers*, 12(4), 782. <https://doi.org/10.3390/polym12040782>
- Weitsman, Y. J. (2000). Effects of Fluids on Polymeric Composites—A Review. Dans *Comprehensive Composite Materials* (p. 369-401). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00068-1>
- Winandy, J. E. et Morrell, J. J. (2017). Improving the utility, performance, and durability of wood- and bio-based composites. *Annals of Forest Science*, 74(1), 25. <https://doi.org/10.1007/s13595-017-0625-2>
- Wright, D. C. (1996). Environmental stress cracking of plastics. iSmithers Rapra Publishing.36, 39.
- Wong, S., Shanks, R. et Hodzic, A. (2004). Interfacial improvements in poly(3-hydroxybutyrate)-flax fibre composites with hydrogen bonding additives. *Composites Science and Technology*, 64(9), 1321-1330. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2003.10.012>
- Xiao, G. Z. et Shanahan, M. E. R. (1997). Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35(16), 2659-2670. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19971130\)35:16<2659::AID-POLB9>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19971130)35:16<2659::AID-POLB9>3.0.CO;2-K)
- Zafeiropoulos, N. E., Baillie, C. A. et Matthews, F. L. (2001). A study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(3-4), 525-543. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00058-0](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00058-0)
- Zhang, L., Lv, S., Sun, C., Wan, L., Tan, H. et Zhang, Y. (2017). Effect of MAH-g-PLA on the Properties of Wood Fiber/Poly(lactic Acid) Composites. *Polymers*, 9(11), 591. <https://doi.org/10.3390/polym9110591>

- Zhang, S., Hamed, E. et Song, C. (2023). An image-based meso-scale model for the hygro-mechanical time-dependent analysis of concrete. *Computational Mechanics*. <https://doi.org/10.1007/s00466-023-02344-5>
- Zhou, J. et Lucas, J. P. (1995). The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 53(1), 57-64. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(94\)00078-6](https://doi.org/10.1016/0266-3538(94)00078-6)
- Zombre, W. (2019). Durabilité des matériaux composites dans un environnement Génie Civil: expérimentation multi-échelle et analyse statistique. Thèse de doctorat. Université de Lyon. 51p. <https://theses.hal.science/tel-02312031>