



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE physique

Pour l'obtention du diplôme de :

Master en physique

Spécialité: Physique Des Polymères

Applications

Par

Djilali HANANE

Sur le thème

Elaboration et caractérisation d'un composite à base de polyester
biodégradable renforcé par la fibre d'Alfa

Soutenu publiquement le 2 Juillet 2017 à Tlemcen devant le jury composé de

Mr BERRAYAH A	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BOUCHAOUR T	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mme ARABECHE K	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur
Mme DIAF A	Maître-assistante B	Université d' Tlemcen	Co-Encadreur

Remerciements

Nous remercions tout puissant ALLAH qui nous a donné courage, volonté, patience ; et l'effort moral et physique pour la réalisation de ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, Pôle Chétouane, de l'université d' ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM

Notre profonde gratitude va en première lieu à notre encadreur Mme : ARABACHE.K qui a acceptée de nous encadrer et pour son soutien tout au long de la préparation de ce mémoire, pour son écoute et ses conseils patients et surtout pour la confiance qu'elle nous a toujours témoignée, et aussi bien notre co-encadreur Mr : DIAF.N

Nous sommes très reconnaissants aux messieurs de nous avoir honorés de leur présence en acceptant d'être rapporteurs de ce travail et de le juger.

Nous remercions aussi tous les enseignants sans exception qui nous ont suivis pendant cinq ans.

A vous mes parents, je dis un immense merci, je vous suis infiniment reconnaissante pour votre soutien et vos encouragements.

Je remercie également mon mari mes frères et sœurs, ainsi que mon neveu et mes cousins qui m'ont

toujours encouragé et supporté moralement.

Sommaire

Introduction générale.....07

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.1. Les fibres d'Alfa.....12

I.2. Structure chimique.....12

I.3 : Extraction des fibres d'alfa.....16

I.3.1 L'extraction mécanique.....17

I.3.2 : L'extraction chimique.....22

I.4 : Les polymères biodégradables.....24

I.4.1 Généralité.....24

I.5.1 Les Propriétés du PBS.....25

Sommaire

Chapitre II : Matériaux & Méthodes

II. A. Matériaux et Mise en œuvre.....	30
II. A. 1. Généralités.....	30
II. A. 2. Présentation des matériaux.....	30
II. B. Techniques d'Analyse.....	31
II. B. 1. L'Analyse Calorimétrique Différentielle.....	31
II. B. 1. 1. Dispositif expérimental.....	31
II. B. 1. 2. Principe de la DSC à flux de chaleur.....	32
II. B. 1. 7. Protocoles Expérimentaux.....	34
II. B. 2. Microscope optique à lumière polarisée.....	34
II.B.3. L'IRTF (angl. FTIR)	34
II.B.4: Rhéomètre Discovery Hybrid (HR-2).....	36

Sommaire

Chapitre III : Résultats et Discussion (Elaboration et caractérisation de composite PBS/ALFA)

III.1. PROCEDES DE MISE EN FORME	41
1. 1.Introduction	41
1.2.Sélection des fibres	41
1.3.Extraction de fibre.....	41
III. 2. Elaboration des composites PBS/Fibres Alfa	52
III.3. RHEOLOGIE DE L'ETAT FONDUE.....	53
III.4.Caractérisation par Analyse Différentielle Enthalpique (DSC).....	59
Conclusion Générale.....	64

Introduction générale

INTRODUCTION Générale :

A une époque où les émissions de gaz à effet de serre ne cessent d'augmenter et de provoquer le réchauffement climatique, une prise de conscience collective sur les problèmes environnementaux incite les industriels à rechercher des solutions alternatives aux ressources fossiles et à mettre en place des stratégies globales de développement durable. L'épuisement progressif du pétrole participe également à rendre indispensable la recherche de nouvelles sources d'énergie et matières premières.

Ce contexte est un véritable accélérateur de l'innovation et notamment dans le domaine des matériaux. D'importants efforts de recherches académiques et industrielles se concentrent aujourd'hui sur le développement de produits issus de ressources renouvelables pour remplacer les matériaux traditionnels. Ainsi, un fort intérêt est porté aux fibres cellulosiques dans le but de substituer des charges minérales (fibres de verre..) et de renforcer des matrices polymères afin d'obtenir un biocomposite.

La notion de biocomposite englobe les composites produits à partir de polymères biosourcés et fibres synthétiques, les polymères pétrosourcés renforcés par des fibres biosourcées ou encore les composites associant biopolymères et fibres biosourcées. Les fibres dites cellulosiques incluent quant à elles les fibres végétales (constituées principalement de cellulose : lin, chanvre, bois...) et les fibres pures en cellulose filées à partir de fibres de bois mises en solution (Viscose, Lyocell...).

Il existe de nombreuses combinaisons constituants/procédés possibles pour l'élaboration des composites à base de fibres cellulosiques. Ces biocomposites deviennent envisageables pour de vastes champs d'applications et l'industrie automobile en est le premier demandeur. Ce secteur s'intéresse de plus en plus aux fibres végétales afin d'utiliser des matières renouvelables et pérennes, et pour alléger le véhicule, dont le poids est responsable de 75 % de sa consommation en carburant (les fibres cellulosiques sont 30 % moins denses que les fibres de verre). Le protocole de Kyoto a d'ailleurs fixé comme objectif de diminuer l'émission des gaz à effets de serre de 140 g en 2009 à un taux inférieur à 100 g par véhicule à l'horizon 2020. Pour l'anecdote, dès les années 1930-1940, Henry Ford préconisait les matières végétales comme le chanvre pour la raison de l'allègement évoquée plus haut.

Depuis, cette idée d'incorporer des fibres végétales a parcouru du chemin et des pièces de grande diffusion ont été développées (garniture de coffre, panneau de porte, tableau de bord, coque de siège, platine de rétroviseur, écran sous moteur...). Les pièces automobiles produites

à partir de fibres végétales concernent essentiellement la technique de mise en forme par thermo-compression. Ainsi, en

2008, l'industrie automobile a utilisé environ 40 000 tonnes de ces composites pour des pièces intérieures et 90 % de ces matériaux ont été produits par thermo-compression [nova-Institut (2008)].

En 2013, le chanvre a de nouveau fait l'actualité avec l'arrivée sur le marché des premières pièces injectées à base de polypropylène dans l'intérieur automobile de la Peugeot 308 (médaillon et bandeau supérieur dans le panneau de porte). Le constructeur a estimé que ce nouveau composite permettait un allègement de la pièce de 20 à 25 %.

D'autres secteurs des transports comme l'industrie ferroviaire, le domaine maritime et l'aéronautique commencent également à s'intéresser sérieusement aux composites avec des fibres cellulosiques. Une nouvelle réglementation prenant effet en 2013 prône d'ailleurs l'affichage obligatoire de l'impact carbone dans les transports en commun. L'objectif de ce décret est de sensibiliser l'ensemble de la chaîne sur les émissions de CO₂ pour permettre d'orienter davantage les particuliers et les industriels vers des solutions plus économes sur les plans énergétiques et climatiques. Cependant, les fibres végétales rencontrent des difficultés à percer dans le secteur ferroviaire, notamment en raison de la réglementation très stricte imposée sur les propriétés anti-feu.

De plus, leurs performances sont encore éloignées de celles des fibres de carbone très largement utilisées dans l'aéronautique.

Un autre secteur très friand des biocomposites est celui des sports et loisirs, qui concentre surtout des composites hautes performances à matrices thermodurcissables. Les fibres végétales se présentent alors sous la forme de non-tissés, rovings, tissus unidirectionnels. Ainsi, on peut citer les développements récents d'une raquette de tennis, d'un vélo, de casques de protection, de planches de surf et de snowboards, matériaux tous à base de lin.

Le marché des biocomposites avec des fibres végétales dans l'Union Européenne en 2010 est illustré par le Tableau 1. Ces composites représentent actuellement 14 % de l'ensemble des composites renforcés par des fibres (verre, carbone, fibres végétales) et une progression jusqu'à 29 % est attendue pour 2020. On se rend compte également que seulement 5 000 tonnes de composites à base de fibres végétales (excepté bois) ont été mis en forme par injection ces dernières années.

Tableau 1. Quantités de composites renforcés par des fibres produites en 2010 dans l'Union Européenne. D'après une étude de nova-Institut (2010 et 2011)

Biocomposites dans l'Union Européenne en 2010 (tonnes)		
	Quantités estimées en 2010 dans l'UE	Quantités prévues pour 2020 dans l'UE
Moulage par compression	190 000	370 000
Avec des fibres végétales (lin, chanvre, kenaf, sisal, abaca, coir) : > 95 % dans l'automobile	40 000	120 000
Avec des fibres de coton : automobile, principalement camions	100 000	100 000
Avec des fibres de bois (WPC = wood plastics composites) : principalement automobile	50 000	150 000
Extrusion et moulage par injection	172 000	550 000
Avec des fibres végétales : construction, ameublement, automobile, biens de consommation	5 000	100 000
Avec des fibres de bois : construction, ameublement, automobile, biens de consommation (avec la Norvège et la Suisse)	167 000	450 000
Biocomposites au total	362 000 (= 14 %)	920 000 (= 29 %)
Composites au total (verre, carbone, fibres végétales et bois)	2,5 millions	3,2 millions

Dans ce domaine des composites thermoplastiques injectés, les fibres végétales peinent encore à rivaliser avec les fibres de verre et les développements se cantonnent aux applications de basses et moyennes performances. En effet, les fibres végétales, polaires et hydrophiles, présentent une mauvaise compatibilité avec les matrices apolaires et hydrophobes, type polypropylène. Pour l'automobile, le verrou de l'adhésion fibres/matrice est important à lever pour permettre d'atteindre le cahier des charges de pièces soumises au crash et obtenir ainsi un meilleur compromis rigidité/impact.

En outre, une meilleure connaissance du devenir des fibres pendant les opérations de mélange et de mise en forme est nécessaire à l'émergence de ces matériaux. Un autre problème majeur rencontré, inhérent au caractère naturel des fibres, peut être le manque d'homogénéité des pièces. Or, la régularité recherchée est vitale pour assurer la qualité des produits. En plus des critères techniques et de performances, des problématiques liées aux odeurs générées par les fibres ou à l'aspect qu'elles confèrent à la pièce existent.

La recherche académique et industrielle travaille fortement de concert sur ce sujet afin de parvenir à lever les verrous technologiques et scientifiques propres à l'utilisation des fibres végétales.

Les composites injectés sont bientôt susceptibles de gagner des parts de marchés et leur production industrielle est annoncée être multipliée par vingt dans les prochaines années. Nova-Institut prédit en effet une quantité de 100 000 tonnes de composites injectés avec des fibres végétales à l'horizon 2020.

C'est dans ce contexte que se sont déroulés ces travaux de fin d'étude portant sur le compoundage de fibres cellulosiques (fibres végétales d'ALFA) avec une matrice *polybutylène-succinate (PBS)*. Le compoundage est une étape indispensable pour le mélange à l'état fondu des fibres avec la matrice polymère avant la mise en forme par injection.

Le présent manuscrit se compose de six chapitres. Le **Chapitre I** est une synthèse bibliographique qui présente dans un premier temps la structure et les propriétés des fibres d'ALFA, ensuite le matériau de l'étude (PBS) est présenté et en particulier les propriétés physico-chimiques ainsi que la biodégradabilité de ce dernier.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et de techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Le chapitre III traite de l'élaboration des fibres d'alfa ainsi que les composites par moulage. Dans ce chapitre, l'accent est porté sur l'influence des conditions opératoires sur la structure des composites et sur les morphologies finales des fibres, le comportement rhéologique des composites est analysé afin d'étudier les corrélations entre leur viscosité et la taille/dispersion des fibres. La fin du chapitre porte enfin sur la caractérisation des propriétés physique du composites par une analyse différentielle enthalpique (DSC).

Chapitre I : Synthèse
Bibliographique

I.1. Les fibres d'Alfa :

1. Généralités

Le nom latin d'alfa est *Stipa Tenacissima L.*, le nom anglais est *Esparto grass* ou *Esparto*.

La plante est une graminée et est un membre de la famille des herbes. C'est une plante permanente qui ne disparaît pas pendant l'hiver et qui pousse indépendamment formant des nappes. Grâce à la faible consommation d'eau, l'alfa est endémique dans la région méditerranéenne d'ouest, une région plutôt sèche [1].



2. Structure chimique

Hormis l'eau qui reste la molécule indispensable pour la survie de n'importe quelle espèce végétale, les cellules végétales se composent principalement de polymères à base de sucre (glucides) qui sont combinés avec de la lignine et d'autres produits d'extraction en quantités moindres. La composition chimique varie d'une plante à une autre et dépend de l'espèce, de l'âge de la plante, des conditions climatiques, de la composition du sol et de la méthode d'extraction utilisée. Les fibres végétales se composent principalement de la cellulose, d'hémicellulose, de la lignine, de la pectine et des cires. Leurs proportions déterminent l'ensemble des propriétés de fibres [2].

Tout d'abord il est intéressant de connaître la répartition des différents composants de l'alfa.

O. Akchiche, A.B. Marchak et Y.G. Butko ont publié en 1987 des résultats d'analyses chimiques. Ils ont trouvé 74.5% d'hydrocarbures, parmi lesquelles la cellulose, l'hémicellulose et les pectines, et 18.5% de lignine. Les taux des composants varient selon la source [3].

Tableau1.1 : la composition chimique d'alfa

Matière	[8] (%)	[6] (%)	[7] (%)	[9] (%)
Cellulose	43,81	45	45	47,63
Lignine	18,76	23	24	17,71
Cendres	4,66	2	2	5,12
Silica	1,76			
Hémicellulose/Pectines	28,4	25	24	22,15
Cires		5	5	
Extraction et autres	2,61			7,39
Somme (%)	100	100	100	100

a. La lignine

La lignine est le composant liant dans les tiges d'alfa et en général dans les plantes. C'est le liant entre les fibres formant des faisceaux ou des tiges. Sans la lignine, les tiges d'alfa n'existeraient pas. L'extraction des fibres consiste en la libération des fibres ultimes en dégradant les composants non-cellulosiques comme la lignine. L'élimination de la lignine est appelée la délignification.

Une structure de base de la lignine existe avec deux groupes fonctionnels qui peuvent varier, ainsi réalisant plusieurs molécules différentes de lignine. Par conséquent en réalité, le nom « la lignine » n'est pas correct car il s'agit de plusieurs molécules. Il est donc mieux de parler « des lignines ». En considérant la structure de base, il est clair qu'un groupe aromatique est présent, et que les deux groupes qui varient sont un groupe aromatique (-Ar) et aliphatique (-R). Mais pourtant la structure exacte reste.

Cependant des analyses de spectroscopie UV-VIS donnent une idée de la structure de la lignine. Les liaisons covalentes sont relativement fortes, conduisant à une bonne résistance biologique et chimique. C'est pour cela que l'élimination de la lignine afin d'obtenir des fibres d'alfa est difficile. Les propriétés mécaniques des lignines sont faibles.

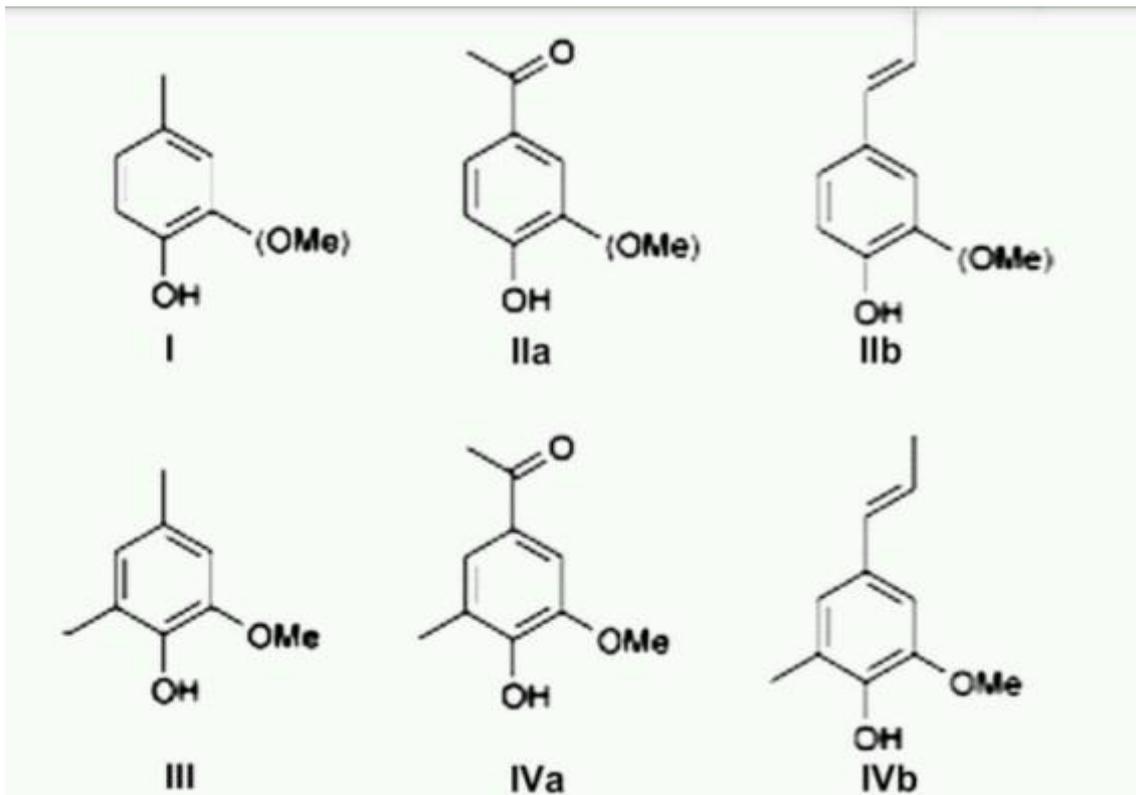


Figure.I.1 : Structures possible de lignine

b. L'hémicellulose

L'hémicellulose est présente avec la cellulose dans les parois des cellules des plantes. Sa structure correspond fortement à celle de la cellulose. Néanmoins quelques différences importantes existent : la cellulose a une structure cristalline mais l'hémicellulose est amorphe et donc moins forte. De plus la cellulose est faite de β -glucose comme seul monomère, mais pour la polymérisation d'hémicellulose plusieurs monomères glucidiques, comme le xylose, le mannose, le galactose, le rhamnose (un désoxy-hexose du mannose) et l'arabinose, sont possibles. Donc tout comme la lignine, l'hémicellulose existe également sous différentes formes, parmi lesquelles le xylane est la molécule la plus abondante. Ce qui fait, que la cellulose est un composant désiré et non pas l'hémicellulose.

C. Les pectines

Les pectines font également partie des plantes, plus spécifiquement de leurs tiges et de leurs fruits. Quant à l'alfa, les pectines se trouvent dans les tiges.

La fonction des pectines est la liaison des faisceaux de fibres. Leurs structures ressemblent beaucoup à celles des hémicelluloses. En outre, pendant la maturation des fruits, des pectines sont souvent transformées en hémicelluloses, ce qui montre la similarité entre les deux structures.

Les pectines sont donc, comme les hémicelluloses, composées de polysaccharides, c'est-à-dire des polymères formés à partir de monomères glucidiques. Une différence entre la structure chimique des pectines et celle des hémicelluloses est le fait que les pectines possèdent des groupes carboxyl (-COOH) tandis que l'hémicellulose n'en a pas.

De plus, l'arrangement des pectines est similaire à celui de la cellulose, c'est-à-dire des chaînes linéaires grâce à la rotation des monomères par rapport aux monomères voisins. La combinaison des chaînes linéaires avec les groupes carboxyl rend possible les fortes liaisons d'hydrogène entre les chaînes.

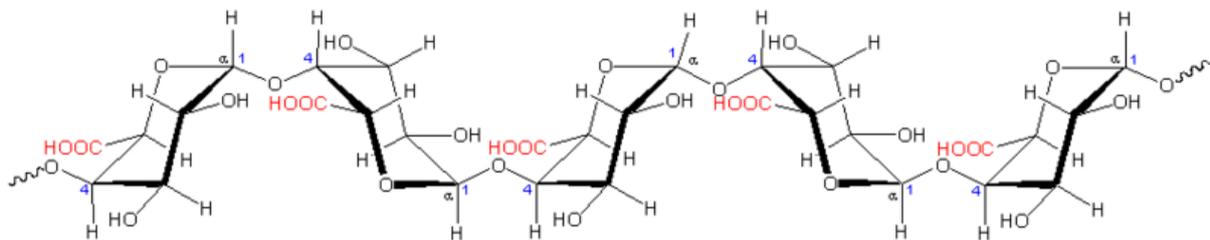


Figure .I. 2 : Représentation de la molécule de pectine

d. Les cires

Les cires sont des lipides qui se trouvent dans une fine couche à l'extérieur des tiges. Les cires ont plusieurs fonctions, comme la protection physique contre des conditions environnementales défavorables et des insectes. Les structures peuvent être très complexes, mais parmi les lipides les plus courants se trouvent les hydrocarbures (C21-C35), les esters de cire (C34-C62), les cétones (C23-C33), les alcools (C22-C33) et les acides gras (C16-C32) [13]. La structure et la composition de la couche des cires peuvent varier tout au long de la plante et de la tige.

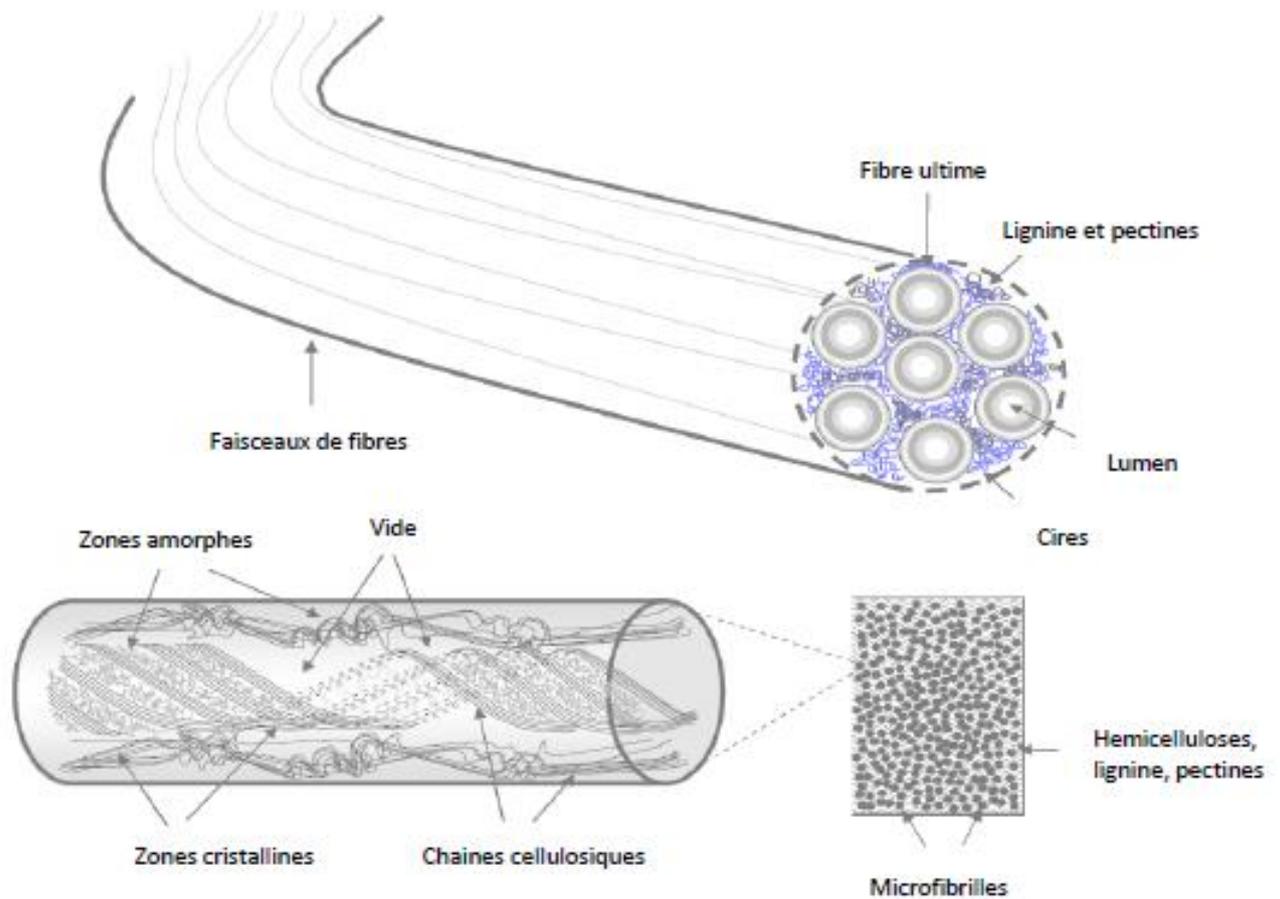


Figure.I.3 : Schéma montrant la structure ligno-cellulosique et cristalline d'une fibre cellulosique

I.3 : Extraction des fibres d'alfa

Comme évoqué précédemment dans ce manuscrit, l'Alfa est souvent utilisée sous forme de pâte à papier ou bien à l'état pure, donc, l'extraction des fibres d'Alfa est une notion récente qui est limitée à une pratique traditionnelle : l'extraction à l'eau de mer et à une autre méthode chimique à la soude avec des faibles concentrations pour ne pas dégrader la cellulose, mais là aussi, il s'est avéré qu'il y avait plusieurs paramètres à contrôler simultanément, d'où la difficulté de la tâche. En plus, selon l'application finale de ces fibres extraites, les chercheurs essaient d'optimiser ces paramètres de la façon la plus adéquate, en conséquence, il existe une multitude de méthodes d'extraction de fibres cellulosiques, cependant, aucune n'est distinctement appliquée pour les fibres d'Alfa. Dans cette partie, nous allons présenter les

méthodes de séparation connues, et dans le prochain chapitre (partie expérimentale) nous exposons la méthode retenue et nous expliquons le protocole suivi.

I.3.1 L'extraction mécanique

a) Le teillage :

Cette méthode consiste à séparer le bois (le casser) des tiges par action mécanique : broyage et battage. Cette technique est plutôt utilisée pour extraire les fibres de lin ou de chanvre, les tiges sont prises par leurs extrémités et insérées dans le tilleul ou l'écang (instrument manuel à levier) si l'opération est manuelle. Les tiges sont battues pour enlever le bois, et cette opération est répétée jusqu'à ce que les fibres soient le plus souples possible. Les morceaux de bois récupérés sont appelés les «anas». Cette méthode ancestrale a été toujours effectuée manuellement, avant de laisser la place aux machines, nous retrouvons aujourd'hui des systèmes complètement automatisés qui engagent, maintiennent et dégagent automatiquement les tiges sans aucune intervention humaine grâce à des systèmes de roues cannelées à grosses dentures au début puis à plus fines denture. Par la suite, elles passent sous la cannelure des rouleaux avec un angle proche de 90° pour rendre le broyage plus efficace. L'opération est effectuée successivement côté pied et côté tête. Les fibres courtes appelées aussi étoupes, moins résistantes, et les anas sont récupérées par aspiration et séparées

Cette technique est améliorée si les tiges au départ sont dures et sèches, d'où la nécessité d'une étape préliminaire qui consiste à chauffer les tiges dans un four ou par un fumage. Enfin, pour donner aux fibres obtenues un meilleur aspect, les faisceaux de fibres sont divisés et parallélisés par une opération de peignage et séparées selon leur longueur [^{4,5}]

a)



b)



Fig. I.4 : Ecang pour teillage manuel (a) cylindres cannelées pour teillage mécanique (b)

b) Par déflexion

L'extraction des fibres se fait par action combinée de grattage et de battage, les machines appelées «raspadors» (grattoir en langue espagnole) râpent les feuilles de la plante et libèrent les fibres. Ces machines principalement constituées par un axe rotatif entraîné par un moteur, sur lequel des supports maintiennent des batteurs en acier ont été fixés. Les tiges insérées en amont de la machines, sont prises entre ces batteurs et une table à ciseaux, râpées et guidées vers le côté opposé. La poudre et le bois passent à travers des cribles. La distance qui sépare les lames est réglable en fonction du lot [6].

c) **Par laminage**

Les tiges sont découpées en morceaux qui sont ensuite écrasés sous presse ou par laminage ou encore par combinaison des 2 traitements. Ceci est effectué plusieurs fois de suite jusqu'à ce que les fibres soient le plus possible séparées [7]

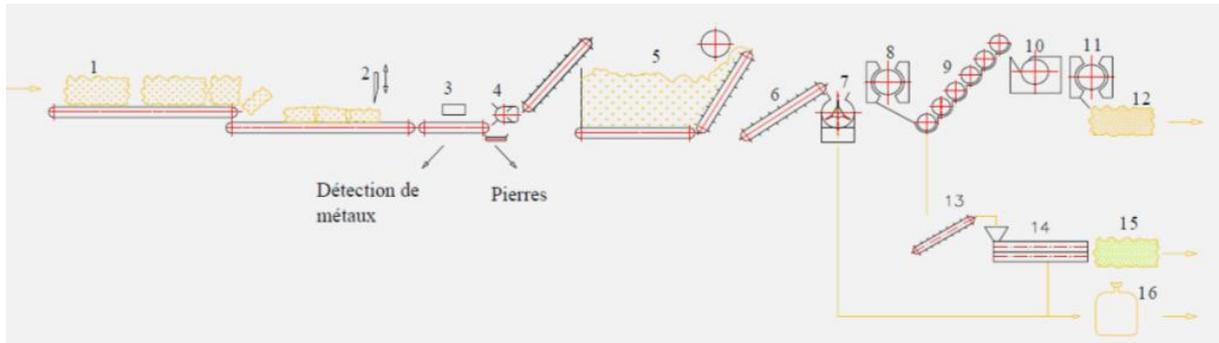


Figure. I. 5 : Ligne automatique d'extraction de fibres végétales et son système de grattage (en bas) développée par la société ATB

1. Balles de paille
2. Découpage
3. Détecteur de métaux
4. Séparateur de pierre
5. Système de dosage
6. Transporteur
7. Machine d'extraction
8. Condensateur
9. Nettoyeur
10. Ouverture horizontale
11. Condensateur
12. Balles de fibres
13. Transporteur
14. Fraction axiale
15. Fibres courtes
16. Chènevottes

d) Par explosion à la vapeur

L'explosion à la vapeur connue également sous l'appellation anglaise « Steam explosion » parue en 1924 est un procédé thermo mécano chimique qui permet la déstructuration de la matière ligno cellulosique par l'action combinée de la chaleur issue de la vapeur, des hydrolyses induites par la formation d'acides organiques et du cisaillement résultant de la chute brutale de pression. Le procédé est composé de deux phases distinctes:

- *Le vapocraquage*: cette 1^{ère} phase consiste à faire pénétrer la vapeur sous haute pression par diffusion à l'intérieur de la structure du matériau. La vapeur va ainsi se condenser et en présence d'une haute température va initier l'hydrolyse des groupements acétylés et méthylglucuroniques contenus dans les xylooligosaccharides et dans certaines fractions galactomannanes. Les acides organiques libérés augmentent l'acidité du milieu et catalysent la dépolymérisation de la.

- *La décompression explosive*: cette 2^{ème} phase consiste à une chute brutale de pression ce qui va provoquer la vaporisation d'une partie de l'eau présente dans le matériau. Cette expansion brutale de la vapeur d'eau va créer des forces de cisaillement assez importantes pour réussir un éclatement mécanique dans la structure du matériau.

Ces actions combinées vont, selon les conditions, modifier les propriétés physiques du matériau (surface spécifique, rétention d'eau, coloration, taux de cristallinité de la fraction cellulosique,...), améliorer l'hydrolyse des fractions hémicellulosiques et induire des modifications dans la structure des lignines, ce qui facilite leur extraction. Le schéma de principe de la ligne d'explosion à la vapeur est composé d'un générateur de vapeur qui alimente un réacteur, celui-ci sera soumis à une dépressurisation brutale. Lors de la dépressurisation, la matière est éjectée du réacteur et est récupérée au niveau d'un éclateur [^{8,9}].

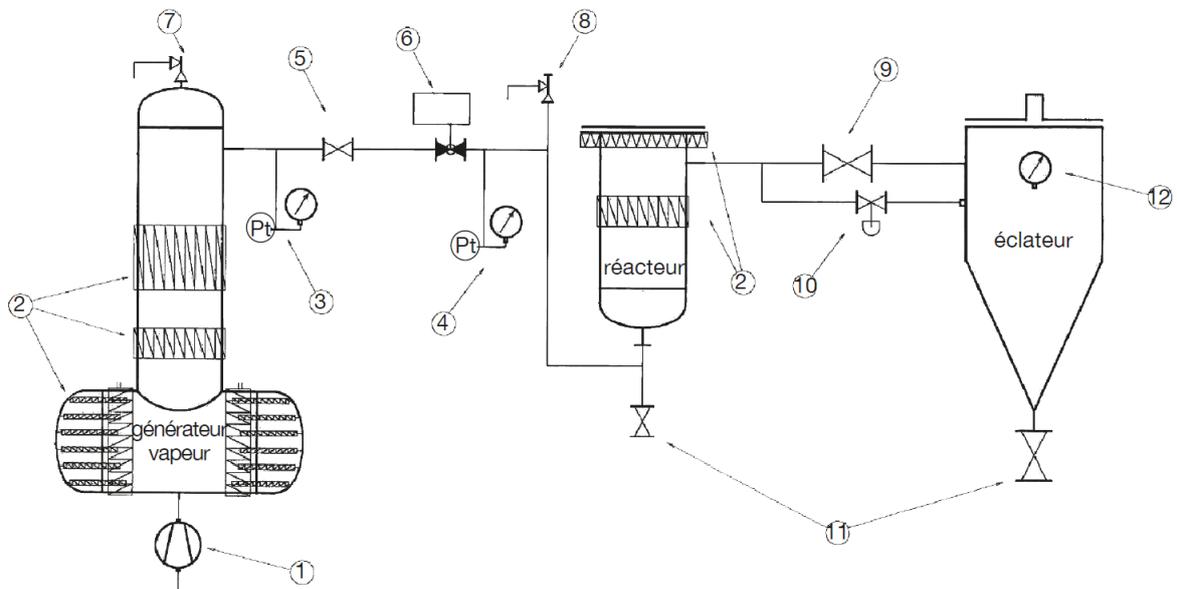


Schéma général d'une installation de Steam explosion

- 1 : pompe haute pression
- 2 : colliers chauffants
- 3 : mesure de pression et de température du générateur
- 4 : mesure de pression et de température du réacteur
- 5 : vanne d'isolement
- 6 : vanne de mise en charge
- 7 : soupape de sécurité du générateur
- 8 : soupape de sécurité du réacteur
- 9 : vanne d'éclatement
- 10 : vanne de purge lente
- 11 : vannes de récupération des produits
- 12 : manomètre éclateur

Tous ces procédés d'extraction mécanique souffrent de deux problèmes majeurs. Le premier réside au niveau du risque élevé de chute de propriétés mécaniques des fibres suite aux sollicitations mécaniques qui peuvent être agressives et altérer les caractéristiques intrinsèques de fibre et ceci quel que soit le mode de séparation suivi. Le deuxième étant le prix élevé des lignes d'extraction et leur encombrement, ce qui n'est pas toujours rentable quand il s'agit de petites productions. Selon une étude faite

par ATB (Agrartechnik Bornim – Allemagne), le seuil de rendement est estimé à 3 tonnes/heure.

I.3.2 : L'extraction chimique

Plusieurs méthodes basées sur la séparation chimique de la cellulose des autres Composants non cellulosiques existent dans la bibliographie. Elles permettent d'éviter les inconvénients de l'extraction mécanique, et surtout un gain de temps et d'énergie Considérable. Dans cette section, nous présentons les principales méthodes d'extraction chimique des fibres végétales [¹⁰].

a. Procédé Kraft

Ce procédé alcalin visant à éliminer la lignine, les pectines et les hémicelluloses sous l'action d'une solution d'Hydroxyde de Sodium (NaOH) et de Sulfure de Sodium (Na₂S), ce dernier est un réducteur, il protège la cellulose et évite son oxydation. La température de cuisson est comprise entre 170° et 175°C pour une durée de 2 à 4 heures. Lors de la cuisson, le sulfure de sodium est hydrolysé en soude, en NaHS et en H₂S. Les différents composés soufrés présents réagissent avec la lignine pour donner des thiolignines plus facilement solubles. La soude joue aussi un rôle de délignification qui s'associe à celui du sulfure et de ses dérivés. La liqueur appliquée au matériau est appelée liqueur blanche. La liqueur extraite du réacteur contenant les composés éliminés de la paroi est appelée liqueur noire.

b. Procédé au bisulfite

Le procédé au bisulfite permet de séparer divers sels de l'acide sulfureux. Les sels utilisés dans le processus de réduction sont en la lignine des fibres de cellulose en utilisant fonction du pH: des sulfites (SO_3^{2-}) ou bisulfites (HSO_3^-). Il est basé sur la réaction sur la lignine de l'hydrogénosulfite de calcium, sodium, ammonium ou magnésium contenant de l'anhydride sulfureux libre. L'anhydride sulfureux est préparé par combustion à partir du soufre dans un excès d'air. Le bisulfite est directement obtenu par réaction de l'anhydride sulfureux. Le pH est situé entre 1.5 et 5 (sulfites ou bisulfites), la durée est entre 4 et 14 heures et la température de 130° jusqu'à 160°C qui sont aussi en fonction de la base utilisée.*

c. Procédé acide

Les composants non cellulosiques sont éliminés par l'action d'un acide de préférence fort tel que l'acide sulfurique qui transforme la lignine en acide lignosulfonique soluble, ou l'acide chlorhydrique qui, grâce à ses ions chlorates, forme des chlorolignines solubles dans l'hydroxyde de sodium.

d. Procédé Soude-Anthraquinone

Le procédé Soude-Anthraquinone ou Kraft-Anthraquinone utilise un catalyseur tel que les composés quinoniques dont fait partie l'anthraquinone. De ce fait, le temps de cuisson peut être réduit et le rendement en pâte augmenté. Les propriétés de ces pâtes sont comparables à celles des pâtes kraft. L'indice kappa est comparable à celui des pâtes kraft. L'effet de l'anthraquinone est plus marqué sur le procédé à la soude (procédé n'utilisant que la soude comme agent de délignification).

e. Procédé à la soude

Ce procédé n'utilise que la soude NaOH pour dissoudre les substances non cellulosiques telles que la lignine, la pectine et l'hémicellulose, ainsi que les différents constituants formant la réserve et la paroi extérieure de la tige de plante. La température, la pression, la concentration et la durée du traitement sont à définir en fonction du lot, l'âge et le type de la plante de telle façon à ne pas dégrader les fibres cellulosiques. Il est conseillé de contrôler le pH de la solution et l'ajuster autour de 7. Des réducteurs peuvent être rajoutés pour empêcher l'oxydation de la cellulose.

f. Procédé au sulfate neutre de sodium

Les fibres sont extraites à l'aide d'une solution de sulfate de sodium avec de carbonate de sodium à une température de 170° à 180°C sous pression (en autoclave). Les substances ligneuses sont ainsi délignifiées, sulfonées et dépolymérisées et les hémicelluloses sont dissoutes, les fibres cellulosiques sont alors libérées

I.4 : Les polymères biodégradables:

I.4.1 Généralités:

La production mondiale des polymères biodégradables n'a cessé de croître depuis les années 1990, passant de l'échelle pilote à l'échelle industrielle (Tableau I).

Mais cette croissance reste très en deçà du marché des matières plastiques (environ 150 millions de tonnes dans le monde). Ainsi, la capacité de production est passée de 500 tonnes en 1990 à 254 000 tonnes en 2002 (soit 0,17% du marché), réparties entre les polymères biodégradables d'origine pétrochimiques (33 000 tonnes) et ceux issus de ressources renouvelables (221 000 tonnes soit 87% des polymères biodégradables).

	1990	1995	2000	2002	2005-2007
Polymères d'origine pétrochimique	100	5000	23000	33000	75000
Polymères issus des ressources renouvelables	350	13200	26000	221000	4200000
Total	450	18200	49000	254000	495000

Tableau.I.2 : Evolution de la capacité de production des polymères biodégradables (en tonnes)

Les grands fabricants, comme BASF et CARGILL prévoient une extension de leur capacité de production qui devrait atteindre

1 000000 tonnes à 2010. Actuellement le marché est dominé par de gros producteurs qui sont l'américain CARGILL, l'italien NOVAMONT et les allemands BASF et BIOTEC. D'autres se préparent à jouer un rôle important sur le marché, c'est le cas notamment des américains DUPONT, PROCTER et GAMBLE, du hollandais EASTMAN ou de l'anglais UCB. Il est important de souligner que la tendance générale du marché est l'utilisation des ressources renouvelables et d'en vendre le concept. En ce qui concerne la consommation des polymères biodégradables, elle a été de 30 000 tonnes en 2001 dans l'union européenne, fortement soutenue par le leader européen NOVAMONT. Elle serait actuellement d'environ 70 000 tonnes dans le monde. On note d'une manière générale, un décalage de 2 ans de la consommation par rapport aux capacités de production.

I.4.2 : Le poly-butylène-succinate (PBS) :

Récemment, un nouveau type de polyester aliphatique biodégradable a été commercialisé : le poly-butylène-succinate ou PBS (Figure II.2). Ce dernier est obtenu par la polycondensation de deux monomères di-fonctionnels : le butanediol et l'acide succinique en présence de catalyseurs. Plusieurs fournisseurs existent, les principaux étant Showa High Polymers, Mitsubishi et Xinfu Pharma. En effet, l'acide succinique peut être obtenu par fermentation de matières organiques. Une autre particularité est que les deux monomères peuvent avoir la même origine. En effet, le butanediol peut être obtenu par réduction de l'acide succinique. Cependant, à l'heure actuelle ce processus n'est pas encore viable industriellement, laissant présager que les premiers grades disponibles sur le marché ne seront que partiellement bio-sourcés [11, 12]. Le fait que ce polyester soit obtenu par polycondensation suggère qu'il est difficile d'obtenir de hauts taux de conversion. L'utilisation d'allongeurs de chaînes de types iso-cyanates par post-polymérisation est donc nécessaire. Dans le cas du grade commercialisé par Mitsubishi, il semblerait qu'aucun isocyanate ne soit utilisé. Par ailleurs, le grade de la société Mitsubishi contient également une faible quantité de lactate (3 % en mol)[13].

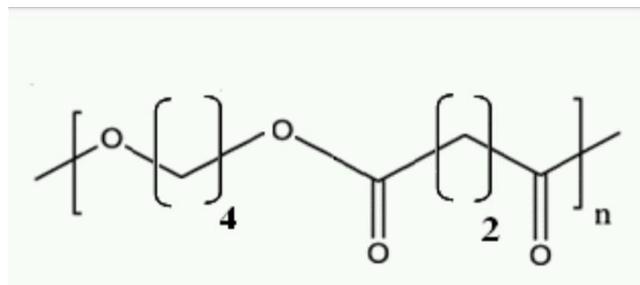


Figure. I. 6: Structure chimique du PBS

I.5.1 Les Propriétés du PBS:

a. Propriétés thermiques :

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline est du type monoclinique [14]. D'une manière générale, sa température de transition vitreuse T_g est située aux alentours de -35°C et sa température de fusion T_f peut-être comprise entre 112 et 116°C .

Les premières études sur la cristallisation du PBS ont été entreprises par Miyata et Masuko[15].

L'analyse de leur échantillon par DRX a montré que l'apparition d'une cristallisation froide avant le pic fusion était indépendante du polymorphisme. De plus, la vitesse de cristallisation du PBS est si rapide que la vitesse de refroidissement de l'état fondu devrait être supérieure à $150^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour obtenir un échantillon totalement amorphe. Yoo et Im [16] ont étudié l'influence de la température de cristallisation isotherme T_c sur la fusion du PBS. Pour des T_c comprises entre 80 et 100°C , deux endothermes principaux, séparés par un pic exothermique, ont été identifiés lors de la fusion des échantillons. Ce phénomène était d'autant plus marqué que le temps d'isotherme était augmenté. Le premier endotherme a été attribué à la fusion de lamelles instables formées lors de la cristallisation à partir du fondu, tandis que le second serait lié à la fusion de cristaux formés lors de la montée en température.

b. Propriétés mécaniques :

PBS possède une bonne résistance en traction ainsi qu'aux chocs et à température ambiante c'est un polymère assez rigide et souple à la fois. Les valeurs caractéristiques mécaniques en traction du PBS dépendent de plusieurs facteurs : la masse molaire, le taux de cristallinité, les conditions de l'essai ainsi que la géométrie de l'échantillon. Ainsi, son module d'Young E peut être compris entre 300 et 500 MPa, son allongement à la rupture ϵ_{max} entre 150 et 700 % et sa contrainte maximum admissible σ_{max} entre 35 et 60 MPa [17,18]. Tout comme ses propriétés thermiques, les propriétés mécaniques du PBS vont être largement influencées par l'introduction d'un comonomère.

c. Structures cristallines:

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline et le degré de cristallinité influent grandement sur les propriétés du matériau telles que les propriétés mécaniques, dont les résistances en traction, à l'impact et la flexibilité, ainsi que la transparence et la dégradabilité. La température de cristallisation est un paramètre important jouant sur la taille et la morphologie des sphérolites formés lors de la cristallisation. La (Figure 3) met en évidence la différence de structure cristalline entre un PBS cristallisé à 70°C et à 90°C . Lorsque le PBS est cristallisé à 70°C , de petits sphérolites présentant des bandes biréfringentes circulaires grises et brillantes sont visibles, qui disparaissent lorsque la température augmente et une morphologie plus grossière est alors observée.

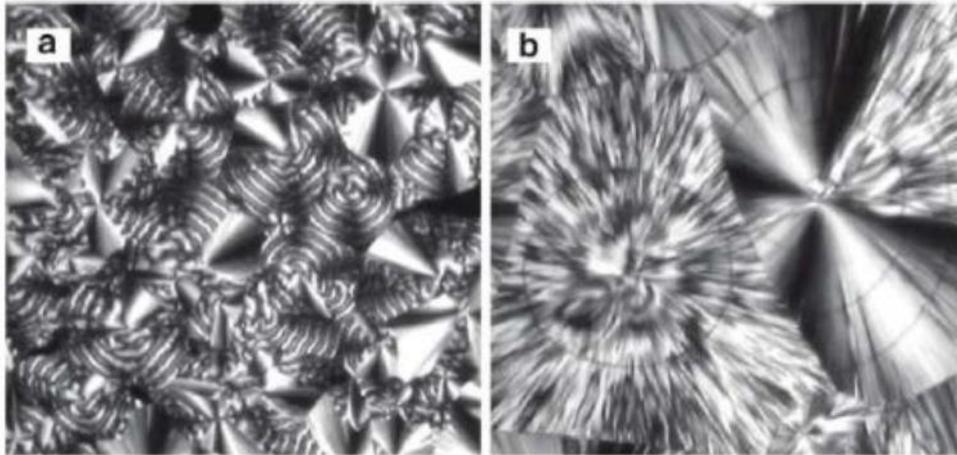


Figure 1.7 : Images obtenues avec un microscope optique à lumière polarisée pour le PBS cristallisé à a) 70°C et b) 90°C.

Le PBS cristallise selon deux structures cristallines monocliniques différentes, les formes α et β . La forme α est observée lorsque le PBS est cristallisé à partir du fondu alors que la forme β apparaît sous contrainte mécanique. La forme β possède une conformation de chaîne plus étendue que la forme α .

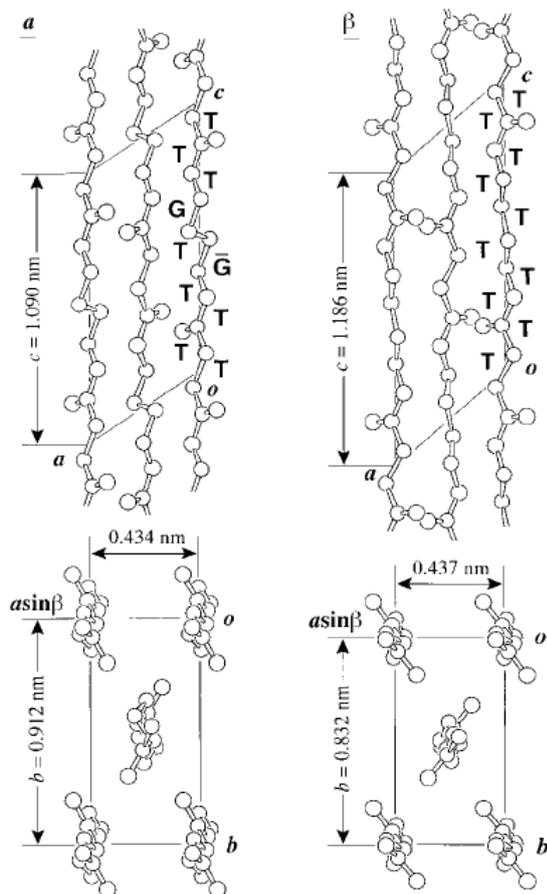


Figure I.8: Structures cristallines du PBS des formes α et β . [19]

Ichikawa et al. ont montré que le changement de la forme cristalline α du PBS en forme β sous l'application d'une contrainte se fait de manière réversible [20]. Lorsque l'élongation est comprise entre 13 et 18%, la courbe atteint un plateau le long duquel les deux structures cristallines α et β sont observées.

d. Biodégradation du PBS :

Le PBS peut se dégrader en eau et CO₂ à partir d'enzymes et de microorganismes naturels. Il existe plusieurs méthodes de dégradation du PBS : par hydrolyse, par voie enzymatique et dans des milieux comme le sol, le compost ou encore les boues activées.

En revanche, la vitesse de biodégradation du PBS va être influencée par la structure chimique du polymère, la structure à l'échelle microscopique (taux de cristallinité, épaisseur des lamelles cristallines), la forme de l'objet et les conditions de dégradation.

Selon Li et al. [21] la dégradation du PBS en solution saline a lieu selon un clivage aléatoire des chaînes par hydrolyse des fonctions esters, dans un processus autocatalysé par la formation de bouts de chaînes acides carboxyliques. Cette hydrolyse sera largement influencée par la morphologie et la cristallinité du PBS.

La dégradation se fait plus rapidement dans la phase amorphe car les molécules d'eau peuvent y diffuser plus facilement que dans la phase cristalline. De plus, en comparant des échantillons de même cristallinité, Cho et al. [22] ont montré que la dégradation se faisait plus rapidement pour un échantillon refroidi en isotherme à 60°C comparé à un échantillon refroidi par trempe.

La dégradation du PBS et de ses copolymères par des boues activées est plus rapide que dans le sol. La biodégradation du PBS dans un tel milieu est influencée par la masse Mw et la structure chimique du PBS.

Chapitre II : Matériaux &
Méthodes

Dans ce chapitre nous présentons tout d'abord les différents matériaux étudiés et les méthodes de mise en œuvre. Les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation microstructurale et l'étude de vieillissement physique de notre matériaux.

II. A. Matériaux et Mise en œuvre

II. A. 1. Généralités

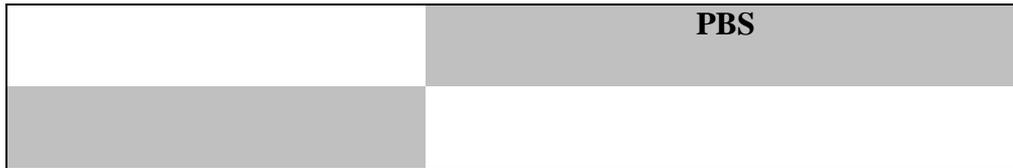
le poly-butylène-succinate ou PBS est un nouveau type de polyester aliphatique biodégradable a été commercialisé. Il est obtenu par la polycondensation de deux monomères di-fonctionnels : le butanediol et l'acide succinique en présence de catalyseurs. Plusieurs fournisseurs existent, les principaux étant Showa High Polymers, Mitsubishi et Xinfu Pharma. En effet, l'acide succinique peut être obtenu par fermentation de matières organiques.

II. A. 2. Présentation des matériaux

Poly-butylène-succinate a été étudié dans ce travail : Polymère semi cristallin d'une masse de 10.10 mg. Les caractéristiques de matériau sont données dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Caractéristiques du PBS.

	PBS
Masse Molaire Moyenne en nombre (M_n)	117 000 g/mol
Masse moléculaire	
Masse Molaire Moyenne en masse (M_w)	277 000 g/mol
Indice de Polymolécularité ($I = M_w / M_n$)	2,37
Pourcentage d'énantiomères (L/D)	(98,4% / 1,6%)



II. B. Techniques d'Analyse

II. B. 1. L'Analyse Calorimétrique Différentielle

L'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) est une technique de mesure qui permet une détermination qualitative et quantitative des phénomènes thermiques accompagnant une transformation de phase ou une évolution structurale des matériaux [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Nous distinguons la DSC par compensation de puissance de la DSC à Flux de Chaleur. Nos analyses ayant été réalisées avec une DSC à Flux de Chaleur, c'est par la présentation de cette dernière que nous entamons cette partie

II. B. 1. 1. Dispositif expérimental

Les expériences ont été réalisées avec un calorimètre de type Thermal Analysis Instruments (DSC Q200) équipé d'un système de refroidissement par intracooler RCS 90 ou RCS 40 (-90°C ou -40°C), ou d'autres systèmes de refroidissement tel que le LNCS pouvant atteindre les 180°C grâce à l'azote liquide.

Une cellule de mesure DSC se compose d'un four et d'un capteur intégré avec des positions définies pour les creusets échantillon et référence. Les surfaces du capteur sont connectées à des thermocouples ou peuvent faire partie du thermocouple. Cela permet d'enregistrer aussi bien la différence de température entre l'échantillon et la référence (signal DSC) et la température absolue de l'échantillon ou de la référence. La cellule à flux de chaleur est représentée en figure II.1.

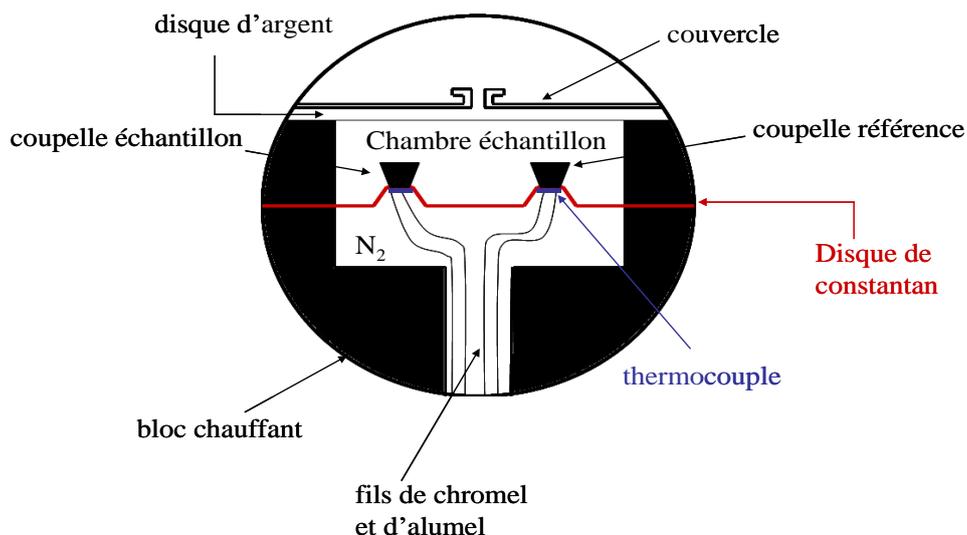


Figure II.1 : Coupe transversale de la cellule de la DSC q2000.

II. B. 1. 2. Principe de la DSC à flux de chaleur

Le principe de mesure de la DSC à flux de chaleur repose sur la détermination de la différence de flux de chaleur entre une coupelle échantillon et une coupelle vide faisant office de référence [34, 35, 36].

Dû à la chaleur spécifique (C_p) de l'échantillon, la référence (habituellement un creuset vide) chauffe généralement plus vite que l'échantillon durant la chauffe de la cellule de mesure DSC; c'est-à-dire, la température référence (T_R) augmente un peu plus vite que la température échantillon (T_E). Les deux courbes présentent une allure parallèle lors de la chauffe à une vitesse de chauffe constante – jusqu'à ce qu'une réaction dans l'échantillon apparaisse. Dans le cas présenté ici, l'échantillon commence à fusionner à t_1 . La température de l'échantillon ne change pas pendant la fusion; la température de la référence, pour sa part, reste inchangée et continue d'afficher une augmentation linéaire. Lorsque la fusion est complète, la température échantillon commence également à augmenter de nouveau et à partir du point en temps t_2 , affiche de nouveau une augmentation linéaire. (voir Figure II.2).

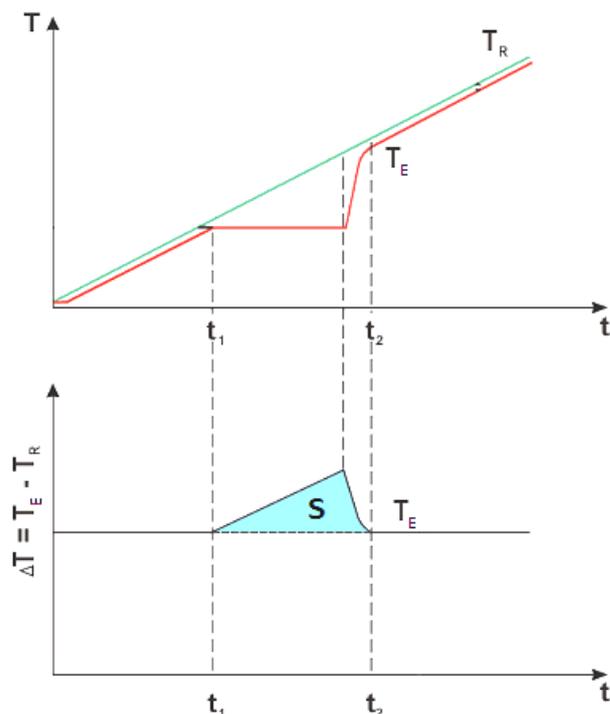


Figure II.2 : Evolution de la température en fonction du temps

Où ΔT est la différence de température entre le capteur échantillon et le capteur référence et R la résistance thermique.

L'enthalpie mise en jeu lors de la réaction est proportionnelle à la surface du pic :

$$\Delta H = K \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = KS \quad \text{ou encore} \quad S = \Delta H/K$$

Le coefficient K est déterminé par étalonnage à partir de la fusion de corps purs. Le coefficient K qui inclut les problèmes de géométrie, de symétrie, de conductibilité thermique, de constant du temps...est réfractaire à tout calcul théorique.

Dans le cas de polymères semi-cristallins, les principaux phénomènes thermiques pouvant être observés sur le signal flux de chaleur sont la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion. L'abscisse des différents accidents thermiques ainsi observés permet alors de déterminer leurs températures caractéristiques (voir Figure II.3).

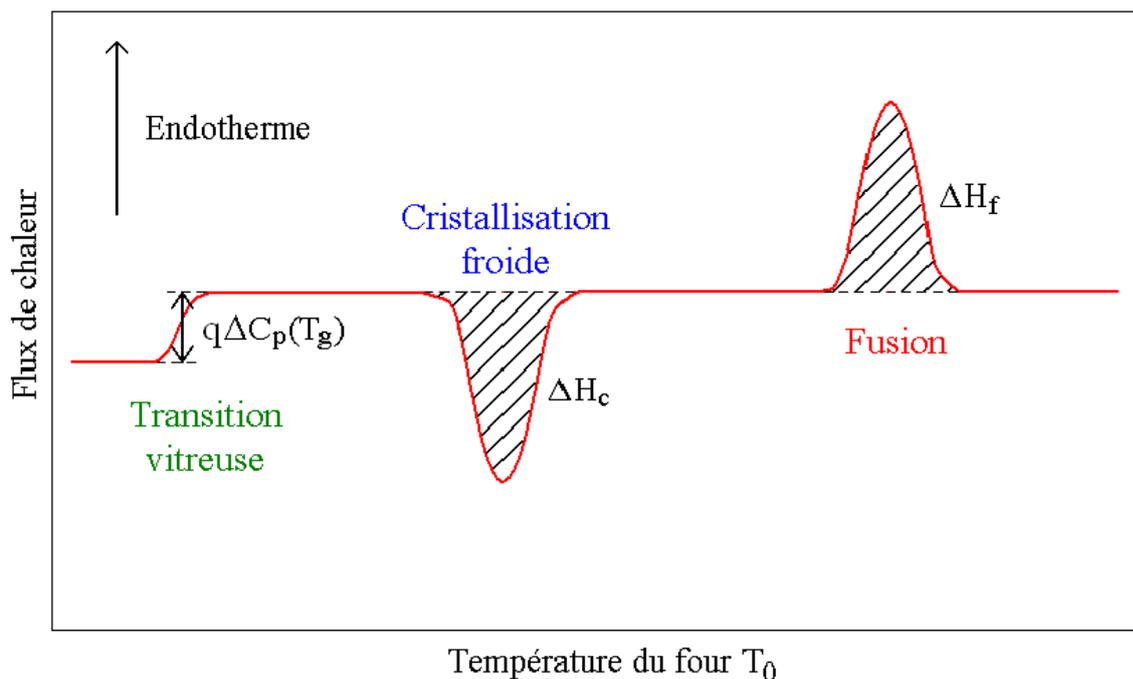


Figure II.3 : Courbe DSC type d'un polymère cristallisable préalablement trempé avec $\Delta C_p(T_g)$ le saut de chaleur spécifique à la température de transition vitreuse T_g , q la vitesse de chauffage, ΔH_c l'enthalpie de cristallisation et ΔH_f l'enthalpie de fusion.

Les énergies mises en jeu lors de la fusion ou de la cristallisation sont calculées en intégrant l'aire sous le pic correspondant.

II. B. 1. 7. Protocoles Expérimentaux

Les analyses ont consisté d'une part en l'étude des propriétés physiques de notre matériau composites sous forme de film pour différents pourcentage en teneur de fibre. L'étude est réaliser avec le calorimètre à flux de chaleur DSC q2000 de la société « Thermal Analysis Instruments ».

Le protocole de calibrage est le suivant :

- Calibrage en température et en énergie avec de l'indium de -70°C à 180°C à une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Le protocole d'analyse est le suivant :

- Le mode DSC classique i.e. rampe linéaire de -70°C à 180°C à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ puis refroidissement à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 70°C . Cette étape permet d'analyser les effets des isothermes sur la zone au-dessus de la transition.

○

II. B. 2. Microscope optique à lumière polarisée:

La microscopie optique à lumière polarisée est un outil efficace pour la visualisation de la microstructure du composite.

L'appareil utilisé est un Nikon Optiphot-2. Une caméra Sony CDD-IRIS assure le lien audiovisuel entre le microscope et l'interface numérique en transmettant à l'ordinateur les images en temps réel. Le logiciel de capture Pinnacle Studio Plus permet de lancer des acquisitions automatiquement et régulièrement. Enfin, l'appareil est relié à une platine chauffante de type Mettler FP 90 avec laquelle il est possible de réaliser des rampes de température à vitesse contrôlée ou des isothermes.

II.B.3. L'IRTF (angl. FTIR) :

Le spectre infrarouge (IR) est la partie du spectre électromagnétique ayant une longueur d'onde (λ) entre $0.78\ \mu\text{m}$ et $1000\ \mu\text{m}$, ce qui correspond à un nombre d'onde (k) entre $10\ \text{cm}^{-1}$ et env. $12820\ \text{cm}^{-1}$. Ce spectre est divisé en trois parties

- IR lointain avec λ entre $3\ \mu\text{m}$ et $1000\ \mu\text{m}$ et k entre $10\ \text{cm}^{-1}$ et $3333.33\ \text{cm}^{-1}$
- IR moyen avec λ entre $1.4\ \mu\text{m}$ et $3\ \mu\text{m}$ et k entre $3333.33\ \text{cm}^{-1}$ et $7142\ \text{cm}^{-1}$
- IR proche avec λ entre $0.78\ \mu\text{m}$ et $1.4\ \mu\text{m}$ et k entre $7142\ \text{cm}^{-1}$ et $12820\ \text{cm}^{-1}$

Le nombre d'onde pendant les mesures varie entre 600 et $4000\ \text{cm}^{-1}$, donc la longueur d'onde varie entre environ $2.5\ \mu\text{m}$ et $16.67\ \mu\text{m}$.

La spectroscopie IR est un outil pratique et puissant pour déterminer la composition et les composants d'un échantillon. Le spectre obtenu donne l'intensité d'un signal ou l'absorption d'énergie en fonction du nombre d'onde (k). Chaque pic d'intensité correspond à une longueur d'onde spécifique et à une liaison chimique particulière. L'identification des pics est faite avec des logiciels et des livres. Dans ces logiciels se trouvent également des spectres de référence des polymères et des fibres naturelles qui permettent d'identifier la matière analysée.

IRTF est l'abréviation de la spectroscopie « infrarouge à transformée de Fourier ». Il s'agit d'une forme spéciale de la spectroscopie IR. La spectroscopie IR mesure la quantité d'énergie absorbée en fonction de la longueur d'onde. Par contre, l'IRTF utilise un signal qui traverse l'échantillon. Le signal final subit une transformation de Fourier et le spectre est obtenu.

L'avantage le plus important de l'IRTF par rapport à l'IR est que l'information de chaque nombre d'onde est collectée en même temps. Ceci permet d'obtenir plus rapidement un spectre en répétant la mesure plusieurs fois (50-100 fois) jusqu'au moment où le spectre moyen ne change plus. Pour cette raison la plupart des mesures d'IR sont faites avec des appareils d'IRTF.

L'appareil à l'ENSISA est un FTIR-ATR (angl. Fourier Transform IR spectroscopy-Attenuated Total Reflection). Ce principe de fonctionnement est un peu différent de celui d'un FTIR conventionnel parce que le rayon IR ne traverse pas l'échantillon, mais est réfléchi. La représentation schématique du fonctionnement est montrée dans la Figure 66. Le principe d'une réflexion totale et atténuée est basé sur les changements dans un faisceau IR à cause d'une partie du faisceau qui entre et quitte l'échantillon et qui influence ainsi le faisceau total qui est réfléchi à l'intérieur d'un cristal dense. Un bon contact entre l'échantillon et le cristal est donc nécessaire pour un bon spectre. Quand le contact est mauvais, les changements dans le rayon IR ne sont pas précis.

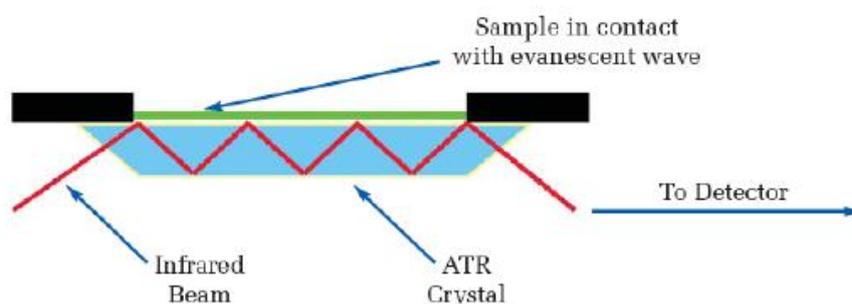


Figure II.4 : Schéma du fonctionnement de FTIR-ATR avec plusieurs réflexions internes

II.B.4: Rhéomètre Discovery Hybrid (HR-2)

Le rhéomètre rotatif à déformation imposée Discovery Hybride (Discovery Hybrid HR-2) de TA Instruments (Figure II.5). Il est constitué d'un four thermostaté dans lequel deux plans parallèles de 25 mm de diamètre sont placés sous atmosphère inerte d'azote. L'échantillon, préalablement thermo-compressé, avec un moule en forme de disque de 25 mm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur), est placé entre les deux plans, avec un entrefer de 1,4 mm. Le plan inférieur est mobile et permet d'appliquer à l'échantillon une déformation par cisaillement simple. L'outil supérieur, fixe, est relié à un capteur de couple permettant d'évaluer la contrainte de cisaillement. Le capteur offre une gamme allant de $0,2 \cdot 10^{-5}$ à 0,2 N.m.

Le principe de la rhéométrie dynamique consiste à imposer à un échantillon une déformation oscillante de cisaillement, $\gamma(t)$:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

Avec γ_0 la déformation maximale et ω la pulsation, et de mesurer le déphasage δ entre cette déformation oscillante et la contrainte oscillante $\sigma(t)$:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

avec $0 \leq \delta \leq \pi/2$.

On distingue alors plusieurs comportements suivant la valeur du déphasage. Pour un déphasage nul, les deux signaux sont en phase, ce qui correspond au cas où le matériau est purement élastique. Pour un déphasage de $\pi/2$, les deux signaux sont en quadrature de phase, ce qui correspond au cas où le matériau est purement visqueux. Pour la majorité des polymères, le déphasage a une valeur intermédiaire située entre ces deux cas extrêmes. C'est la raison pour laquelle les fluides polymères sont souvent considérés comme des fluides viscoélastiques.

Le formalisme complexe est communément employé pour distinguer les composantes élastiques et visqueuses :

Déformation complexe :

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t)$$

Déformation complexe :

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$$

Module de cisaillement complexe :

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*}.$$

En séparant les parties réelles et imaginaires de G^* , on obtient :

$$G^* = G'(\omega) + iG''(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} [\cos(\delta) + i \sin(\delta)].$$

On fait ainsi apparaître les expressions du module élastique (G') et du module visqueux (G''):

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta).$$



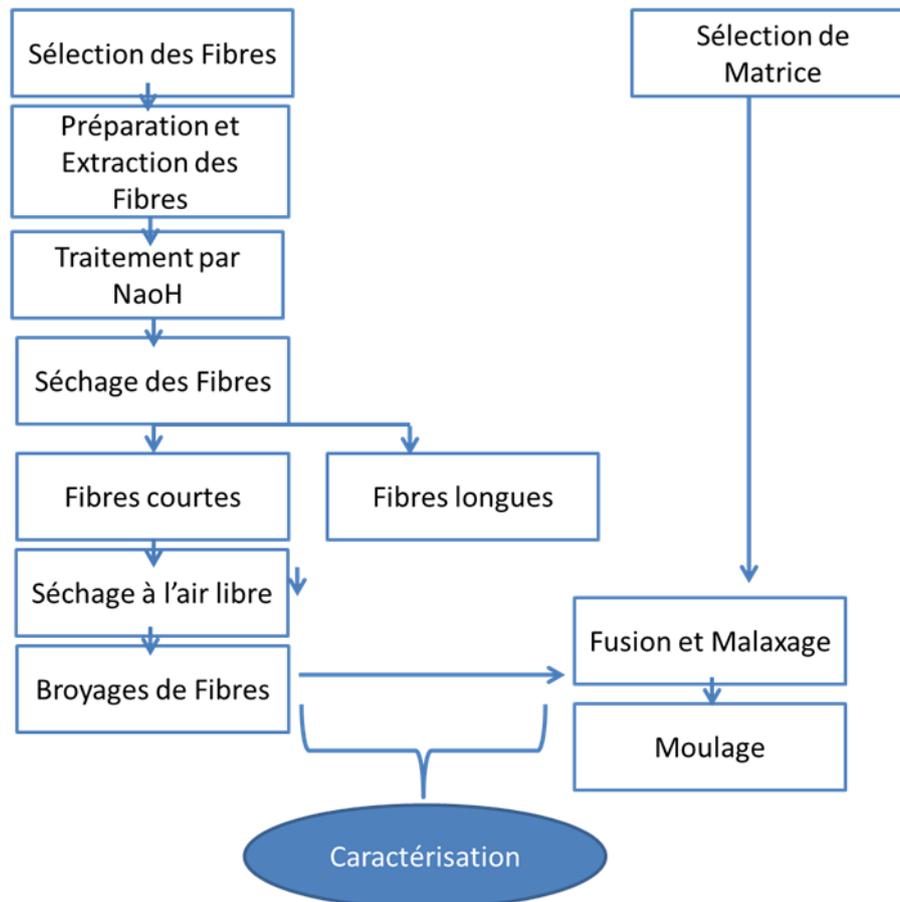
Figure. II.5: Image d'un Rhéomètre Discovery Hybrid (HR-2)

***Chapitre III : Résultats et
Discussion (Elaboration et
caractérisation de composite
PBS/ALFA)***

III.1. PROCÉDES DE MISE EN FORME :

1. Introduction :

La préparation des matériaux composites passe par les étapes illustrées dans la figure III.1 qui explique l'ordre logique dans lequel se déroulent ces étapes. La description détaillée de chacune de ces étapes est explicitée dans ce chapitre.



2. Sélection des fibres :

Les fibres naturelles généralement utilisées sont : alfa, doum, coco, bagasse de la canne à sucre et de pomme de pin, en raison de leur abondance et plus précisément dans la région de la méditerranée. La fibre sélectionnée pour ce travail est la fibre naturelle d'ALFA.

Les tiges d'Alfa ont été recueillies dans une zone rurale à la daïra d'OULAD MIMOUNE wilaya TLEMCEN le mois d'Octobre.

3. Extraction de fibre :

Mode opératoire :

Le procédé suivi consistait donc en un nettoyage avec l'eau distillé, suivi par un séchage et un trempage, suivi par un traitement de soude et enfin un lavage et un séchage.

Pendant le trempage, les tiges d'alfa sont immergées dans de l'eau salée, afin d'éliminer les cires à l'extérieur des tiges pour que la soude puisse mieux réagir lors d'une étape suivante.

Le traitement avec la soude a été réalisé d'abord avec une concentration de 2N à une température de 100°C et avec une durée de 2h (120g/l). De L'**hydroxyde de sodium** (NaOH) a été ajouté pour éliminée la lignine et la pectine.

a) Les prétraitements

Avant de commencer l'extraction des fibres, un travail préliminaire s'impose afin de mieux préparer les tiges aux différents traitements, cette préparation va faciliter et augmenter l'efficacité des prochaines opérations d'extraction.

- **Le trempage**

Un trempage est strictement dit une immersion dans un liquide. La matière trempée ici est l'alfa et le liquide est de l'eau salée.

La fonction du trempage dans le cycle d'extraction de fibres est d'éliminer les cires, le sable et les poussières qui se trouvent à la surface des tiges. Grâce à cette élimination, les tiges seront plus « ouvertes » aux traitements suivants.

L'origine de l'utilisation d'eau salée remonte aux traitements anciens des producteurs d'alfa. Ils mettaient les tiges dans de l'eau de mer pour les tremper. Comme cela fonctionnait bien, le même procédé est appliqué aujourd'hui dans le laboratoire mais avec une température supérieure pour que le trempage se passe plus vite.

La concentration de sel dans l'eau de mer n'est pas identique partout dans le monde. Comme l'alfa pousse dans les pays autour de la Méditerranée, une imitation de l'eau de la Méditerranée est utilisée lors des essais.

Les concentrations trouvées varient entre 27g/l et 38g/l, donc une valeur de 35g/l est choisie. Plus spécifiquement de l'eau distillée et du chlorure de sodium (NaCl, nom commercial : le sel de cuisine) sont utilisés. En général la durée doit être suffisamment longue pour que les cires aient assez de temps pour dissoudre dans l'eau salée.

Dans la littérature les conditions suivantes sont mentionnées : 12h à 80°C ou 24h à 60°C.

Dans ce travail les tiges sont séchées dans un four pendant 24h à 60°C, ensuite trempées dans l'eau salé pendant 24h, puis lavées avec de l'eau distillée et enfin de nouveau séchées au four pendant 24h à 60°C. Les séchages avant et après le trempage ont pour but d'évaporer l'eau

dans les tiges de sorte que dans les deux cas la masse exacte des tiges est déterminée (sans la présence de l'eau).

Pendant le trempage l'eau salée change de couleur (Figure 1). Au début la solution est transparente, mais peu à peu la couleur devient jaune-verte et plus foncée.

Une remarque : Lors des essais, un seul bécher est placé sur la plaque chauffante mais pour les photos pourtant deux béchers y sont placés afin de pouvoir montrer plus facilement le changement de couleur.



Figure III. 2 : à droite le début du trempage, à gauche le trempage après quelques heures

L'Analyse spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier :

Cette analyse avait comme objectif, la caractérisation structurale de la fibre. En ce qui concerne la fibre, cette technique nous a permis de vérifier l'enlèvement ou non de la lignine et de l'hémicellulose par l'application du traitement chimique alcalin.

Il est intéressant d'examiner les spectres des fibres d'Alfa brut car ils donnent une meilleure idée sur sa composition. De cette façon la présence de la lignine et de la pectine résiduelles, pourrait être confirmée.

Comme lors de l'extraction des fibres, la lignine et les pectines sont éliminées, une différence entre les deux spectres est bien visible.

L'infrarouge à Transformée de Fourier a été enregistré sur un spectromètre Cary -640 FTIR

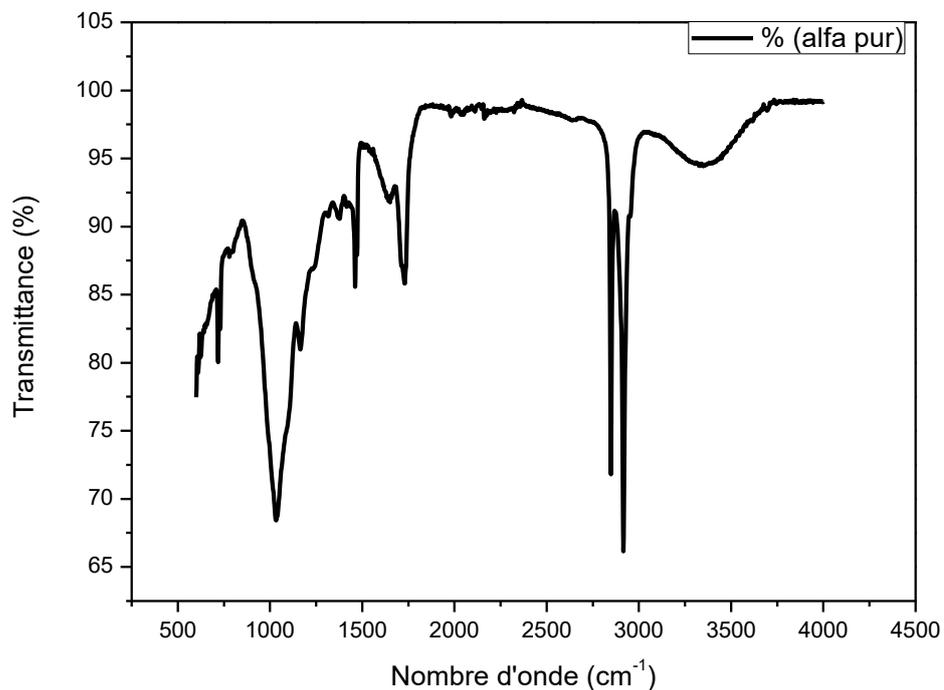


Figure III.3 : Spectres IR des fibres du l'alfa pur

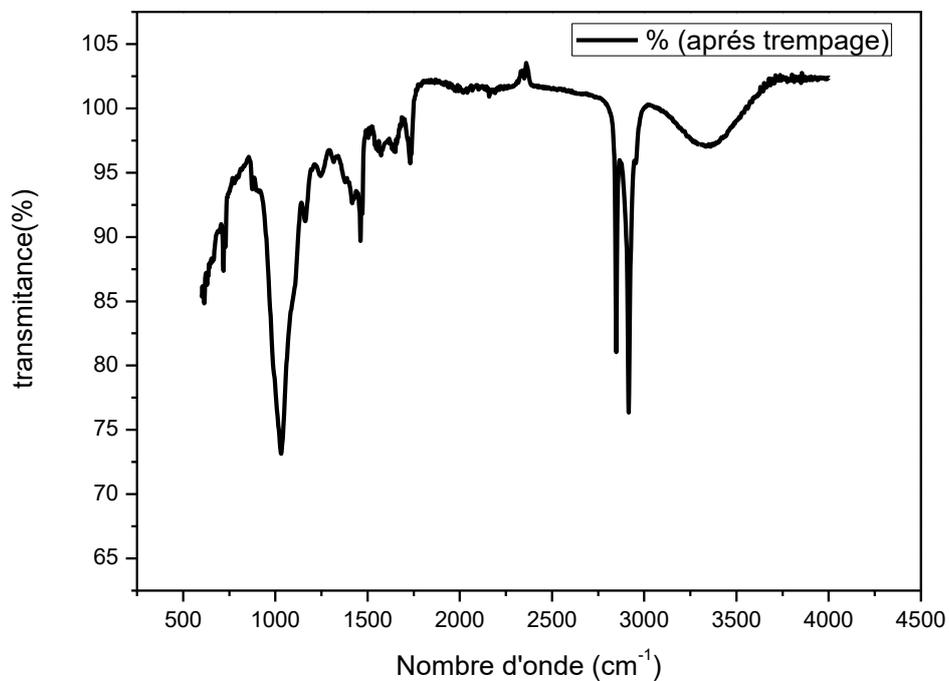


Figure III.4 : Spectres IR des fibres du l'alfa après le trempage.

Chaque bande de transmittance qui apparaît sur les spectres présentés sur la figure III.3 correspond à une fonction ou groupement chimique. Ainsi, la bande qui s'étend de 3600 à 3000 cm^{-1} est assignée à la vibration des groupes hydroxyles (-OH) liés de la cellulose. La bande d'intensité moyenne centrée vers 2926 cm^{-1} traduit les vibrations d'élongation symétrique et asymétriques des liaisons C-H du groupe $-\text{CH}_2$ des segments de la cellulose et de la lignine.

On remarque aussi une bande à 2330 cm^{-1} qui peut être attribuée aux vibrations des groupements formant la structure du dioxyde de carbone (CO_2) se trouvant dans l'air de la chambre d'analyse.

Les spectres révèlent aussi une bande de transmittance centrée à 1739 cm^{-1} , associée aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses (xylanes) ou pectines se trouvant dans la fibre du l'alfa

Après 24 h de traitement par l'eau salée (NaCl), l'intensité de la bande de transmittance centrée à 1739 cm^{-1} diminuait, cette bande est associée aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses (xylanes) ou pectines se trouvant dans la fibre du l'alfa. Une explication est une hydrolyse partielle des hémicelluloses, caractérisée par la rupture des liaisons C-O-C entre deux monomères.

b) Le traitement de soude :

La fonction de la soude est la délignification des tiges d'alfa. Les tiges sont dures, longues et épaisses. La lignine est le composant qui connecte ou colle les fibrilles de cellulose pour ainsi former les tiges.

La soude dans le laboratoire se présente sous forme de pastilles et doit être dissoute pour obtenir une solution aqueuse avec une concentration de 2N .

Selon la température, la solution de soude est versée dans un bécher. Les béchers sont utilisés pour des températures jusqu'à 100°C sous pression atmosphérique, en les plaçant sur une plaque chauffante. De cette façon, il est probable que la soude agit plus régulièrement ce qui donnera un résultat plus homogène. La température maximale de cette méthode est 100°C (Figure III. 5).

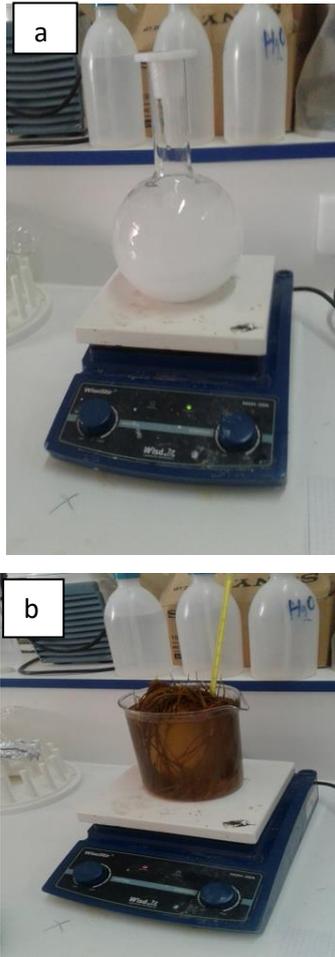


Figure. III. 5: la solution de soude (a), le mélange : l'alfa dans la solution de soude (b).

On met la solution de soude dans un autre bécher et on ajoute la fibre d'alfa jusqu'à l'ébullition à 100°C pendant 2h. L'**hydroxyde de sodium** (NaOH) permet d'éliminer la lignine et la pectine (Figure III.5).

L'Analyse spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier elle nous permet d'analyser les fibres d'alfa après le traitement de soude :

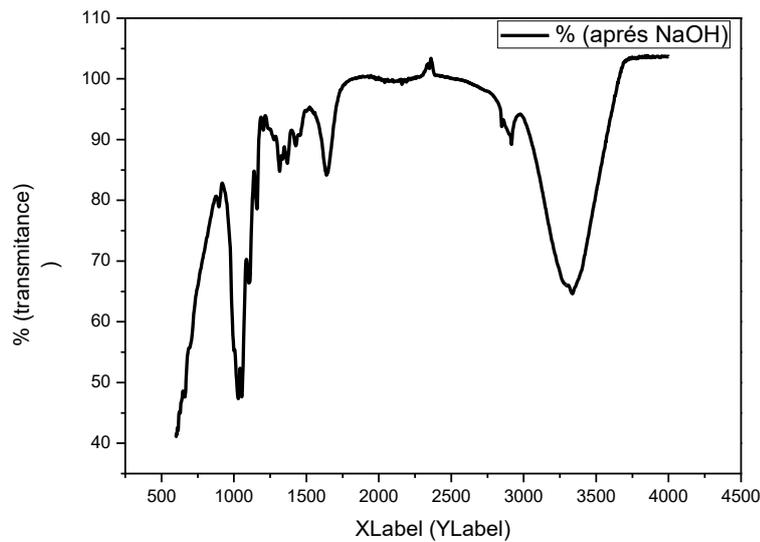


Figure.III.6 : Spectres IR des fibres du l'alfa après le traitement de soude.

Après le traitement par NaOH la bande de transmittance centrée à 1739 cm^{-1} , associée aux substances d'hémicelluloses ou pectines se trouvant dans la fibre du l'alfa n'est plus observée, (figure 7). Une explication est une hydrolyse partielle des hémicelluloses en milieu alcalin, caractérisée par la rupture des liaisons C-O-C entre deux monomères.

Les bandes d'absorption se trouvant entre 1453 et 1412 cm^{-1} et à 1383 cm^{-1} sont essentiellement dues aux vibrations de déformation des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$, contenus dans les structures de la lignine et l'hémicellulose. Ainsi que La bande d'intensité moyenne centrée vers 2926 cm^{-1} traduit des segments de la cellulose et de la lignine n'est plus observée.

CHAPITRE III : Résultats et Discussion

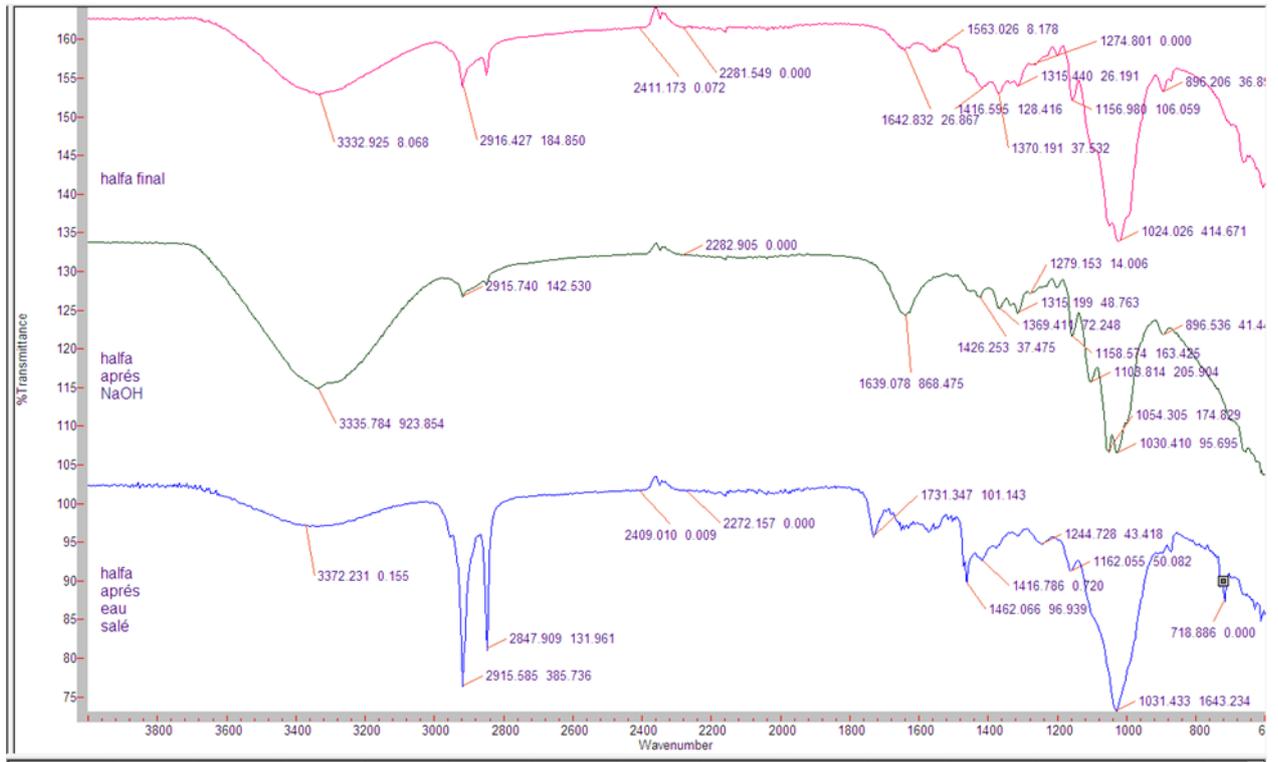


Fig.III.7 : Comparaison des spectres IR des fibres du l'alfa après les différents traitements.

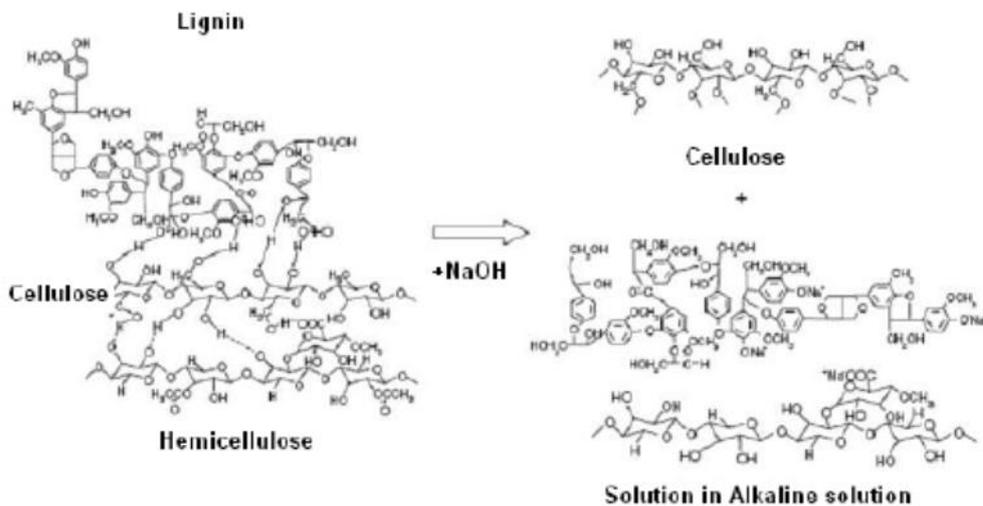


Figure. III. 8. Mécanisme de traitement alcalin (NaOH)

C) Le séchage :

En général les fibres sont séchées dans un four à une température de 50°C à 60°C pendant 12h ou plus, jusqu'à elles sont complètement sèches. Après l'extraction, les échantillons sont mis dans un bécher pour lavage avec de l'eau distillée (figure III.9).



Fig.III.9 :l'alfa dans un bécher pour lavage avec de l'eau distillée

Les fibres ne sont donc pas rangées parallèlement, mais forment une pelote (figure.III. 10).



Fig.III.10 :l'alfa après le lavage avec l'eau distillée

Cette pelote doit être mise au four de manière que les fibres ne collent pas à elles-mêmes ni pendant ni après le séchage. Sinon il devient difficile à les séparer Au début, quand les fibres étaient rigides, il était facile de les étaler sur une pièce de papier aluminium pour sécher. La pâte cellulosique obtenue plus tard était filtrée et séchée sur un filtre à papier ou sur du papier aluminium.

Alors la méthode que nous avons choisie est de laisser les fibres dans l'aire libre pendant 4 à 5 jours. De cette façon, les fibres rigides et courtes sont mises à part des fibres moyennes. Evidemment il est impossible d'avoir une séparation absolue et après le séchage parce que les fibres courtes forment un liant entre les autres fibres. Cela signifie que même avec cette méthode de séchage, il est impossible d'obtenir des fibres individuelles après le séchage.

L'Analyse spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier elle nous permet d'analyser les différents fibres : longue, courtes et moyenne (Figure III.11)

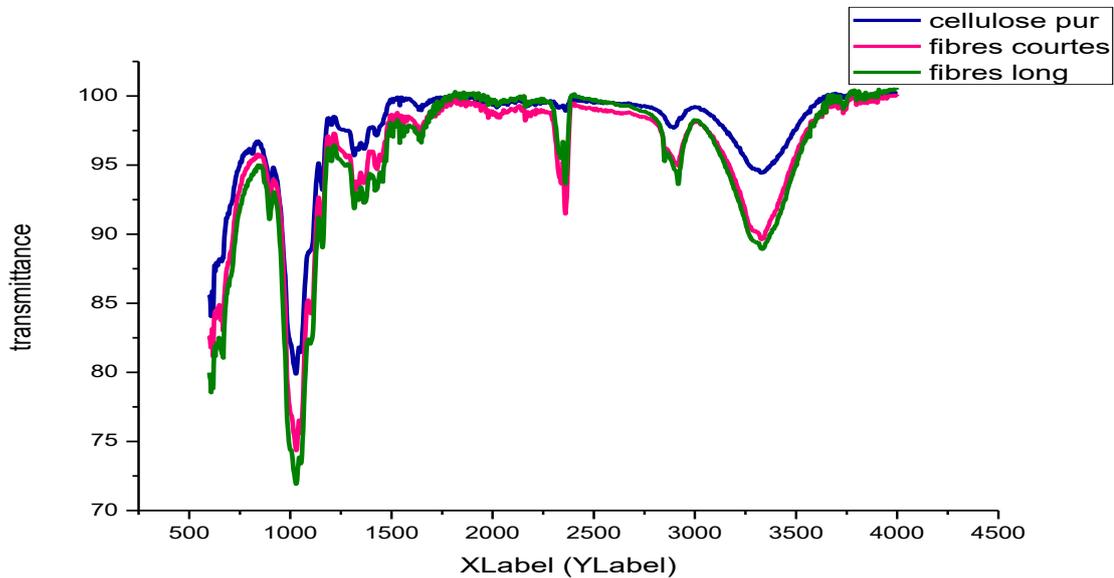


Fig.III.11 : Spectres IR des fibres de l'alfa court et long comparé avec la cellulose.

On observe dans ce spectre IR que les fibres longues et courtes présentent le même squelette carboné que celle la cellulose pure, finalement on peut dire que la fibre trouver après le traitement d'extraction c'est la cellulose sans aucune différence entre la fibre courte et longue.

4. Broyage des Fibres

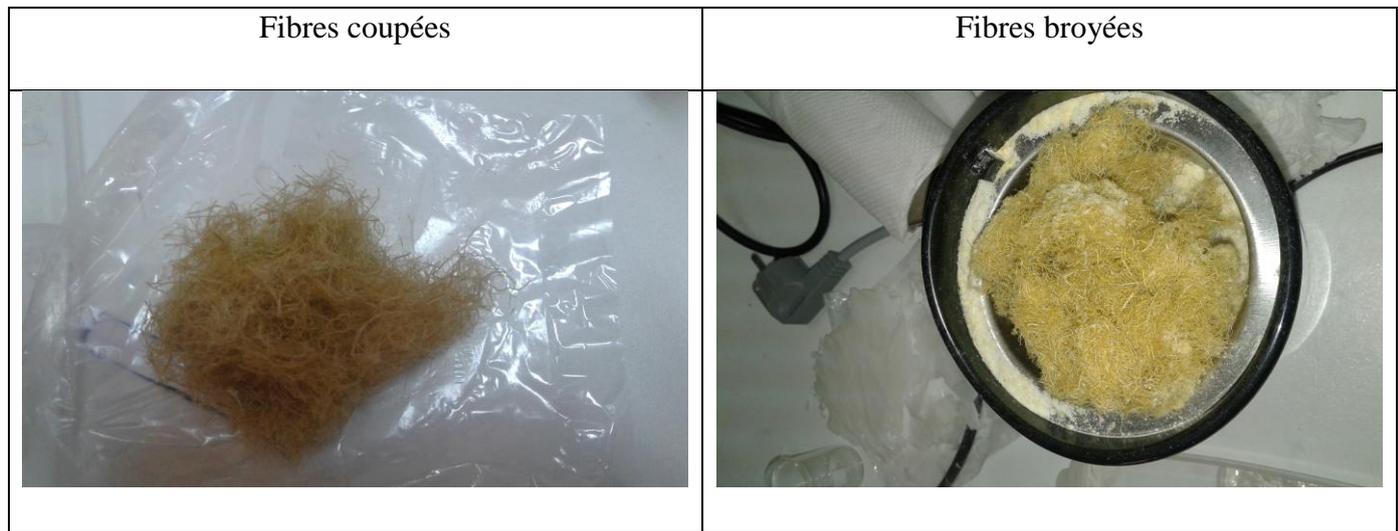
Afin d'éviter les enroulements et les coupures éventuelles des fibres lors de la mise en œuvre des composites à matrice thermoplastique, ce qui occasionnerait une hétérogénéité dans les dimensions des renforts du matériau et une modification de ses propriétés, les fibres sont broyées.

Après 10 ou 20 secondes de broyage, on constate encore des différences de diamètre ou de Longueur, tandis que après 30 secondes de broyage les dimensions des fibres sont identiques. De plus, il semblerait que globalement, 10 ou 20 secondes de broyage permettent de réduire la longueur des fibres alors que 30 secondes permettent de diminuer à la fois la longueur et le diamètre.

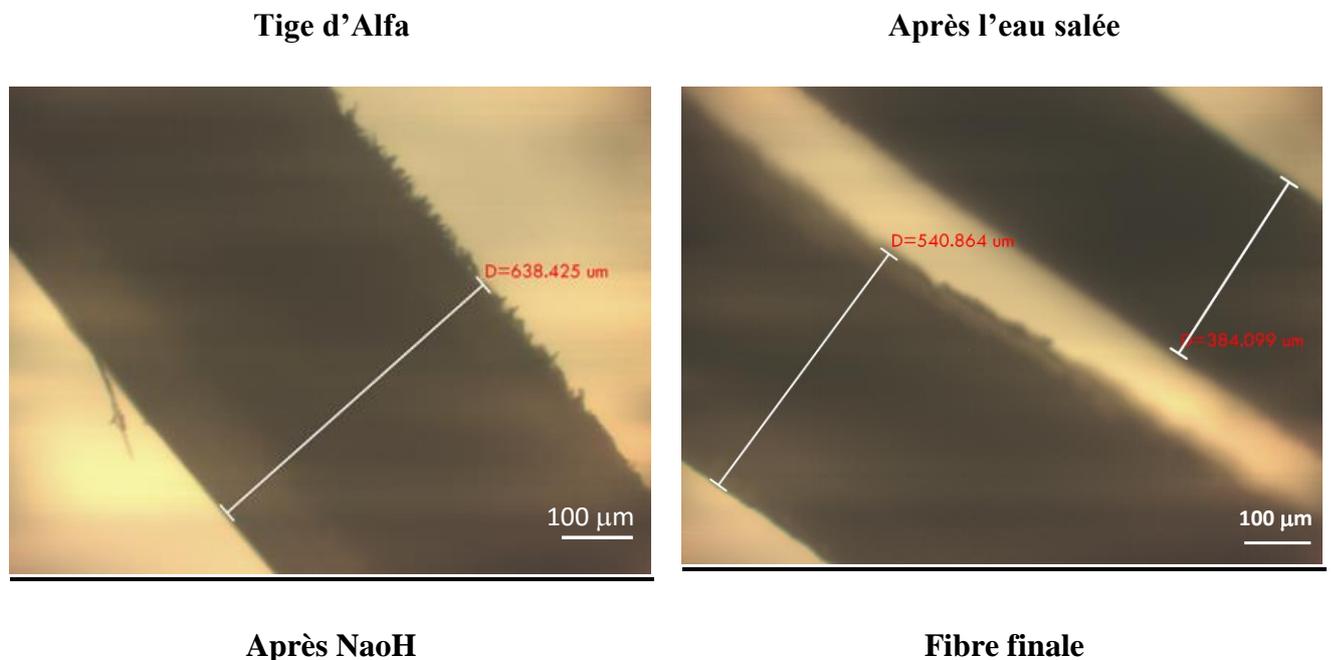
CHAPITRE III : Résultats et Discussion

Après traitement par la soude et séchage, les fibres sont très souvent associées en paquets et sont difficiles à séparer les unes des autres, ce qui rend leur utilisation difficile pour les traitements ultérieurs ou en tant que renfort de polymères.

Un broyage a donc été réalisé après traitement par la soude et les dimensions des fibres ont été déterminées avant et après broyage. *Fig.III.12*



La morphologie des fibres d'Alfa par microscope optique *Fig.III.13*



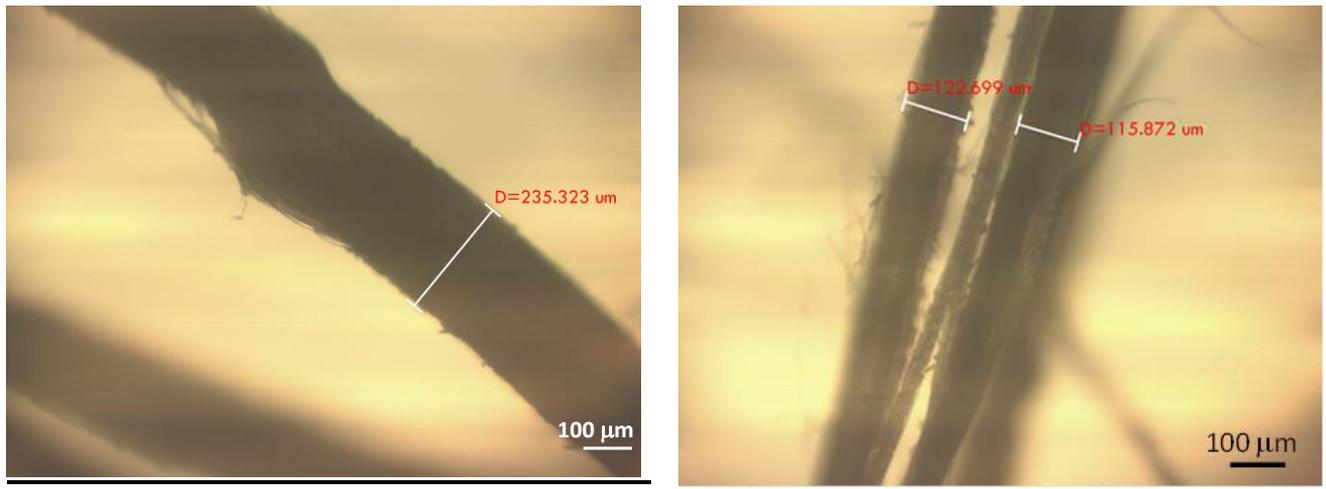


Tableau :

Tige d'Alfa	Après l'eau salée	Après NaOH	finale
D = 638.425 μm	D = 460.982 μm	D = 235.323 μm	D = 119.285 μm

III. 2. Elaboration des composites PBS/Fibres Alfa :

Le composite PBS/fibres Alfa est obtenu par un chauffage du mélange de polymère et des fibres Alfa broyée à 160 °C. La morphologie des films est prise en considération, en effet, trois types ont été élaborés :

- Le premier est réalisé en dispersant les fibres aléatoirement entre deux films de PBS, donc en sandwich.
- Le deuxième type est réalisé en déposant les fibres d'Alfa orientées entre deux films polymères.
- le troisième type est réalisé avec un mélange fibres/PBS a été broyé ensemble puis le composite (une sorte de poudre) a été moulée à 160°C.

Le 3ème type d'échantillon est choisie pour le reste de cette étude, ce type de mise en forme donne une meilleure homogénéité et dispersion de la fibre dans notre matrice PBS. La figure ci-dessous obtenue par microscope optique montre une bonne dispersion de la fibre dans la matrice. **Fig.III.14**



Afin d'étudier l'effet de la teneur de fibres sur les propriétés des composites, le taux de fibres a été varié de 2% à 10% en masse

III.3. RHEOLOGIE DE L'ETAT FONDUE :

Dans notre travail, nous travaillons avec une matrice (PBS) initialement sous forme de granulé semi-cristalline.

Le terme d'état *fondu* est utilisé pour décrire les cas pour lesquels les polymères sont dans leur état fluide, qu'on a une fusion de domaines semi-cristallins.

En savoir que la morphologie des mélanges contrôle les propriétés finales de ceux-ci. Or, cette morphologie se développe à l'état fondu, dans les procédés de mise en oeuvre des mélanges. La viscosité et l'élasticité des composants y jouent un rôle prépondérant. Il est donc primordial de réaliser une bonne caractérisation rhéologique des polymères. Cette caractérisation a été faite de manière quasi exclusive par rhéologie dynamique.

a) Comportement rhéologique du composite PBS/ALFA :

Nous avons réalisé différents essais par le Rhéomètre « Discovery Hybrid DHR2» Pour caractériser le comportement rhéologique de nos échantillons, L'objectif de cette étude est de se rapprocher le plus possible de l'état du polymère mélangé pendant la mise en forme du composite afin de l'analyser et observer son comportement au cours du malaxage.

La rhéologie est la science qui étudie la réponse des matériaux (Solide, liquide, gaz) sous contraintes et déformations appliquées. Elle est largement utilisée pour déterminer les propriétés rhéologiques du matériau telles que la viscosité, le module élastique et visqueux.

L'analyse rhéologique permet aussi de modéliser et évaluer la microstructure, la dispersion / distribution et les propriétés interfaciales entre les charges et la matrice polymère.

a.1) Domaine linéaire et Stabilité thermique :

Détermination de l'étendue du domaine de viscoélasticité linéaire

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer la gamme de déformation dans laquelle le produit a un comportement viscoélastique indépendant de cette déformation. Pour ce faire, on applique à l'échantillon un balayage en déformation (de 0,1% à 100%) à une pulsation donnée (100 rad.s⁻¹) et à une température donnée (160 °C). On observe alors l'évolution du module élastique G' , du module visqueux G'' et de la viscosité complexe $|\eta^*|$ afin de déterminer les limites supérieure et inférieure de la zone où les signaux sont constants. une valeur de 2 % de déformation a été utilisée pour la suite des essais.

Le domaine linéaire du composite a été déterminé à une fréquence constante de 100 rad.s⁻¹ (Figure III.15 (a)). A cette fréquence, on observe une linéarité des modules élastiques et visqueux jusqu'à une déformation critique (γ_c) de l'ordre de 2 %. Au-delà de cette valeur, on entre dans le domaine de non-linéarité dans lequel les modules élastique et visqueux ainsi que la viscosité complexe ne sont plus indépendants de la déformation.

Détermination de la stabilité thermique

Dans un deuxième temps, on étudie la stabilité thermique du matériau en réalisant un balayage dans le temps à une température (160 °C), une déformation (2 %) (Figure III.15(b)). L'observation de l'évolution de la viscosité complexe en fonction du temps permet de constater la présence ou l'absence d'instabilités. Celles-ci peuvent se manifester par une diminution de la viscosité (généralement due à des scissions de chaînes, entraînant une diminution du poids moléculaire) ou par une augmentation de la viscosité (généralement due à des pontages de chaînes, entraînant une augmentation du poids moléculaire).

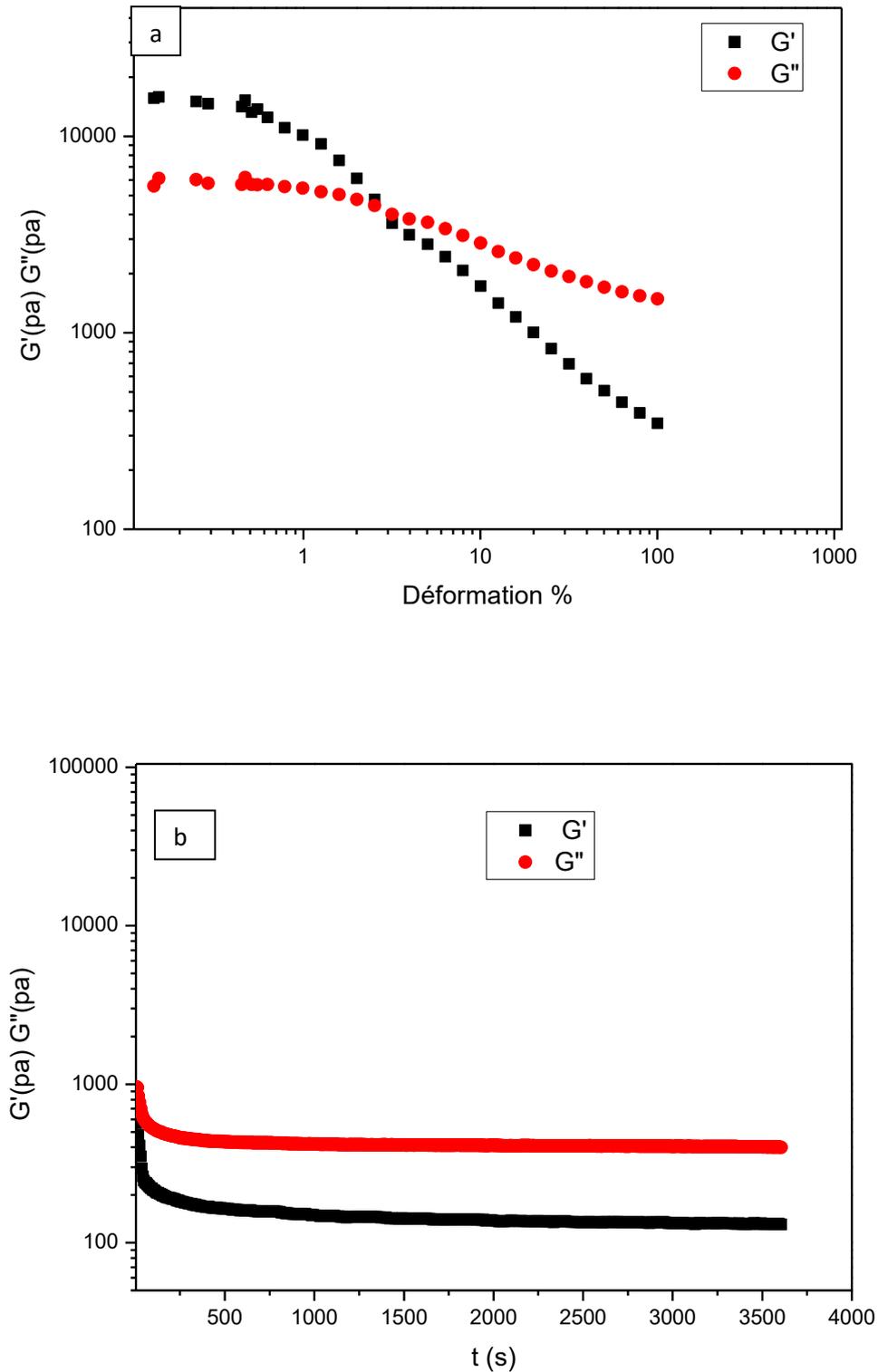


Fig.III.15 : Evolution des modules élastiques et visqueux en fonction de la déformation (a) et évolution des modules élastiques et visqueux en fonction du temps (b) pour le composite PBS/ALFA 10% à 160 °C.

La stabilité thermique du composite PBS/Alfa 10% a alors été déterminée pour une déformation de 2 % sur une durée d'une heure (FigIII.15(b)). Après une faible diminution initiale, les modules élastiques et visqueux se stabilisent. Nous considérons le composite comme thermiquement stable.

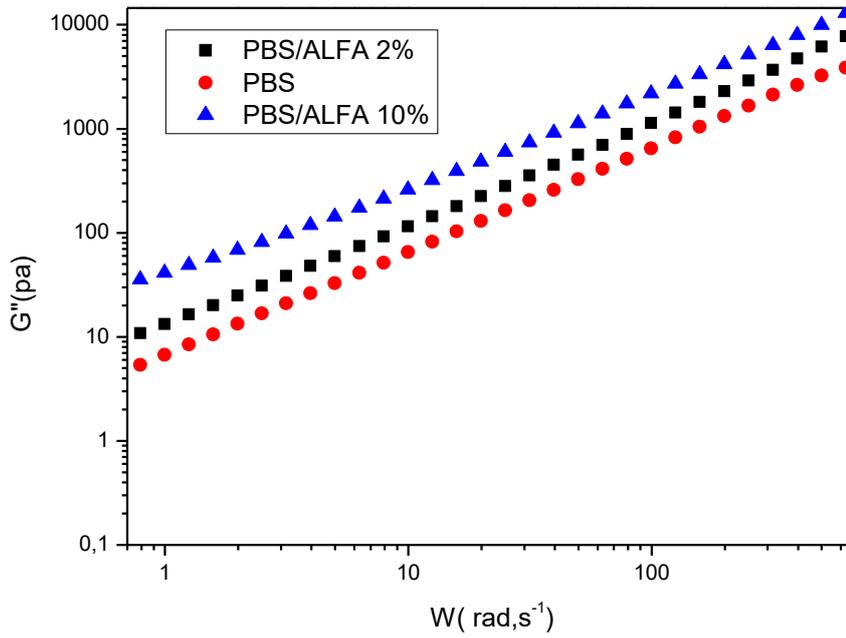
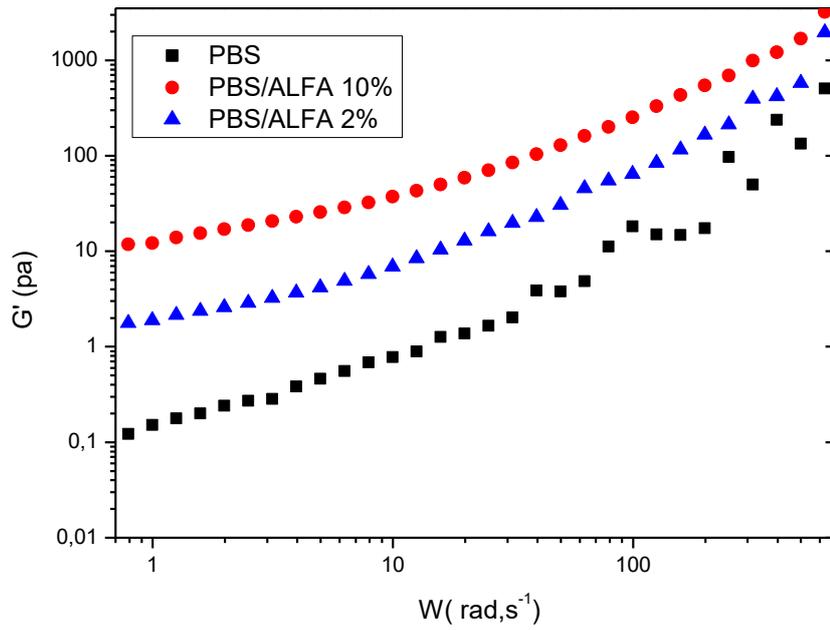
Grâce à ces essais, nous sommes désormais capables de réaliser des balayages en pulsation (fréquences) dans le domaine de visco-élasticité linéaire tout en s'étant assuré de la bonne stabilité thermique lors de ces essais (durant une heure).

a.2) Balayage en pulsation

Le rhéomètre (**Rhéomètre hybride Discovery DHR2**) a été utilisé afin de réaliser un balayage en pulsation (fréquence) de 10^{-2} à 10^2 rad.s⁻¹ à 160°C (figure 16). Le test est effectué dans le domaine viscoélastique linéaire, donc une déformation de 2% a été choisie. Les mesures ont été effectuées sous un mode de cisaillement oscillatoire à petite amplitude utilisant une géométrie parallèle plane-plane (Diamètre 25 mm). Les échantillons sous forme de disques de 2 mm d'épaisseur et 25mm de diamètres ont été utilisés pour tous les tests.

La dynamique des propriétés rhéologiques des composites (PBS/ALFA 2% , PBS/ALFA 10%) ont été mesurées pour caractériser la dispersion de la fibre dans la matrice polymère, degré d'interaction entre les fibres et la matrice polymère, et la viscosité de la masse fondue. Ainsi, Le comportement des composites polymères au cours de traitement pourrait également être obtenu à partir de leurs caractéristiques rhéologiques.

Les propriétés rhéologiques dynamiques de trois échantillons (PBS Pur, PBS/ALFA 2%, PBS/ALFA 10%) ont été mesurées. La figure 6 montre les variations des modules dynamiques (G' et G'') et la viscosité de la masse fondue en fonction de la fréquence de balayage.



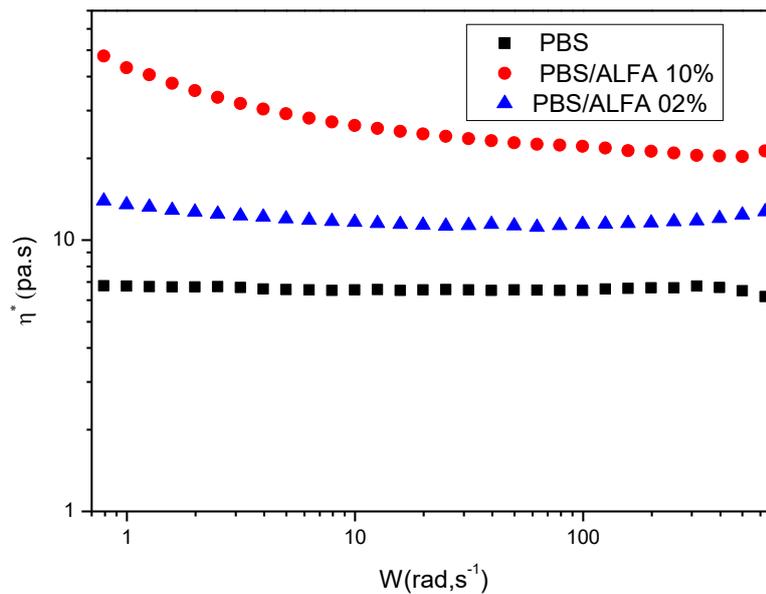


Fig.III.16 : Evolution des modules élastiques et visqueux ainsi que de la viscosité complexe en fonction de la pulsation à 160 °C

Le comportement rhéologique est celui d'un polymère thermoplastique rhéo-fluidifiant.

Nous pouvons vérifier que la viscosité complexe du PBS Pur (c) est bien plus faible que celle de deux autres produits même remarque pour le G' et G'' . L'incorporation de fibres augmente les propriétés dynamiques des composites ; les fibres dispersées dans le polymère fondu reste solide ceci augmente le flux d'écoulement et par conséquent la viscosité.

L'augmentation du module complexe est attribuée à l'ajout de fibres rigides menant à une modification du déplacement de la chaîne du polymère et à la modification de la dynamique moléculaire [37]. Ce résultat reflète aussi la bonne adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice polymère; élimination de la partie non cellulosique lors d'un traitement alcalin expose des groupes hydroxyle sur la surface de la fibre et favorise la liaison interfaciale entre la surface de la fibre et la matrice polymère [38]; Cette amélioration de l'adhérence interfaciale affecte les Propriétés finales des composites fabriqués.

De plus, comme le montre la figure.III. 16, le module G' des composites (2 et 10% en poids de teneur en fibres) est plus élevé que celui du PBS pur, indiquant le transfert de contraintes de la matrice aux fibres. C'était Également observé à partir de la FigureIII.16 qu'en augmentant la fréquence, G' et G'' augmentent; ceci est lié à la réponse du temps de relaxation des chaînes polymères [39, 40]. pour des fréquences élevées, le matériau se comporte comme un solide, les chaînes de polymères n'auraient pas assez de temps pour subir une déformation

permanente (Flux irréversible) . Mais à basse fréquence, les chaînes de polymère ont suffisamment de temps pour se relaxer.

Gamon et al. (2013)^[41] a observé qu'une bonne affinité entre les composés conduit à une viscosité plus élevée. Dans notre cas, le traitement alcalin utilisé ainsi que la méthode choisie pour la mise en forme du composite améliore la compatibilité entre les Fibre et matrice et assure une bonne adhérence interfaciale.

III.4.Caractérisation par Analyse Différentielle Enthalpique (DSC) :

Des analyses de DSC ont été réalisées sur nos échantillons afin de déterminer leurs domaines de transition ainsi que les paramètres nécessaires pour le calcul de taux de cristallinité. Un thermogramme représentatif obtenu avec le PBS pur est présenté dans la Figure III.17.

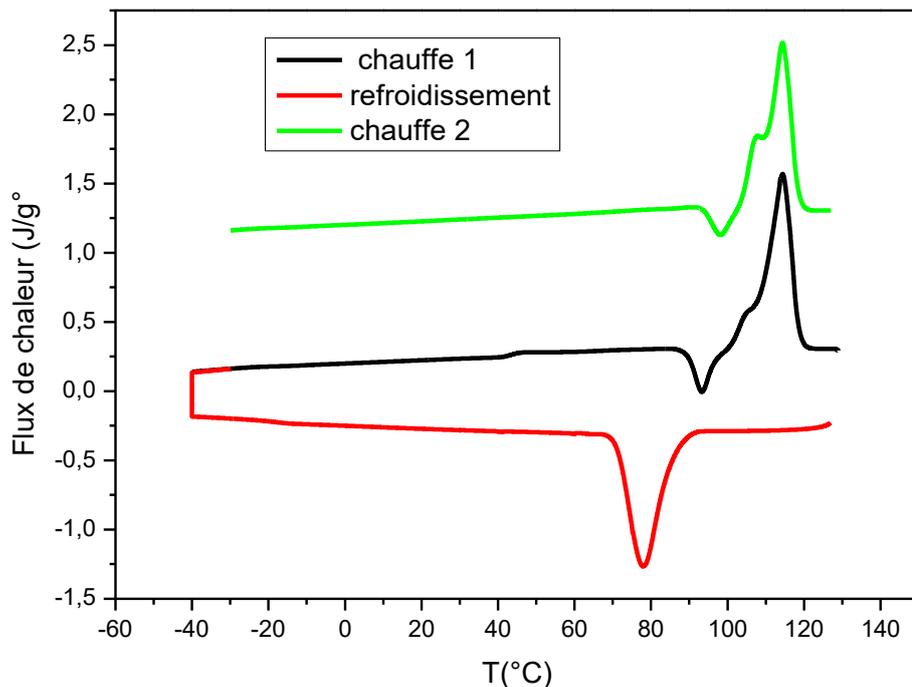


Fig.III.17 : Thermogramme obtenu pour le PBS Pur. La 1ère chauffe (ligne verte). Après un refroidissement (ligne rouge), la 2nde chauffe (ligne noir) est utilisée pour déterminer la T_g et T_f des produits.

Nous nous intéressons tout d'abord à la transition vitreuse. La Figure III.18 constitue un agrandissement de la Figure III.16 au passage de l'état vitreux à l'état liquide.

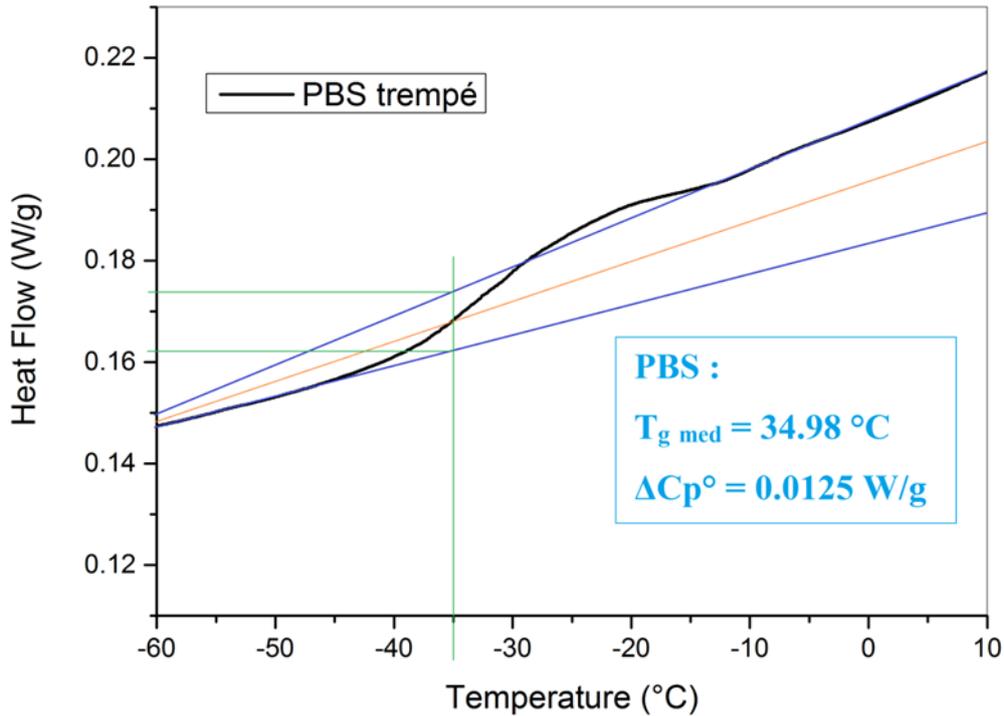


Figure III.18: Courbes représentative de la transition vitreuse pour le PBS

La température de la transition vitreuse est mesurée au « point médian » ($T_{g \text{ med}}$), de même le saut de capacité thermique massique à pression constante (ΔC_p^o).

Considérons maintenant le domaine de température au-dessous de T_g . comme le montre la Figure III.17, le PBS présente un exotherme qui précède la fusion, quand on refroidit le matériau à une vitesse de 10°C/min le PBS présente un exotherme dont le maximum est enregistré à 77°C et qui correspond à un processus de cristallisation froide ayant lieu durant l'analyse, comme le montre la figure III.17. Quant au pic de fusion, dont le maximum est enregistré à 114.3°C.

Pour confirmer l'influence de l'ajout de fibre dans PBS sur l'amélioration mécanique des composites, la DSC est utilisé pour mesurer le taux de cristallinité entre PBS pur et PBS / Composites. Pour PBS pur et deux échantillons composites, Les courbes de fusion sont présentées à la Fig.III.19.

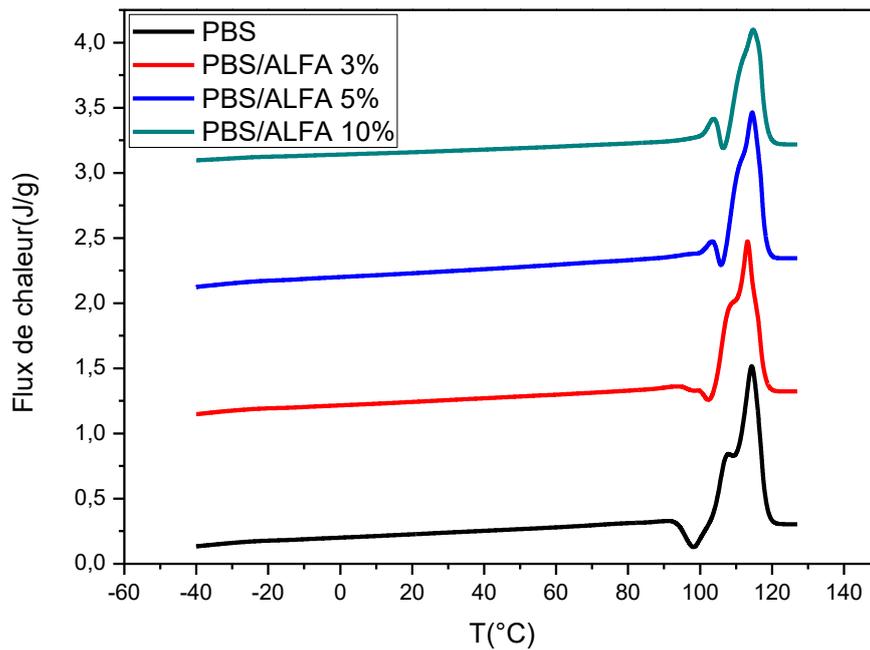


Figure III.19: Courbes DSC du Flux de chaleur pour le PBS et PBS/ALFA avec différents teneurs en fibre.

Les courbes de fusion ont des caractéristiques similaires, les pics et les points de fusion du PBS pur et les composites sont presque la même. Sauf que l'exotherme du PBS Pur aux alentours de 93°C disparaît avec l'ajout progressif de la fibre. Ceci est due au chevauchement de l'exotherme du PBS avec le domaine de fusion de la fibre d'Alfa qui s'étale entre 92°C - 113°C comme le montre la figure III.20

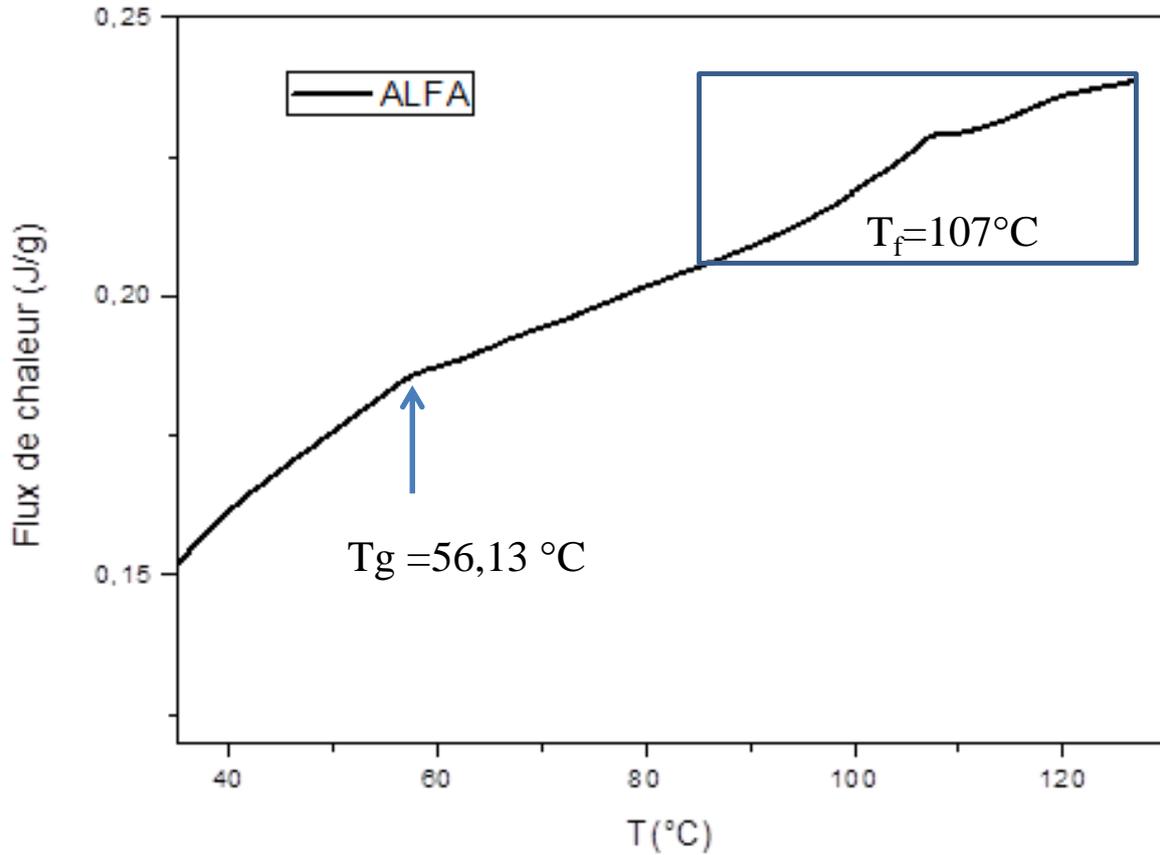


Figure III.20: Courbes DSC du Flux de chaleur pour la fibre d'Alfa

Le taux de cristallinité est calculée par :

$$Xc(\%) = \frac{\Delta Hm}{\Delta Hc} \times 100\%$$

Où ΔHm est l'enthalpie de fusion mesurée (de DSC) et ΔHc Est l'enthalpie du cristal PBS pur (110.3 J / g).

Tableau 1 :

Composite	Tf (°C)	ΔHm (J/g)	Xc %
PBS Pur	114.3	56.38	51.11
PBS/ALFA 3%	113.3	53.89	48.85
PBS/ALFA 5%	114.7	45.43	41.18
PBS/ALFA 10%	114.9	37.12	33.65

Comme le montre le tableau 2, la cristallinité des composites PBS / fibre est réduite après l'ajout de la fibre. Cependant, le changement de la cristallinité du PBS est si léger que ne peut

CHAPITRE III : Résultats et Discussion

induire Un impact significatif sur les propriétés mécaniques des composites [42]. Par conséquent, le renforcement (la résistance (force) et Le module) pour les composites PBS / fibre peut être principalement attribué à la dispersion homogène de la fibre d'Alfa dans la matrice polymère Et de fortes interactions interfaciales entre les deux composants [45] et ceci a été confirmé par l'étude rhéologique des composites.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Notre travail consistait à élaborer un composite 100% biodégradable (PBS/Alfa) et approfondir les connaissances sur le comportement des fibres d'Alfa pendant leur compoundage avec une matrice polymère (PBS).

L'objectif était tout d'abord de fournir une étude sur les relations entre les conditions opératoires du procédé de mélange à l'état fondu et la structure de biocomposites PBS / d'Alfa ensuite l'effet de l'ajout des fibres sur les propriétés physico-chimiques du composite.

Dans un premier temps, l'élaboration ou bien l'extraction de la fibre d'Alfa a été suivie par l'analyse Infra-rouge FTIR. Ensuite les composites ont été élaborés en mélangeur (malaxation de la fibre avec la matrice) et par moulage.

La dispersion des fibres dans la matrice a été observée premièrement par le microscope optique, ceci a montré une bonne dispersion de la fibre au sein de la matrice.

En particulier, les distributions des fibres ont été étudiées avec la concentration en fibres, et les propriétés rhéologique ont été caractérisées et mise en relation avec les conditions de préparation de composite.

L'augmentation du module complexe, ainsi que la viscosité complexe avec la teneur en fibre est attribuée à l'ajout de fibres rigides menant à une modification du déplacement de la chaîne du polymère et à la modification de la dynamique moléculaire. Nos résultats reflètent la bonne adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice polymère; élimination de la partie non cellulosique lors d'un traitement alcalin expose des groupes hydroxyle sur la surface de la fibre et favorise la liaison interfaciale entre la surface de la fibre et la matrice polymère ; Cette amélioration de l'adhérence interfaciale affecte les Propriétés finales des composites fabriqués.

L'amélioration du comportement des composites peut être principalement attribué à la dispersion homogène de la fibre d'Alfa dans la matrice polymère et de fortes interactions interfaciales entre les deux composants, donc nos résultats confirme la bonne élaboration de nos composites.

Référence :

[¹] Akchiche O., Messaoud Bouregghda K., Esparto Grass (*Stipa Tenacissima* L.), raw material of papermaking. First Part, *Chimija rastitel'nogo syr'ja*, 4, 2007, 25-30.

[²] Paiva M.C., Ammar I., Campos A.R., Cheikh R.B., Cunha A.M., Alfa fibres : Mechanical, morphological and interfacial characterization, *Composites Science and Technology*, 67, 2007, 1132-1138.

[³] Peters R.H., *Textile Chemistry II: Impurities in Fibres; Purification of Fibres*, First edition, Elsevier publishing company, 1967, 374p

[⁴] R.G.Allaby, G.W.Peterson, D.A.Merriwether and Y.B.Fu « Evidence of the domestication history of flax (*Linum usitatissimum* L.) from genetic diversity of the sad2 locus », *Theoretical and Applied Genetics*, Vol 112, no 1, pp. 58-65 (Décembre 2005),

[⁵] La culture et l'exploitation du lin disponible
sur : <http://boiseau.free.fr/dossiers/lin/exploitationlinpdf.pdf>

[⁶] S.Msahli « Etude du potentiel textile des fibres d'Agave Americana L. », Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace (Juillet 2002)

[⁷] D.THI Vi Vi « Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble et Université des sciences de Hochiminh Ville (Juillet 2011) Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima* L.) : Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil 140.

[⁸] K.Brecc, A.Vellar and W.G.Glasser « Steam-assisted biomass fractionation I. Process considerations and economic evaluation » *Biomass Bioenergy*, Vol 14(3), pp.205- 218 (1998)

[⁹] N.Jacquet, C.Vanderghem, C.Blecker and M.Paquot « La steam explosion : Application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique » *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, Vol 14(S2), pp.561-566 (2010)

[¹⁰] S.Msahli « Etude du potentiel textile des fibres d'Agave Americana L. », Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace (Juillet 2002)

Références

- [¹¹] L. shen, J.H., M.K. Patel , Group Science and Technology and Society Report "Technoeconomic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe" PRO-BIP. 2005.
- [¹²] L. shen, J.H., M.K. Patel , Group Science and Technology and Society Report "Product overview and market projection of emerging bio-based plastics" PRO-BIP. 2009.
- [¹³] T. Yokohara, M.Y., Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS, *European Polymer Journal* 2008. 44(3): p. 677-685.
- [¹⁴] Ihn KJ, Y.E., Im SS, Structure and Morphology of Poly(tetramethylene succinate) Crystals. *Macromolecules*, 1995. 28: p. 2460-2464.
- [¹⁵] Miyata T, M.T., Crystallization behaviour of poly(tetramethylene succinate). *Polymer*, 1998. 39: p. 1399-1404.
- [¹⁶] Yoo ES, I.S., *Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC*. *J Polym Sci Pol Phys*, 1999. **37**: p. 1357-1366.
- [¹⁷] Xu, J.G., B.-H., *Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications*. (Plastics from Bacteria, Chen, G.G.-Q., Editor. 2010, Springer Berlin / Heidelberg. p. 347-388).
- [¹⁸] Wang G, G.B., Li R., *Synthesis, characterization, and properties of long-chain branched poly(butylene succinate)*. *J Appl Polym Sci* 2011. **124**: p. 1271-1280.
- [¹⁹] Ichikawa, Y.; Kondo, H.; Igarashi, Y.; Noguchi, K.; Okuyama, K.; Washiyama, J., *Crystal structures of α ; and β ; forms of poly(tetramethylene succinate)*. *Polymer*, 2000. 41(12): p. 4719-4727.
- [²⁰] Ichikawa, Y.; Suzuki, J.; Washiyama, J.; Moteki, Y.; Noguchi, K.; Okuyama, K., *Strain-induced crystal modification in poly(tetramethylene succinate)*. *Polymer*, 1994. **35**(15): p. 3338-3339.
- [²¹] Ichikawa, Y.; Suzuki, J.; Washiyama, J.; Moteki, Y.; Noguchi, K.; Okuyama, K., *Strain-induced crystal modification in poly(tetramethylene succinate)*. *Polymer*, 1994. **35**(15): p. 3338-3339.
- [²²] Cho K, L.J., Kwon K., *Hydrolytic degradation behavior of poly(butylene succinate)s with different crystalline morphologies*. *J Appl Polym Sci*, 2001. **79**: p. 1025-33.

Références

[²³] Gallagher P. K., Wunderlich B., « Thermal characterization of polymeric materials. Second edition: volumes 1 and 2. », Chap. 1-2, Turi E. A., Academic press, San Diego, (1997).

[²⁴] Wunderlich B., « Thermal analysis of polymeric materials », Chap. 4, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (2005).

[²⁵] Wendlandt W., «Thermal analysis », Anal. Chem., 58 (1986) 1R.

[²⁶] Menard K., « Performance of plastics », Chap. 8, Brostow W., Hanser Verlag, Munich, Cincinnati (2000).

[²⁷] Brown M. E., « Introduction to thermal analysis: techniques and applications. Second edition », Chap. 4, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (2001).

[²⁸] Höhne G. H. W., Hemminger W., Flammersheim H. J., « Differential Scanning Calorimetry. Second edition », Chap. 1, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2003).

[²⁹] Giron D., « Thermal analysis of drugs and drugs products », Encyclopedia of Pharmaceutical Technology, Third Edition, Volume 6, James Swarbrick, Informa Health Care, New York (2007) 3726.

[³⁰] Richardson M. J., « The glass transition region, calorimetry and thermal analysis of polymers », Ed. Mathot VBF, Hanser, Munich, (1994) 169.

[³¹] Van Ekeren P. J., « Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and practice », Chap. 2, Brown M. E., Gallagher P. K., Kemp R. B., Elsevier, Amsterdam (1998).

[³²] Höhne G. H. W., Hemminger W., « Calorimetric methods: calorimetry and thermal analysis of polymers », Chap. 2-3 Hemminger W., Ed. Mathot VBF, Hanser, Munich, Vienne, New York (1994) 17.

[³³] Sepe M. P., « Thermal analysis of polymers », Chap. 2, Rapra Technology Limited, Shawbury, United Kingdom (1997).

[³⁴] Reading M., Craig D. Q. M., « Thermal Analysis of Pharmaceuticals », Chap. 1, Reading M., Craig D. Q. M., CRC press, Boca Raton, Floride, USA (2006).

Références

[³⁵] Gao D., Yu J., Luo D., « Advances in biopreservation », Chap. 12, Baust J. G., Baust J. M., CRC press, New York (2006).

[³⁶] Menczel J. D., Judovits L. H., Bruce Prime R., Bair H. E., Reading M., Swier S., « Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications », Chap. 2, Menczel J. D., Bruce Prime R., Wiley New York (2009).

[³⁷] Nekhlaoui S, Essabir H, Bensalah MO, Fassi-Fehri O, Qaiss A, Bouhfi d R (2014a) Fracture study of the composite using essential work of fracture method: PP–SEBS–g–MA/E1 clay. *Mater Des* 53:741–748

[³⁸] Boujmal R, Essabir H, Nekhlaoui S, Bensalah MO, Bouhfi d R, Qaiss A (2014) Composite from polypropylene and henna fiber: structural, mechanical and thermal properties. *J Biobased Mater Bioenergy* 8:246–252

[³⁹] Essabir H, Nekhlaoui S, Malha M, Bensalah MO, Arrakhiz FZ, Qaiss A, Bouhfi d R (2013b) Biocomposites based on polypropylene reinforced with almond shells particles: mechanical and thermal properties. *Mater Des* 51:225–230

[⁴⁰] Essabir H, Elkhaoulani A, Benmoussa K, Bouhfi d R, Arrakhiz FZ, Qaiss A (2013c) Dynamic mechanical thermal behavior analysis of doum fibers reinforced polypropylene composites. *Mater Des* 51:780–788

[⁴¹] Gamon G, Evon P, Rigal L (2013) Twin-screw extrusion impact on natural fibre morphology and material properties in poly(lactic acid) based biocomposites. *Ind Crop Prod* 46:173–185

[⁴²] X. Wang et al. Morphology, mechanical and thermal properties of graphene-reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites / *Composites Science and Technology* 72 (2011) 1-6