

Comportement thermo-hygro-mécanique de composites biosourcés PHBV/lin

Thermo-Hygro-Mechanical behavior of biobased PHBV/Flax composites

Bernard MIRANDA CAMPOS¹, Patricia JOUANNOT-CHESNEY¹ et Joël BREARD²

1 : Département, CRISMAT
Organisme, ENSICAEN
6, bd Maréchal Juin, CS 45053, 14050 Caen Cedex 4
e-mail : bernard.miranda-campos@ensicaen.fr et patricia.jouannot@ensicaen.fr

2 : Département, ABTE
Organisme, Institution, Université de Caen
2, Boulevard Maréchal Juin, CS14032, 14032 Caen Cedex
e-mail : joel.breard@unicaen.fr

Résumé

Le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) est un polymère semi-cristallin appartenant à la famille des polyhydroxyalcanoates (PHAs), connu pour sa biodégradabilité, sa biocompatibilité et ses bonnes propriétés mécaniques, ce qui en fait un matériau prometteur pour des applications durables. Cependant, sa fragilité intrinsèque limite son utilisation dans des applications techniques. Une alternative pour corriger ce défaut est de renforcer ce polymère avec des fibres naturelles telles que le lin, pour fabriquer des composites biosourcés. Dans cette contribution, la production des composites à matrice PHBV renforcés par des fibres de lin est présentée. De plus, la caractérisation mécanique des composites biosourcés et l'évaluation de l'influence de l'humidité sur ces matériaux sont également abordées.

Abstract

Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) is a semi-crystalline polymer belonging to the family of polyhydroxyalkanoates (PHAs), known for its biodegradability, biocompatibility, and good mechanical properties, making it a promising material for sustainable applications. However, its inherent brittleness limits its use in technical applications. An eco-friendly alternative to mitigate this issue is reinforcing this polymer with natural fibers, such as flax, to produce biobased composites. This contribution presents the production of PHBV matrix composites reinforced with flax fibers. Additionally, the mechanical characterization of biobased composites and the assessment of the influence of moisture on these materials are also discussed.

Mots Clés : Composites biosourcés, Polyhydroxyalcanoate (PHA), Fibres de lin, Humidité, Microstructure.

Keywords : Biobased composites, Polyhydroxyalkanoate (PHA), Flax fibers, Moisture, Microstructure.

1. Introduction

Les polyhydroxyalcanoates (PHAs) sont une famille de polymères thermoplastiques biosourcés, biodégradables et biocompatibles synthétisés par des bactéries.¹ Parmi les polymères biosourcés et biodégradables, le PHA a été le deuxième polymère le plus produit en 2023 juste derrière le polylactide (PLA) et il est prévu que sa production augmente dans les prochaines années. En 2028, on prévoit une augmentation de la production de PHAs de 190 % par rapport au volume de production de 2023.² L'augmentation de la production des PHAs est justifiée par des préoccupations environnementales croissantes, des avancées technologiques réduisant les coûts de production, une diversification des applications grâce aux performances des PHAs et une demande accrue des consommateurs et des grandes entreprises pour des solutions durables alternatives.³

Parmi les différents types de PHAs, on trouve notamment le copolymère poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) reconnu par sa rigidité élevée, avec un module d'élasticité compris entre 3 et 5 GPa.⁴ Malgré cela, le PHBV est cassant et possède un faible allongement à la rupture ainsi qu'une faible résistance à l'impact. Pour améliorer leurs propriétés mécaniques, les PHAs sont souvent mélangés avec d'autres polymères, tels que le PLA et le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT), renforcés par des nanocharges comme la nanocellulose. Ils sont également combinés avec des fibres naturelles telles que le lin et le chanvre.^{5,6} Souvent comparé au PLA, le PHBV possède des avantages en ce qui concerne son utilisation en tant que matrice dans les matériaux composites puisqu'il possède une viscosité à l'état fondu de 1300 Pa.s à 180 °C contre 5000 Pa.s pour le PLA. Cette viscosité plus faible permet d'obtenir des composites avec une meilleure imprégnation des fibres par la matrice. De plus le PHBV est biodégradable dans plusieurs environnements alors que le PLA est seulement dégradé en compostage industriel.

Dans ce cadre, des composites à matrice copolymère PHBV, renforcés par des fibres de lin tissées, ont été fabriqués par thermocompression dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau. Les propriétés thermiques, morphologiques et mécaniques de ces composites seront présentées et analysées. Le vieillissement et l'influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques des composites est également en cours d'étude et sera prochainement présenté.

2. Méthodologie

2.1 Polymère et renfort

Le PHBV (PHI003, Natureplast) a été employé en tant que matrice pour la fabrication du composite. Ce grade de PHBV en poudre (D50=17 µm) possède une densité de 1,25 g.m⁻³ et une température de fusion (T_f) comprise entre 170 et 176 °C. Les renforts de lin fournis par le groupe DEPESTELE se présentent sous la forme d'un tissu biaxial (*non-crimp fabrics*, +45°/-45°) avec une masse surfacique de 380 g.m⁻². Avant utilisation, le polymère et le tissu de lin ont été séchés à 80°C pendant au moins 24 heures pour garantir des conditions d'humidité optimales pour le procédé de mise en œuvre.

2.2 Production des composites

Des plaques de PHBV, de dimensions 250 x 125 x 3 mm, ont été fabriquées afin de pouvoir comparer les propriétés mécaniques du polymère pur avec celles des composites. Les plaques composites PHBV/lin de mêmes dimensions que celles en PHBV pur, ont été produites avec 6 (PHBV/6L), 7 (PHBV/7L) et 8 (PHBV/8L) couches de tissus de lin. Les pourcentages volumiques des fibres (V_f) dans les composites sont respectivement de 45,7 %, 53,3 % et 61 %. Les stratifiés ont été réalisés en alternant une couche de polymère au fond du moule, puis une couche de tissu de lin, et ainsi de suite jusqu'à atteindre le nombre souhaité de couches de tissu. Une fois toutes les couches de polymère et de tissu de lin positionnées, le moule a été fermé sous une pression de 200 kN, à 190°C pendant 500 secondes. Par la suite, le moule a été refroidi de 190°C à 50°C en 200 secondes. Après la phase de refroidissement, les plaques ont été démoulées.

Les éprouvettes destinées aux essais de flexion et de DMA ont été découpées à partir des plaques composites à l'aide d'une machine de découpe laser. Les éprouvettes de DMA mesurent 20 x 30 x 3 mm, tandis que celles destinées aux essais de flexion ont pour dimensions de 60 x 15 x 3 mm.

2.3 Caractérisation des composites

Essai de flexion

L'essai de flexion trois points a été réalisé selon la norme ISO 14125 pour les composites, et selon la norme ISO 179 pour le PHBV pur. Les tests ont été effectués sur des éprouvettes de dimensions 60 x 15 x 3 mm à l'aide d'une machine d'essai universelle (INSTRON) avec un montage de flexion trois points. La vitesse d'essai choisie était de 1 mm/min, et au moins 5 éprouvettes ont été testées pour chaque taux volumique de fibres. L'essai de flexion a été réalisé sur des composites avec des fibres orientées à +45°/-45° et à 0°/90°.

Analyse mécanique dynamique

Les essais de DMA ont été réalisés sur une machine DMA (NETZSCH GABO Eplexor®). Deux types d'essais ont été réalisés : à température et à hygrométrie contrôlées. Au moins 3 échantillons ont été testés pour chacun des deux essais. Dans le premier essai, l'éprouvette a été placée dans un montage de traction et l'évolution du module de conservation (E') et du facteur de perte ($\tan \delta$) ont été mesurés dans une plage de températures de 0 à 160 °C sous air, avec une vitesse de chauffe de 1°C.min⁻¹, une fréquence de 1 Hz et une déformation maximale de 0.5 %. Dans cet essai, l'humidité n'est pas contrôlée.

Afin d'évaluer la prise en humidité des matériaux, un deuxième essai a été réalisé à 23 °C, pendant 24h à 90 % HR, avec une fréquence de 1 Hz et une déformation maximale de 0.5 %. Afin d'éviter le comportement accru de fatigue sur les matériaux, les mesures ont été réalisées avec un intervalle de temps de 10 min entre chaque mesure.

Microscopie optique

Pour évaluer la qualité de l'imprégnation et le mode de rupture en flexion, les éprouvettes ont été observées au microscope optique (Keyence VHX-700) avant et après l'essai de flexion. La surface des éprouvettes a été légèrement polie avec un disque de polissage (P500), afin d'enlever la couche externe de polymère fondu créée pendant l'étape de découpe laser.

Microscopie électronique à balayage

Les échantillons ont été découpés et polis à l'aide de disques abrasifs (P80 à P1200). Un polissage final a ensuite été réalisé avec une suspension diamantée de 0,25 µm (Struers, DP Suspension A). Les images ont été acquises à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) (JEOL) sous vide, avec un faisceau d'électrons de 1,5 kV.

3. Résultats

3.1 Qualité de l'imprégnation

De manière générale, l'imprégnation des fibres de lin par la matrice est satisfaisante, sans présence notable de zones de vides, comme le montrent les images obtenues par microscopie optique (Figure 1). Cependant, des macrovides subsistent entre la matrice et les fibres de lin dans toutes les compositions, bien que leur quantité semble diminuer avec l'augmentation du pourcentage volumique de fibres.

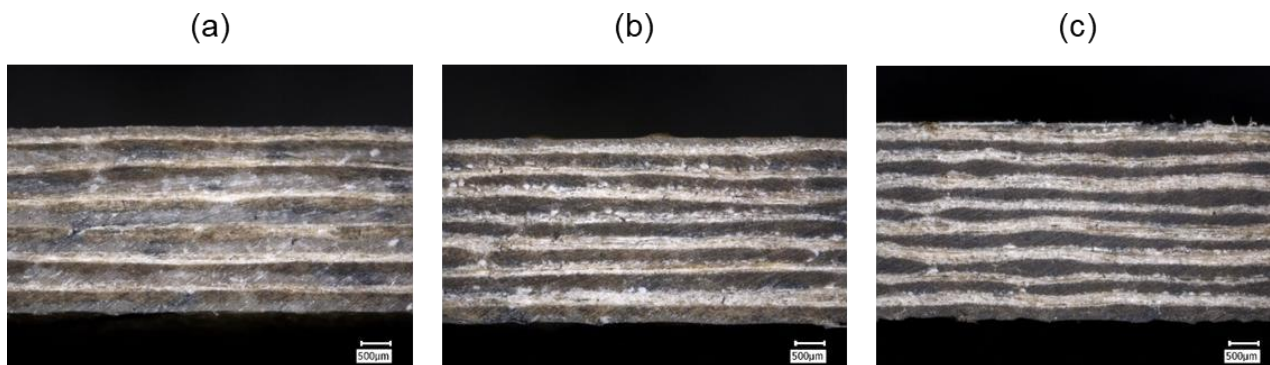


Figure 1: Microscopie optique des plaques PHBV/lin contenant (a) 6, (b) 7 et (c) 8 couches de tissus de lin.

A l'échelle micro, les images de MEB montrent un déchaussement entre la fibre et la matrice et ce phénomène est présent dans tous les composites, quel que soit son pourcentage volumique de fibre. Ce défaut, généralement identifié comme un défaut de fabrication, apparaît lors de l'étape de compaction du composite, quand la pression appliquée n'est pas suffisante pour créer une cohésion entre la matrice et la fibre. Une faible pression de compaction entraîne également un manque de cohésion entre les fibres. Cet autre défaut est également observé dans les composites mais dans une moindre mesure. Une façon de limiter le déchaussement et d'améliorer la qualité de l'imprégnation est d'augmenter la pression de compaction. De fait, il n'a pas été possible de consolider les plaques composites à des pressions plus élevées, car la pression maximale autorisée par la machine de compression était atteinte.

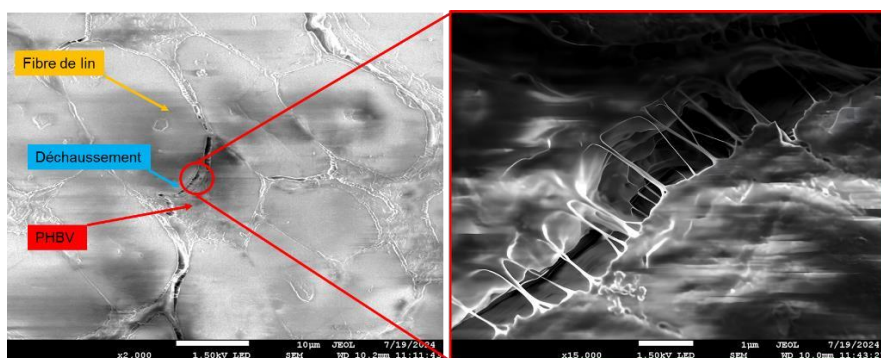


Figure 2: Présence de déchaussement et d'un réseau de micro fibrilles de polymères présent dans l'interface fibre-matrice d'un composite PHBV/6L.

La présence d'un réseau de micro fibrilles dans l'interface fibre-matrice est une conséquence de la présence des vides dans le composite (Figure 2). Les vides sont « stabilisés » par le réseau de fibrilles de chaînes de polymère déformées plastiquement. De plus, il existe une autre hypothèse, qui a déjà été évoquée par d'autres études, concernant la présence de déchaussement : celui-ci se formerait pendant l'étape de polissage lors de la préparation de l'échantillon pour son observation au MEB.⁷

3.2 Essai de flexion

L'augmentation du pourcentage volumique des fibres entraîne une augmentation du module de flexion (Tableau 1). Pour le PHBV pur, une contrainte à la rupture de 87 MPa et un module de flexion de 3,9 GPa ont été mesurés. Tous les composites avec des fibres orientées $+45^\circ/-45^\circ$ ont présenté des valeurs similaires de contrainte à la rupture et de module de flexion, avoisinant respectivement 100 MPa et 4,5 GPa (Figure 3). Globalement, un gain de 13 % en contrainte à la rupture et de 16,5 % en module d'élasticité ont été observés pour le composite PHBV/8L ($+45^\circ/-45^\circ$) par rapport au polymère pur.

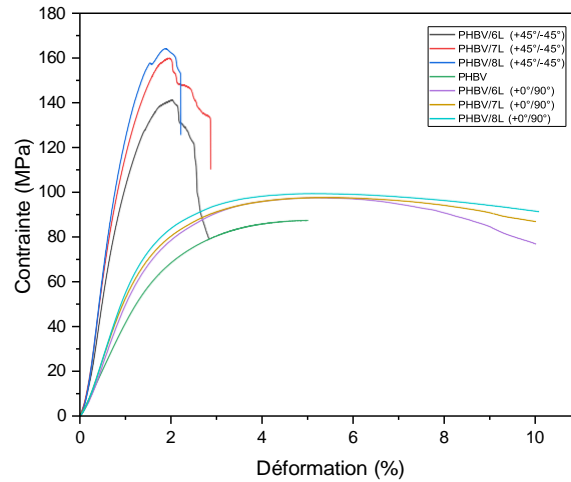


Figure 3: Courbes contrainte vs déformation en flexion pour le PHBV et les composites PHBV/lin à différentes orientations de fibre.

Concernant les composites testés avec des fibres orientées $0^{\circ}/90^{\circ}$, on obtient, comme attendu, des valeurs de module d'élasticité et contrainte à la rupture qui sont bien plus élevées que pour le PHBV pur et pour les composites avec des fibres orientées à $+45^{\circ}/-45^{\circ}$. Une augmentation d'environ 180 % du module d'élasticité et d'environ 90 % de la contrainte à la rupture est observée pour le composite PHBV/8L, comparée aux valeurs obtenues pour le PHBV pur. La déformation maximale du PHBV pur a été mesurée à 5 %, suivant la norme ISO 179. Les composites avec des fibres orientées à $+45^{\circ}/-45^{\circ}$ présentent des déformations maximales d'environ 5,5 %, tandis que les composites avec des fibres orientées à $0^{\circ}/90^{\circ}$ affichent une déformation maximale de 2 % (ISO 14125). Les composites renforcés avec des fibres orientées $+45^{\circ}/-45^{\circ}$ se comportent de façon plus ductile sous flexion que le composite renforcé avec des fibres orientées à $0^{\circ}/90^{\circ}$, qui est plus rigide et cassant. Cette ductilité est liée au cisaillement qui permet un allongement à la rupture supérieur. La déformation maximale dépend donc de l'orientation des fibres de lin. Concernant le mode de fracture observé dans les composites, la rupture en traction de la couche externe s'est révélée être le mode de défaillance dominant. À titre de comparaison avec un autre composite à matrice biosourcée, les valeurs du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture en flexion des composites PHBV/lin étudiés ici sont supérieures à celles rapportées dans la littérature pour des composites PA-11/lin.⁸

Tableau 1: Propriétés de flexion du polymère PHBV et des composites PHBV/lin.

Sample	Orientation des fibres	E (GPa)	σ (MPa)	ε (%)	V_f (%)
PHBV		3,91±0,01	87±2	5,0	-
6L-PW	$+45^{\circ}/-45^{\circ}$	4,20±0,05	98±4	5,5	45
7L-PW		4,53±0,01	97±5	5,5	51
8L-PW		4,60±0,01	100±7	5,6	57
6L-PW	$0^{\circ}/90^{\circ}$	8,74±0,06	146±13	2,0	45
7L-PW		9,89±0,07	161±6	2,0	51
8L-PW		11,00±0,09	168±11	2,0	57

3.3 Analyse mécanique dynamique

Le module de conservation (E'), qui indique la capacité du matériau à stocker de l'énergie élastique sous forme de déformation réversible, mesuré de 0 à 160 °C indique que les composites possèdent une rigidité plus élevée que le PHBV pur (Figure 4).

A 25 °C, le E' mesuré pour les composites PHBV/6L, PHBV/7L et PHBV/8L a été de 6,1 GPa, 6,7 GPa et 7,3 GPa respectivement. Le PHBV pur présente un module de conservation de 4,3 GPa à 25°C. La T_g du PHBV a été mesurée à 8 °C, cette valeur est en accord avec la littérature.^{8,9} Toutefois, le pic correspondant à la T_g est atténué pour les composites, ce qui empêche de déterminer une T_g précise pour ces derniers. Un pic du $\tan \delta$ apparaît pour les trois composites autour de 50 °C. Ce pic ne correspond ni à la T_g de la matrice ni aux différentes T_g des constituants des fibres de lin. Il pourrait être attribué à des relaxations secondaires des fibres de lin ainsi qu'à des interactions interfaciales entre la matrice et les fibres.⁶ Des analyses DMA sont en cours afin d'étudier l'influence de l'absorption d'humidité par les composites sur leurs propriétés mécaniques.

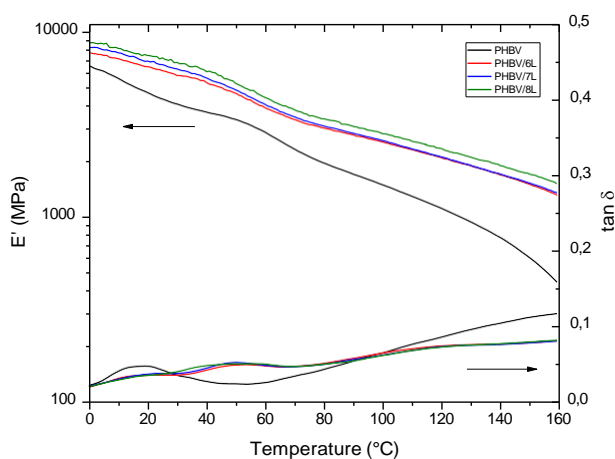


Figure 4: Évolution du module de stockage (E') et du facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température pour le PHBV pur et les composites PHBV/lin.

4. Conclusion

Les composites PHBV/lin fabriqués par thermocompression présentent une imprégnation globalement satisfaisante des fibres, bien que la présence de quelques macrovides et de phénomènes de déchaussement demeure. Une augmentation du pourcentage volumique de fibres de lin permet d'augmenter le module d'élasticité et la contrainte à la rupture en flexion. Les essais de DMA ont confirmé une amélioration de la rigidité des composites, avec des modules de conservation (E') supérieurs à ceux du PHBV pur, particulièrement à des températures proches de l'ambiante. Les travaux en cours sur l'influence de l'humidité sur la matrice et les fibres de lin permettront de mieux cerner la durabilité de ces matériaux dans des environnements réels, consolidant ainsi leur potentiel en tant qu'alternatives durables aux composites à matrice pétrosourcée.

Ce travail sert également d'étude préliminaire sur le sujet de la mise en œuvre des composites PHBV/lin. Par exemple, des techniques telles que le *film stacking*, pourrait permettre une meilleure maîtrise de l'alignement des fibres et de l'uniformité de l'imprégnation. De plus, l'utilisation de tissus de lin pré-imprégnés de PHBV pourrait offrir un meilleur contrôle des propriétés finales du composite, en minimisant les défauts d'imprégnation et en optimisant les performances mécaniques.

Ces approches alternatives pourraient améliorer la qualité et la reproductibilité des composites PHBV/lin, ouvrant la voie à des applications dans des secteurs où la fiabilité des matériaux est cruciale.

Remerciements

Ce travail a été financé par le projet PROSPERITY (BPI France). Les laboratoires CRISMAT et ABTE et le groupe Depestele sont également remerciés pour leur soutien et le financement de ce travail. Les auteurs remercient Alix SOUCHON pour la mise en œuvre des composites et Anthony BILOT pour les analyses d'images de MEB, qui sont tous les deux financés dans le cadre du LabCom ANR FlaxLab.

Références

1. Gumel, A. M., Anuar, M. S. M. & Chisti, Y. Recent Advances in the Production, Recovery and Applications of Polyhydroxyalkanoates. *Journal of Polymers and the Environment* **21**, 580–605 (2013).
2. Market – European Bioplastics e.V. <https://www.european-bioplastics.org/market/#>.
3. Rosenboom, J. G., Langer, R. & Traverso, G. Bioplastics for a circular economy. *Nature Reviews Materials* **7**, 117–137 (2022).
4. Rivera-Briso, A. L. & Serrano-Aroca, Á. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement Strategies for Advanced Applications. *Polymers* **10**, 732 (2018).
5. Kumar, V., Sehgal, R. & Gupta, R. Blends and composites of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and their applications. *European Polymer Journal* **161**, 110824 (2021).
6. Barkoula, N. M., Garkhail, S. K. & Peijs, T. Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate. *Industrial Crops and Products* **31**, 34–42 (2010).
7. De Kergariou, C. *et al.* Measure of porosity in flax fibres reinforced polylactic acid biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **141**, 106183 (2021).
8. Sergi, C. *et al.* Low Molecular Weight Bio-Polyamide 11 Composites Reinforced with Flax and Intraply Flax/Basalt Hybrid Fabrics for Eco-Friendlier Transportation Components. *Polymers* **14**, (2022).
9. Slongo, M. D. *et al.* Comparison of the Effect of Plasticizers on PHBV—and Organoclay—Based Biodegradable Polymer Nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment* **26**, 2290–2299 (2018).
10. Remila, B. *et al.* Effect of PHBV-g-MA compatibilizer on the properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blend/Diss fibers biocomposites. *Journal of Polymer Science* **62**, 4587–4598 (2024).