



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique des polymères

Par :

**M<sup>elle</sup> Mahi Wafaa**

Sur le thème

---

**Etude microstructurale et modification des propriétés du poly  
butylène succinate (PBS), un polyester aliphatique**

---

Soutenu publiquement le 09/07/2019 devant le jury composé de :

Pr Berrayah Abdelkader	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Pr Boussaid Abdelhak	Professeur à l'Université de Tlemcen	Examineur
Pr Arabeche Khadidja	MCA à l'Université de Tlemcen	Encadreur

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail A mes chers parents pour leur soutien, leur patience, leur encouragement durant mon parcours scolaire. Aucune dédicace ne serait exprimée mon respect mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*A mes frère et mes sœurs ainsi à toute ma famille. A tous mes amis, mes proches, et à ma famille au quels je souhaite tout le succès et le bonheur.*

# *Remerciements*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche  
Sur les Macromolécules à la Faculté des Sciences de l'Université ABOU BEKR  
BELKAÏD Tlemcen, sous la direction de Monsieur Berrayah Abdelkader, Professeur à  
l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen*

*Je tiens à remercier, en tout premier lieu, mon encadrant de mémoire Arabeche Khadidja pour  
le soutien qu'elle m'a apporté tout au long de ces derniers mois. Merci encore pour m'avoir  
appris et fait aimer la recherche (même la biblio). Je ne serai jamais assez reconnaissante  
pour tout ce qu'elle m'a apporté, tant professionnellement qu'humainement.*

*Je souhaite remercier sincèrement Mansouri Fatima, ma co-encadrante, pour sa confiance, ses  
conseils précieux, son appréciation et aussi pour ses qualités humaines*

*J'exprime toute ma reconnaissance envers Monsieur Berrayah Abdelkader, Professeur à  
l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen d'avoir accepté de présider ce jury de mémoire  
avec le professionnalisme et la gentillesse qui le caractérisent.*

*Je remercie vivement Monsieur BOUSAÏD ABDELHAK, Professeur à l'Université de  
Tlemcen pour avoir accepté de participer à ce jury de soutenance et de donner de son précieux  
temps pour examiner ce travail*

*Un grand remerciement pour Sid Ahmed Ingénieur au laboratoire de Recherche  
Sur les Macromolécules pour son aide et sa disponibilité.*

*Enfin, j'aurai une pensée particulière pour mes très chers parents, mes frères et sœurs pour  
leur soutien et les encouragements dont ils m'ont fait bénéficier pendant toute cette période*

# Liste des figures

---

<b>Figure I.1:</b> Unité monomère de poly (butylène succinate).....	5
<b>Figure I.2:</b> Courbes de fusion obtenues en DSC pour un PBS cristallisé à différentes..	7
<b>Figure I.3:</b> Classification des matériaux composite selon la forme des constituants.....	9
<b>Figure I.4:</b> fibre d’Alfa.....	10
<b>Figure I.5:</b> Molécule de la cellulose.....	11
<b>Figure I.6:</b> Représentation schématique de la lignine.....	12
<b>Figure I.7:</b> Exemple de Structure hémicellulose.....	13
<b>Figure I.8:</b> Représentation de la molécule de pectine.....	14
<b>Figure I.9:</b> Les couches tétraédriques.....	18
<b>Figure I.10:</b> Les couches octaédriques.....	19
<b>Figure I.11:</b> Schéma structurale de la montmorillonite.....	20
<b>Figure I.11:</b> Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	21
<b>Figure I.12:</b> Structure de nanocomposites polystyrène-argile par polymérisation ..... in-situ	23
<b>Figure I.13:</b> Schéma représentant l’élaboration de nanocomposites par mélange..... à l’état fondu	23
<b>Figure I.14:</b> Schéma de l’élaboration de nanocomposites par mélange en solution....	24
<b>Figure I.15 :</b> Formule développée d’un organotrialkoxysilane.....	26
<b>Figure II.1:</b> Unité monomère de poly (butylène succinate).....	28
<b>Figure II.2:</b> composites PBS/charge pour les différents types de charges.....	30
<b>Figure II.3:</b> Géométrie plans parallèles.....	32
<b>Figure II.4 :</b> Coupe transversale de la cellule de la DSC Q2000.....	34
<b>Figure II.5:</b> Courbe type d’un polymère cristallisable (PET) préalablement..... <i>trempe observé avec une DSC</i>	35
<b>Figure II.5:</b> Représentation schématique du spectromètre à transformée de Fourier...	36
<b>Figure II.6:</b> Schéma représentant l’application de la loi de Bragg.....	38

# Liste des figures

---

<b>Figure III.1.a:</b> spectre infrarouge du PBS.....	41
<b>Figure III.1.b:</b> Spectre infrarouge de la fibre cellulosique.....	42
<b>Figure III.1.c :</b> spectres infrarouges du composite (PBS/Alfa)..... pour différents pourcentages en fibre d'Alfa	42
<b>Figure III.2.a:</b> spectre infrarouge de la MMT.....	43
<b>Figure III.2.b:</b> Spectres infrarouge des composite (PBS/MMT) ..... pour différents pourcentages en MMT	44
<b>Figure III.3.a :</b> spectre infrarouge du CaCO <sub>3</sub> non traité.....	44
<b>Figure III.3.b:</b> Spectres infrarouge des composite (PBS/CaCO <sub>3</sub> )..... pour différents pourcentages en CaCO <sub>3</sub>	45
<b>Figure III.4.a :</b> Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges..... PBS/Alfa au cours de la seconde montée en température	46
<b>Figure III.4.b:</b> Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges ..... PBS/Alfa au cours de la descente en température	46
<b>Figure III.5.a:</b> Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges..... PBS/MMT au cours de la seconde montée en température	49
<b>Figure III.5.b:</b> Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges ..... PBS/MMT au cours de la descente en température	49
<b>Figure III.6:</b> Diffractogrammes DRX du PBS, de la MMT ainsi que..... leurs mélanges	51
<b>Figure III.7.a :</b> Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges..... PBS/CaCO <sub>3</sub> au cours de la seconde montée en température	52
<b>Figure III.7.b :</b> Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges..... PBS/CaCO <sub>3</sub> au cours de la descente en température	52
<b>Figure III.8.a :</b> viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire.....	54

## Liste des figures

---

<b>Figure III.8.b:</b> module de stockage en fonction de la fréquence angulaire.....	54
<b>Figure III.8.c:</b> module de perte en fonction de la fréquence angulaire.....	55
<b>Figure III.9.a:</b> module de la viscosité complexe en fonction de la fréquence.....	56
angulaire	
<b>Figure III.9.b:</b> module de stockage en fonction de la fréquence angulaire.....	57
<b>Figure III.9.c:</b> module de perte en fonction de la fréquence angulaire.....	57
<b>Figure III.10.a:</b> module de la viscosité complexe en fonction de la fréquence .....	58
angulaire	
<b>Figure III.10.b:</b> module de stockage en fonction de la fréquence angulaire.....	59
<b>Figure III.10.c :</b> module de perte en fonction de la fréquences angulaire.....	59
<b>Figure III.11:</b> L'effet du type de la charge sur les propriétés élastiques.....	61
des différents composites	
<b>Figure III.12:</b> L'effet de la charge sur la viscosité des différents composites.....	62
<b>Figure III.13 :</b> L'effet de la concentration de la charge sur le module de.....	63
stockage ainsi que la viscosité des différents composites des différents composites.	

# Liste des tableaux

---

<b>Tableau I.1</b> : Comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d'autres .....6 polyesters et les polyoléfines
<b>Tableau I.2</b> : Evolution des propriétés mécaniques du PBS en fonction de la.....7 masse molaire.
<b>Tableau II.1</b> : Caractéristiques du PBS.....28
<b>Tableau II.2</b> : Propriétés physico-chimiques du CaCO <sub>3</sub> .....29
<b>Tableau III.1</b> : Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges.....47 PBS/Alfa
<b>Tableau III.2</b> : Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges.....50 PBS/MMT
<b>Tableau III.3</b> : Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges.....53 PBS/CaCO <sub>3</sub>

# Sommaire

---

**Remerciements**

**Dédicace**

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**

**Sommaire**

**Introduction générale** ..... 1

## **Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.**

I. Polymère biodégradable	5
I.1. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelable	5
I.2. Polymères biodégradables d'origine fossiles	5
II. Le poly butylène succinate (PBS)	5
II.1. Propriétés du poly (butylène succinate)	6
A. Propriétés mécaniques	6
B. Propriétés thermiques	7
II.2. Applications des poly (butylène succinate)	8
III. Composite et nanocomposite	8
III.1. Composite Polymère/Fibre	10
III.1.1. Fibre d'Alfa (fibres cellulosique)	10
III.1.2. Structure chimique	11
III.1.3. Extraction des fibres d'alfa	14
III.1.3.1. L'extraction mécanique	15
III.1.3.2. L'extraction chimique	16
III.2. Nanocomposite Polymère/ Argile	17
III.2.1. Les argiles	17
III.2.2. Structure des argiles	19
III.2.3. La montmorillonite	20
III.2.4. Modification des argiles	22
III.2.5. Préparation des nanocomposites	22
III.3. Nanocomposite Polymère/ Carbonate de calcium	10
III.3.1. Le carbonate de calcium	24
III.3.1.A. Structure et propriétés des carbonates de calcium	24
III.3.1.B. Traitements de surface du carbonate de calcium	25
III.3.2. Principes d'élaboration des nanocomposites polymère/CaCO <sub>3</sub>	26

## **Chapitre II : MATERIAUX ET METHODE.**

II.1. Matériaux et mises en oeuvre	28
II.1.1. Poly butylène succinate (PBS)	28
II.1.2. Fibre d'Alfa (fibres cellulosiques)	28

# Sommaire

---

II.1.3. Le carbonate de calcium (CaCO <sub>3</sub> ).....	29
II.1.4. LA montmorillonite (MMT).....	30
II.2. Procédés de mise en œuvre .....	30
II.3. Techniques d'Analyse .....	31
II.3.1. Rhéomètre Discovery Hybrid (HR-2).....	31
II.3.2. L'Analyse Calorimétrique Différentielle .....	33
II.3.3. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier .....	35
II.3.4. Diffractions des Rayons X(DRX).....	37

## **Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.**

III.1. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier(FTIR).....	40
III.2. Caractérisation par Analyse Calorimétrique Différentielle à balayage (DSC).....	45
III.2.1. Comportement thermique du composite PBS/Alfa .....	46
III.2.2. Comportement thermique du composite PBS/MMT .....	48
III.2.3. Comportement thermique du composite PBS/CaCO <sub>3</sub> .....	51
III.3. Rhéologie de l'état fondue .....	53
III.3.1. Comportement rhéologique du PBS et ses composites à base de MMT .....	54
III.3.2. Comportement rhéologique du PBS et ses composites à base d'Alfa .....	56
III.3.3. Comportement rhéologique du PBS et ses composites a bade de CaCO <sub>3</sub> ....	58
III.4. Etude récapitulatif des propriétés rhéologiques des différents composites.....	60
III.4.1. Effet du type de la charge.....	60
III.4.2. Effet de la concentration de la charge .....	63
III.4.3. Effet de la taille de la charge .....	63
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>61</b>



# INTRODUCTION GENERALE



# Introduction générale

---

Dans de nombreux cas et plus particulièrement en ce qui concerne les thermoplastiques, la matière brute ne pourrait être exploitée sans l'adjonction de certains constituants dont le rôle consiste soit à conférer des caractéristiques particulières aux produits finis, soit à permettre la transformation de la matière plastique, soit encore à en abaisser le prix de revient.

Les charges sont des substances organiques ou minérales, végétales ou synthétiques qui, ajoutées aux polymères ou mélanges polymères, permettent d'en modifier les propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques ou simplement d'en abaisser le prix de revient.

Les propriétés ainsi conférées aux polymères ou mélanges polymères dépendent de la nature et de la forme de la charge utilisée (poudres, fibres, plaquettaires, petites billes...) ainsi que de la quantité ajoutée.

Les charges minérales améliorent les propriétés électriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité ; elles permettent également d'augmenter la densité de la matière à mouler et de diminuer le retrait.

Les charges granulaires, d'une manière générale, se comportent comme un agent d'extension inerte qui remplace, par effet de masse, un certain volume de polymère dans le matériau. Ainsi les poudres et farines font bon marché et ont un intérêt économique évident. Elles réduisent le coût de l'opération de moulage, diminuent le retrait et améliorent l'aspect de surface et la résistance à l'abrasion ou améliorent d'autres propriétés du matériau fini.

Les charges les plus utilisées sont : la farine de bois, les poudres de carbonate de calcium, de kaolin, d'argile, de mica, d'ardoise, le talc, la silice, la farine de diatomées, les sulfates de baryum et de calcium, l'alumine et d'autres poudres d'oxydes métalliques, les noirs de carbone, le graphite colloïdal, les déchets broyés de polymères ou mélanges polymères synthétiques.

Les charges fibreuses donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymère, ce qui explique leur rôle renforçant. On obtient ainsi une amélioration du module d'Young (résistance en traction) sans perdre trop en tenue aux chocs. Toutefois, ces produits peuvent entraîner une anisotropie des propriétés mécaniques du matériau à cause de leur orientation dans le flux de matière

# Introduction générale

---

en extrusion ou injection. Les fibres les plus couramment utilisées sont : les fibres de cellulose (chanvre, jute, ramie, coton et rayonne), certaines fibres synthétiques (polyester, polyamide...) et surtout les fibres de verre.

D'autres charges de renfort à haute performance sont utilisées pour des matériaux « haute performance », mais en raison de leur coût élevé, leur emploi reste limité à des applications bien spécifiques, dans l'industrie aérospatiale, aéronautique, automobile notamment, il s'agit des fibres de carbone, de basalte, d'aramide, de bore, de fibres monocristallines de métaux appelées « whiskers ». Des microbilles de verre vides, incorporé dans un polymère augmentent considérablement la résistance du matériau aux chocs, mais leur emploi n'est pas encore industriel.

Les paramètres caractéristiques des charges sont : La structure, la surface spécifique et l'activité chimique de la surface.

## ➤ **La structure :**

La structure de la charge se définit selon différentes échelles de la taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégat indivisible. Une attraction plus faible existe aussi entre les agrégats mène à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme par exemple lors du malaxage ou au cours de sollicitations.

## ➤ **La surface spécifique :**

C'est la surface développée de la charge par unité de masse. Elle détermine la surface de contact entre les deux phases et affecte remarquablement les propriétés mécaniques du composite, Plus la taille de la particule est petite, plus la surface spécifique est grande. Une large surface de la charge entraîne une grande surface de contact entre la matrice et la charge, et par conséquent une amélioration de la quasi-totalité des propriétés, elle varie de quelques  $m^2/g$  pour les charges minérales naturelles (sous forme cristalline) comme les silices naturelles, et de 10 à  $40m^2/g$  pour les kaolins, de quelques  $m^2/g$  à  $150m^2/g$  pour les noirs de carbone et elle peut atteindre  $400m^2/g$  pour certaines silices de synthèses (sous forme amorphe) par exemple la silice fumée<sup>[1]</sup>. Due à la surface spécifique très élevée, les nanoparticules de la silice sont utilisées pour le renforcement des caoutchoucs synthétiques (les caoutchoucs

# Introduction générale

---

silicones surtout), et peuvent ainsi améliorer la performance mécanique et la dureté du polypropylène [2,3].

## ➤ **L'activité chimique de la surface :**

Elle permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formation des interactions) entre la charge et la matrice. L'énergie de surface détermine les interactions charge/charge et polymère/charge. Les noirs de carbone par exemple s'incorporent très facilement dans les élastomères hydrocarbonés du fait de leurs natures chimiques proches, comme la silice dans les silicones.

Les mécanismes de renforcement ne sont néanmoins pas clairement identifiés et les modèles physiques déductifs utilisés pour en rendre compte ne font généralement pas intervenir les paramètres caractéristiques des charges.

Donc notre but consiste à ramener des éléments de réponses de la physique fondamentale sur les interactions (cohésions) existantes entre le polymère et le renfort (charges) selon : la structure, la surface spécifique, l'activité chimique de la surface.

Dans ce contexte, ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre pose les bases nécessaires à la compréhension de notre étude, des généralités sur les propriétés physiques et structurales des matériaux constituant les composites : polymère (poly butyle succinate PBS) et renfort (fibres d'Alfa, montmorillonite et carbonate de calcium). Les méthodes d'élaboration et les propriétés des composites sont ensuite exposées.

Le deuxième chapitre regroupe les différents matériaux utilisés pour réaliser les composites ainsi que leurs méthodes d'élaboration. Les différentes méthodes d'analyse et dispositifs expérimentaux de caractérisation des matériaux sont aussi détaillés.

Dans le troisième chapitre, la caractérisation et l'étude des différents composites 100% naturels est réalisée par différentes méthodes expérimentales (DSC, DRX, FTIR et le Rhéomètre).

## Introduction générale

---

Enfin la conclusion générale synthétise l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par les méthodes de caractérisations, et qui à la fois, clôture ce travail et ouvre la porte vers d'autres perspectives.



# CHAPITRE I :



## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I. Polymère biodégradable :

Ces polymères sont issus de ressources renouvelables ou non, aptes à se dégrader sous une activité biologique pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et/ou CH<sub>4</sub> et une nouvelle biomasse [4].

Les polymères biodégradables peuvent être classés selon deux grandes familles : les polymères biodégradables d'origine fossile et les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.

### I. 1. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables :

Ces polymères sont synthétisés naturellement à partir de sources végétales (plantes) et grâce aux animaux, ou entièrement synthétisés à partir de ressources renouvelables. Dans cette classe on peut trouver l'amidon, la cellulose, les protéines, la lignine, le poly acide lactique (PLA).

### I. 2. Polymères biodégradables d'origine fossiles :

Ces polymères sont synthétisés à partir des ressources pétrolières, mais ont la particularité d'être biodégradables à la fin de leur fonctionnalité, parmi eux on trouve le poly butylène succinate (PBS) [5].

## II. Le poly butylène succinate (PBS) :

Le poly (butylène succinate) (PBS) est un polyester aliphatique biodégradable synthétisé à partir de deux monomères, l'acide succinique et le 1, 4-butanediol. Il est issu de dérivés pétrochimiques mais présente l'avantage d'être potentiellement 100% biosourcé.

Le premier PBS commercial disponible sur le marché est apparu en 1993, synthétisé par la société Showa sous le nom de Bionolle. Leur pilote semi-industriel était alors capable de produire 3000 t/an.

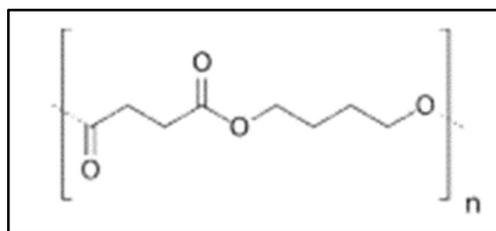


Figure I.1 : Unité monomère de poly (butylène succinate) [6].

Les PBS disponibles commercialement étaient jusqu'à présent obtenus à partir de ressources pétro-sourcées mais Showa Denko a annoncé en juillet 2012 la production du PBS à partir d'acide succinique biosourcé avec une capacité prévue de 10000 à 20000t/an. Mitsubishi Chemical et PTT (Petroleum Authority of Thailand) ont également développé ensemble la première industrie produisant le PBS à partir de sucre, dont la production devait débiter à la fin de l'année 2014 à hauteur de 20000 t/an.

## II.1. Propriétés du poly (butylène succinate) :

### II. 1. 1. Propriétés mécaniques :

Le PBS est un polyester aliphatique qui a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années grâce à ses propriétés mécaniques proches de celles des polyoléfinés. Il possède de bonnes résistances à la traction et à l'impact comme les polyoléfinés.

Paramètres	PLA (LACEA)	PBS(Bionolle) #1000	PBSA #3000	PP MA210	HDPE	LDPE F082
Température de transition vitreuse (°C)	55	-32	-45	-5	-120	-120
Point de fusion (°C)	170-180	114	96	163	129	110
Température de déformation thermique (°C)	55	97	69	110	82	49
Résistance à la traction (MPa)	66	34	19	33	28	10
Allongement à la rupture (%)	4	560	807	415	700	300
Résistance au chocs (J/m)	29	300	>400	20	40	>400
Degrés de cristallinité (%)		35-45	20-30	56	69	49

*Tableau I.1 : Comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d'autres polyesters et les polyoléfinés [3].*

Comparé au PLA, le PBS est un polymère moins rigide, mais qui possède une bonne flexibilité comparée au PLA qui est très fragile.

Les valeurs caractéristiques mécaniques du PBS sont largement dépendantes de plusieurs facteurs comme : la géométrie de l'échantillon, le taux de cristallinité ainsi que les conditions de l'essai. La masse molaire du PBS peut influencer ses propriétés mécaniques, La diminution de la masse molaire  $M_n$  du PBS ne va pas avoir d'effet significatif sur la contrainte au seuil et la contrainte maximale en traction, mais

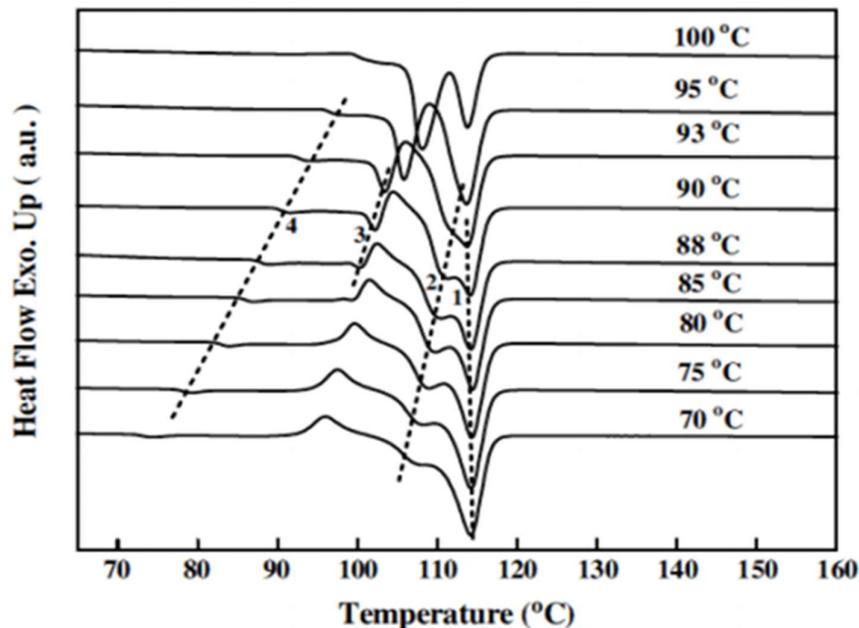
va entraîner une diminution de l'allongement à la rupture, due à une diminution des enchevêtrements des chaînes de polymère.

$M_n$	Contrainte au seuil (Mpa)	Résistance maximale à la traction (MPa)	Elongation (%)
79,000	18.8	37.6	335
57,000	18.1	35.7	221
40,600	18.6	35.0	167
32,500	18.2	34.0	25.2

**Tableau I.2 :** Evolution des propriétés mécaniques du PBS en fonction de la masse molaire [3].

### II. 1. 2. Propriétés thermiques :

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline est de type monoclinique [7]. Les propriétés thermiques d'un polymère semi-cristallin, telles que la température de transition vitreuse, la température de fusion ou de dégradation par exemple, sont importantes pour pouvoir mettre en œuvre le matériau et cibler les applications adéquates. La température de transition vitreuse du PBS se situe aux environs de  $-35^{\circ}\text{C}$  et sa température de fusion entre  $112$  et  $116^{\circ}\text{C}$  (Figure I.2).



**Figure I.2 :** Courbes de fusion obtenues en DSC pour un PBS cristallisé à différentes températures comme indiqué sur les courbes. La vitesse de chauffe est de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les traits en pointillés représentent les quatre pics de fusion [8].

Cependant, le comportement du PBS observé en DSC est assez complexe, présentant une succession de pics endothermiques et exothermiques qui a été étudiée par de nombreux auteurs [9, 10].

## II.2. Applications du Poly (butylène succinate) :

Le PBS peut être employé pour l'emballage, la vaisselle, les bouteilles de cosmétiques et les bouteilles pharmaceutiques, les fournitures médicales jetables, les films agricoles, les matériaux de soutien-libération de pesticides et d'engrais, les matériaux de polymère biomédicaux et d'autres champs [11].

## III. Composite et nanocomposite :

Les matériaux composites se développent aujourd'hui dans pratiquement tous les domaines et sont à l'origine de formidables challenges dans diverses réalisations de haute technologie.

Un matériau composite est l'association de deux matériaux ou plus de natures différentes (métalliques, minérales ou organiques).

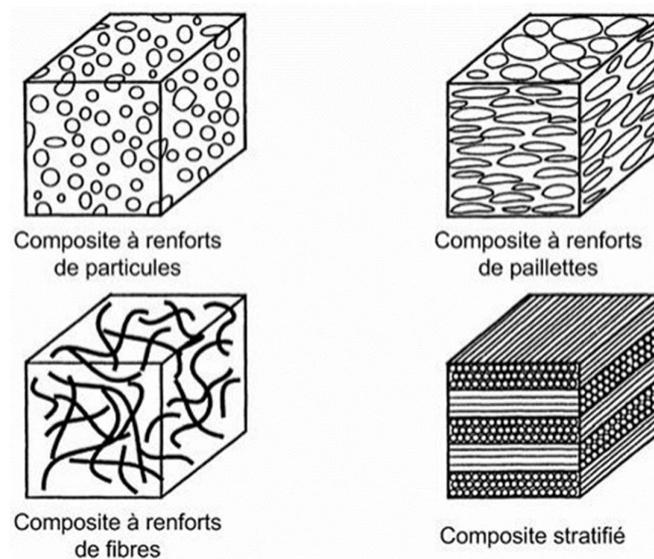
L'objectif de cette association est de cumuler les propriétés favorables des divers constituants et de minimiser les défauts afin que l'ensemble ait des propriétés supérieures à celle de chacun des constituants isolés.

- La matrice est la phase continue, c'est l'élément qui assure la cohésion de l'ensemble. Elle a pour principal objectif de transmettre les efforts mécaniques au renfort et assurer sa protection vis-à-vis des diverses conditions environnementales (corrosion, oxydation, vieillissement humide...).
- Le renfort est considéré comme l'armature, ou le squelette de la structure à laquelle il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Il est souvent de nature filamentaire (des fibres organiques ou non organiques).

En fonction de la forme des constituants, les composites sont classés en quatre classes :

- **Composites à fibres :** On appelle composite à fibre, si le renfort se trouve sous forme de fibre (soit fibres continues, soit fibres discontinues, coupées ou courtes).

- **Composites à particules** : On appelle composite à particules, lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Ses dimensions sont approximativement égales et petites devant les autres dimensions du matériau. Elles sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion. Elles peuvent être utilisées comme charges pour réduire le coût des matériaux.
- **Composite stratifié** : Un stratifié se compose d'au moins deux couches minces de matériau. Les couches peuvent être constituées de différents matériaux monolithiques comme dans les métaux plaqués ou de même matériau composite empilé selon différentes orientations comme pour des stratifiés composites à renforts de fibres longues.
- **Composites à renforts de paillettes** : Les paillettes ont une dimension très faible par rapport aux autres dimensions. La dispersion de ces « particules minces » est généralement aléatoire. Cependant, les paillettes peuvent être rangées parallèlement l'un à l'autre afin d'avoir des propriétés plus uniformes dans le plan



**Figure 1.3:** Classification des matériaux composites selon la forme des constituants [12].

Les nanocomposites à matrice polymère sont des matériaux composés d'une matrice de polymère dans laquelle des particules de taille nanométrique, appelées charges ou renforts, sont incorporées afin d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques ou encore électriques du polymère.

### **III .1. Composite Polymère/Fibre :**

Un matériau composite est dit composite à fibre si le renfort se trouve sous forme de fibres, ces dernières se présentent soit sous forme de fibres continues (longues) ou discontinues (Fibres courtes, coupées), ...etc.

#### **III.1.1. Fibre d'Alfa (fibres cellulosique) :**

Le nom latin d'alfa est *Stipa Tenacissima*, le nom anglais est *Esparto grass* *Espart*. C'est une plante permanente qui ne disparaît pas pendant les quatre saisons, qui pousse indépendamment formant des nappes et n'a en effet pas besoin d'insecticides ni de pesticides nuisibles à l'environnement et elle consomme très peu d'eau [13].



*Figure I.4 : Fibre d'Alfa.*

### III.1.2. Structure chimique :

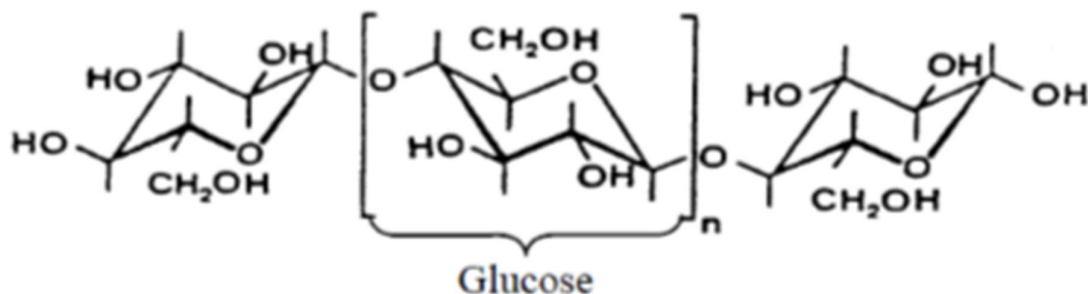
L'étude des interactions entre les fibres d'Alfa et les composites nécessite de connaître la structure et la composition chimique des fibres.

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 [14].

#### A. La cellulose :

Le composant principal de la fibre d'alfa est la cellulose, de formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . C'est le constituant qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. Elle se situe dans la paroi des fibres et constitue la substance organique la plus abondante dans la nature puisqu'on estime sa production mondiale à environ 1,31010 tonnes par an.

La cellulose est un polymère naturel, composé d'unités  $\beta$ -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique  $\beta$ . D'un point de vue chimique, la cellulose est une molécule formée de longues chaînes dont le motif de base est le glucose [15].



*Figure I.5 : Molécule de la cellulose.*

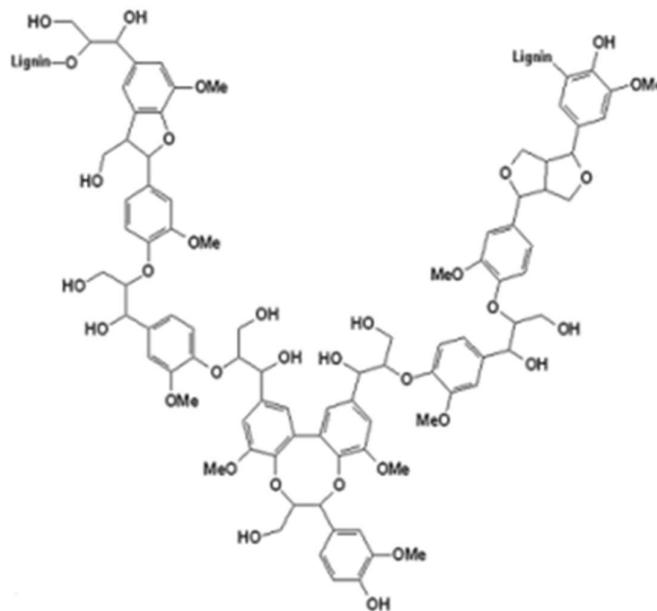
#### B. La lignine :

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. La lignine est une macromolécule

extrêmement hétérogène composée de polymères aromatiques. Elle représente, après la cellulose, le polymère naturel le plus abondant sur terre.

La lignine participe à la rigidité structurale des parois cellulaires et protège les plantes contre l'attaque des organismes pathogènes. En plus, elle serait une sorte de stockage des déchets du végétal, en effet, nous retrouvons dans la lignine des composés phénoliques toxiques (sous forme libre) que le végétal a trouvé un moyen de les neutraliser et les stocker sous cette forme.

L'autre caractéristique commune à toutes les lignines est la présence de fonctions OH aliphatiques mais là aussi, leur fréquence varie considérablement selon l'origine de polymère. Il est important de souligner que dans le végétal, la lignine est liée au polysaccharide par des liaisons covalentes qui améliorent le caractère adhésif de l'interface entre cette matrice et les fibres cellulosiques. Cette comptabilisation est assurée par l'hémicellulose.



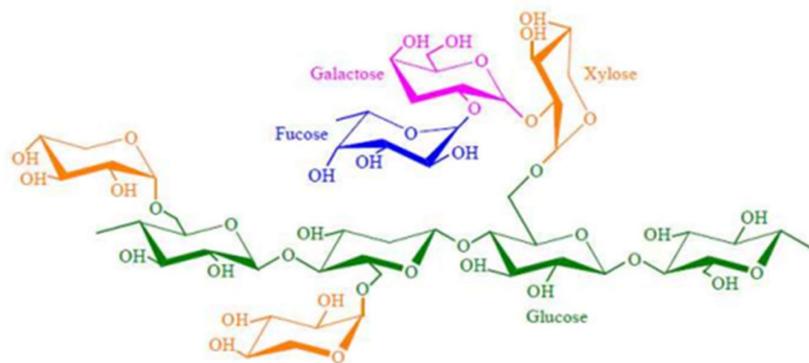
*Figure I.6 : Représentation schématique de la lignine.*

### C. 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 [16].

Elles jouent un rôle fondamental dans le maintien d'une architecture pariétale organisée, liant les fibrilles de cellulose entre elles. Elles sont solubles dans l'eau et peuvent être extraites de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Elles ont un degré de polymérisation 100 fois plus petit que celui de la cellulose native et une structure en forme d'hélice qui leur confère une certaine souplesse [17].



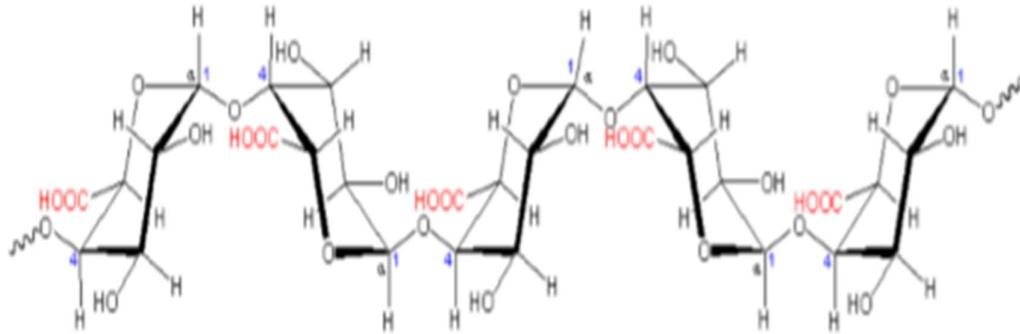
*Figure I.7 : Exemple de Structure hémicellulose.*

#### **D. Les pectines :**

Les pectines sont présentes dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des cellules, présentes avec de moindres quantités que la cellulose et la lignine mais qui restent un élément d'une importance significative. Comme les hémicelluloses, elles permettent de maintenir la cohésion entre les cellules des tissus végétaux où elles jouent le rôle de ciment intercellulaire, responsables de la rigidité et de la cohésion.

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 carboxyle (-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 carboxyles rend possible les fortes liaisons d'hydrogène entre les chaînes [18]



*Figure I.8 : Représentation de la molécule de pectine.*

#### **E. 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 [15].

Ce sont des constituants qui peuvent être extraits avec des solutions organiques. Ces matériaux se composent de différents types d'alcools insolubles dans l'eau et de plusieurs acides tels que l'acide palmitique, l'acide oléagineux et l'acide stéarique [19].

#### **III.1.3. Extraction des fibres d'alfa :**

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.

Selon l'application finale de ces fibres extraites, les chercheurs essayent d'optimiser ces paramètres de la façon la plus adéquate, en conséquence, il existe une multitude de méthodes d'extraction de fibres cellulosiques.

**III.1.3.1. 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. 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.

**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 machine, 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 [1].

**C. Par laminage :**

Les tiges sont découpées en morceaux qui sont ensuite écrasés sous presse ou par laminage ou encore par combinaison des deux traitements. Ceci est effectué plusieurs fois de suite jusqu'à ce que les fibres soient le plus possible séparées [20].

**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.

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.

### III.1.3.2. 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 considérables.

Dans cette section, nous présentons les principales méthodes d'extraction chimique des fibres végétales [21].

#### 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 (Na<sub>2</sub>S), ce dernier est un réducteur, il protège la cellulose et évite son oxydation.

#### 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 la fonction du pH : des sulfites (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ou bisulfites (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Il est basé sur la réaction sur la lignine de l'hydrogénosulfite de calcium, sodium, ammonium ou magnésium contenant de l'anhydride sulfureux libre.

#### 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 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.

**E. 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.

**III. 2. Nanocomposite Polymère/ Argile :**

Au cours de ces 20 dernières années, les nanocomposites polymères à base d'argile ont attiré une attention particulière. Ils se trouvent que les nanoparticules d'argiles qui sont des ressources naturelles largement disponibles et peu coûteuses, présentant de nombreuses caractéristiques telles qu'une grande surface spécifique, une imperméabilité aux gaz, ainsi que des propriétés mécaniques et thermiques élevées, une excellente propriété d'échanges de cations, ils sont capables d'éliminer simultanément les polluants organiques et inorganiques [22,23].

Les argiles peuvent être appliquées dans différents domaines comme : l'industrie du papier, des produits cosmétiques, l'industrie pharmaceutique (fabrication des médicaments), dans la dégradation de composés polluants, la production de céramiques, fabrication des peintures, l'aménagement des routes en travaux publics, et la fabrication des alvéoles.

**III.2.1 : Les argiles :**

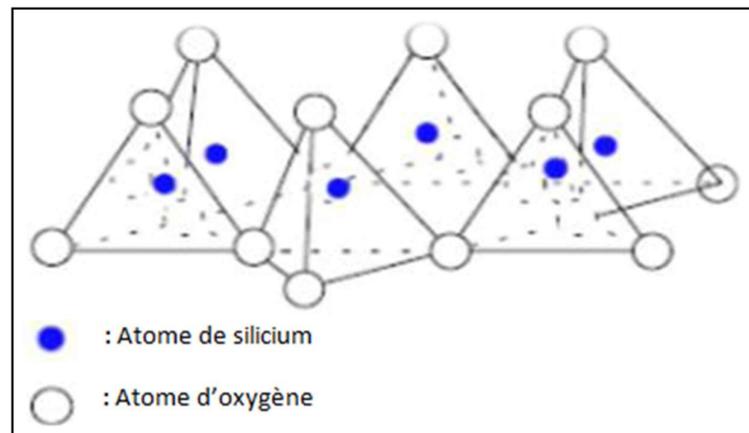
Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre est utilisées depuis longtemps dans différents domaines.

Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou du latin « argilo » qui veut dire blanc.

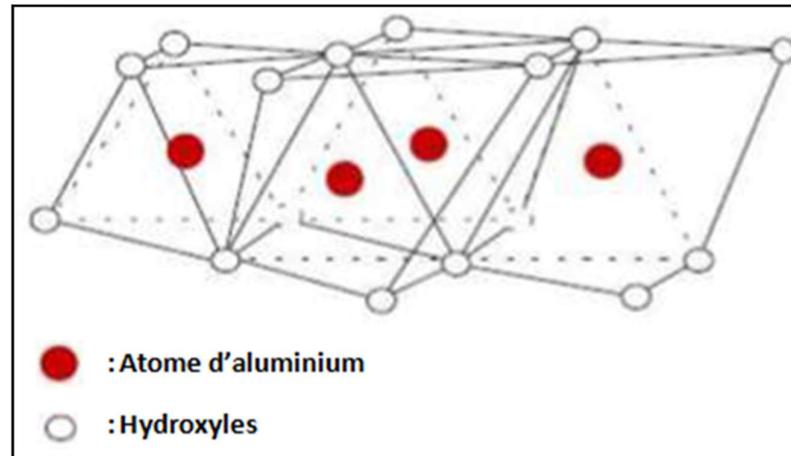
Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, dont la forme est généralement aplatie, ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phyllie, des oxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [24].

Le mot argile désigne l'ensemble des particules dont la taille est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . Les minéraux argileux proviennent essentiellement de l'altération chimique de certains minéraux composant la roche. Les minéraux argileux sont surtout de la famille de silicates, formés à base de silice (Si) et d'oxygène (O). Le mot minéral argileux comprend les minéraux qui font partie du groupe des phyllosilicates, appelés aussi silicates de structures lamellaires.

Leur bloc de construction de base consiste en couches tétraédriques dans lesquelles le silicium est entouré par quatre atomes d'oxygène et des couches octaédriques dans lesquelles un métal comme l'aluminium est entouré par huit atomes d'oxygène.



*Figure I.9: Les couches tétraédriques.*



*Figure I.10: Les couches octaédriques.*

### III.2.2. Structure des argiles :

Selon le rapport des couches tétraédriques et octaédriques, il est ainsi possible de classer les argiles en trois différents types :

**A. Type 1 :1** : Une feuille d'aluminium octaédrique et un feuillet tétraédrique de silicium sont condensés dans un rapport 1 :1 de telle manière que les atomes d'oxygène soient partagés. Les couches sont maintenues ensemble par liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles des feuillets octaédriques et l'oxygène des feuillets tétraédriques. L'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, à ce type correspond le groupe de la kaolinite. [25]

**B. Type 2 :1** : Dans ce type de réseau cristallin, le feuillet octaédrique d'aluminium est pris en sandwich entre deux feuillets tétraédriques de silicium. La structure basique 2 :1 avec aucun atome de substitution est nommée pyrophyllite. Celle-ci ne gonfle pas dans l'eau et ne possède ainsi qu'une surface de contact externe. La structure obtenue par substitution du silicium de la couche tétraédrique par l'aluminium est nommée mica.

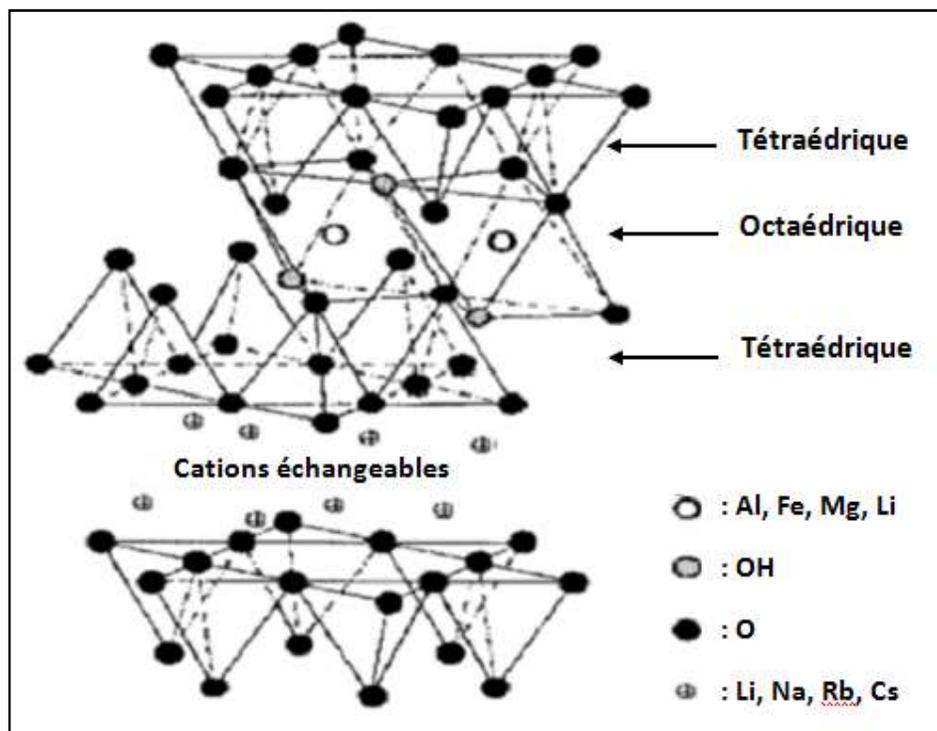
Si le cation  $Al^{3+}$  de la couche octaédrique dans la structure pyrophyllite est partiellement substitué par un cation divalent  $Mg^{2+}$ , la structure Montmorillonite est formée. C'est la plus connue de la famille des argiles appelée « smectites ».

C. **Type 2 :2** : C'est une structure tetramorphique de quatre feuilles d'argile, elle est formée par la condensation alternée de couches de silicium tétraédriques et de couches octaédriques d'aluminium ou de magnésium.

### III.2.3 : La montmorillonite :

La montmorillonite est une argile appartenant au groupe des smectites de la famille des phyllosilicates de type 2 :1. Elle a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat et identifiée par Knight en 1986<sup>[26,27]</sup>.

La montmorillonite présente une structure T-O-T (type 2 :1), constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre lesquelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium de telle manière que la couche octaédrique ait en commun avec la couche tétraédrique ses atomes d'oxygène, comme l'illustre la figure I.11 <sup>[28]</sup>.



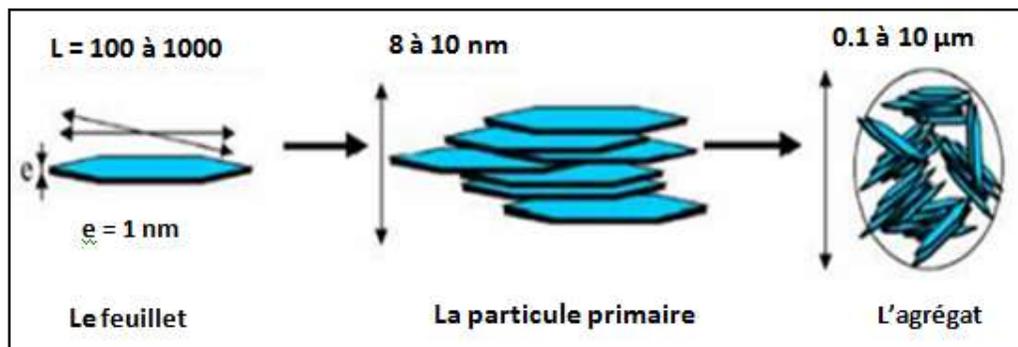
*Figure I.11 : Schéma structural de la montmorillonite.*

La montmorillonite est caractérisée par le phénomène de substitution isomorphe c'est-à-dire qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu, par exemple  $\text{Al}^{3+}$  sera remplacé par  $\text{Mg}^{2+}$ , ce qui va créer un excès de charges négatives dans la plaquette

qui sera compensée globalement par la présence de cations, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfoliaire [29].

La montmorillonite figure parmi les argiles lamellaires les plus étudiées comme renfort dans les nanocomposites. Elle est très répandue et se présente sous forme d'une poudre de granulométrie micrométrique.

La montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet, en particule primaire, ou en agrégat, comme il est schématisé sur la Figure I.11.



*Figure I.12 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [30].*

- A. Le feuillet :** Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique [31]. Chaque feuillet est lui-même formé de la superposition de deux ou trois couches cristallisées, dans lesquelles les atomes, sont régulièrement distribués [32].
- B. La particule primaire :** La particule est une unité structurale élémentaire qui résulte de l'empilement de quelques feuillets ou quelques cristallites. L'empilement des feuillets se fait par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets [33]. Les particules constituent le premier niveau d'organisation.
- C. Les agrégats :** Le terme "agrégat" représente les argiles à l'état poudreux, c'est l'association de particules pluri-feuillets. Ils ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns. L'agrégat est plus ou moins dense selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre elles [34].

L'hygroscopie des argiles pose un problème pour leur utilisation en tant que renfort pour les matrices polymériques, puisque celles-ci sont en général hydrophobes. Il est donc nécessaire de traiter la surface des feuillets pour améliorer l'interaction renfort/matrice.

#### **III.2. 4 : Modification des argiles :**

Toutes les argiles exigent un certain prétraitement avant qu'elles ne puissent être incorporées dans des polymères c'est parce que la plupart des argiles sont hydrophobes et incompatibles avec une vaste gamme de polymères, raison pour laquelle il est nécessaire de faire un traitement organophilique. Les cations compensateurs inorganiques naturellement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (des surfactants). Les surfactants les plus couramment utilisés sont les ions alkylamines.

L'échange de ces cations va avoir pour conséquence l'augmentation de la distance séparant les feuillets, facilitant ainsi la pénétration des macromolécules. De plus, la présence des cations organiques crée une « phase organique » entre les feuillets et rend donc l'argile et la matrice polymères compatibles [24].

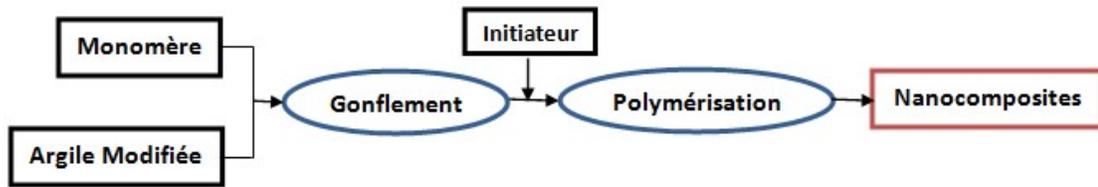
#### **III.2. 5 : Préparation des nanocomposites :**

La préparation des nanocomposites est d'une importance considérable pour les propriétés visées. Il existe plusieurs méthodes pour préparer des nanocomposites à base de polymère-argile principalement, la polymérisation in-situ, le mélange en solution, le mélange à l'état fondu [35].

##### **A. Polymérisation in-situ :**

Le principe est de faire gonfler l'argile par des monomères avant de déclencher la réaction de polymérisation soit par chauffage, soit par irradiation ou bien par diffusion d'un amorceur préalablement intercalé au sein de l'argile.

Cette méthode est considérée comme la plus prometteuse pour obtenir des structures exfoliées, car elle offre la liberté de choisir un tensioactif approprié et la technique de polymérisation de façon à obtenir une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice de polymère [36].



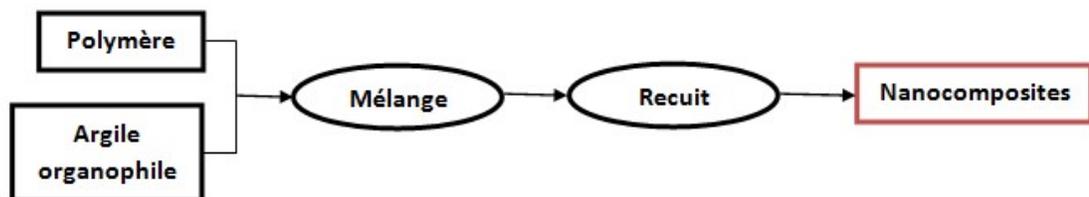
**Figure I.13 :** Structure de nanocomposites polystyrène-argile par polymérisation in-situ [37].

### B. Mélange à l'état fondu :

Cette technique présente l'avantage de pouvoir être réalisée par les méthodes classiques de mise en œuvre des polymères. La matrice est amenée à l'état fondu pour pouvoir y incorporer l'argile.

Si la compatibilité entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, les chaînes de polymère peuvent pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié.

L'intercalation à l'état fondu est dépendante de la température du mélange ainsi que la masse moléculaire du polymère, car les études cinétiques faites par Vaia et coll[38] dans le cas d'une matrice de polystyrène ont montré l'effet positif de l'augmentation de la température ou la diminution de la masse moléculaire de la matrice polymère sur la cinétique d'intercalation [24].

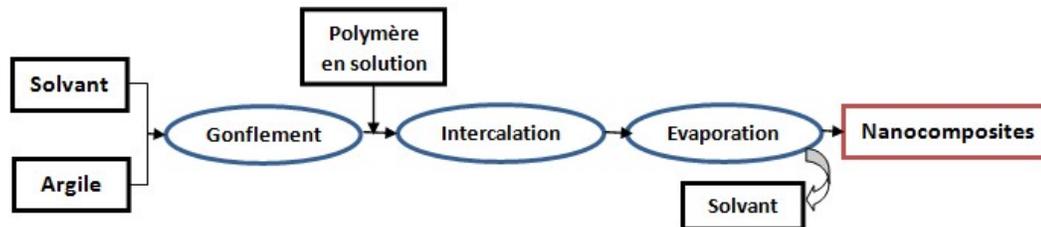


**Figure I.14 :** Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu[33].

### C. Mélange en solution :

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère dissout dans un solvant avant l'addition de l'argile. L'optimisation de cette méthode repose sur le bon choix d'un solvant qui peut à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. Ce dernier s'adsorbe par la suite sur les couches délaminiées et lorsque le solvant est évaporé ou le mélange précipité, les couches s'assemblent en prenant le

polymère en sandwich afin de former, dans le meilleur cas, une structure multicouche ordonnée.



*Figure I.15 :Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution<sup>[33]</sup>.*

### III.3. Nanocomposite Polymère/ Carbonate de calcium :

Un matériau composite est dit composite à particules si le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont utilisées généralement pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices : rigidité, tenue à la température, résistance à l'abrasion, diminution du retrait...etc.

#### III.3.1 :Le carbonate de calcium :

##### A. Structure et propriétés des carbonates de calcium :

Le carbonate de calcium naturel (CCN), de formule chimique  $\text{CaCO}_3$ , est l'un des minéraux les plus répandus sur Terre. A l'état naturel, il possède deux structures cristallines différentes : la calcite et l'aragonite. La calcite est la forme prépondérante présente dans la nature. Elle est le constituant principal de nombreuses roches sédimentaires : 99% de la craie, 80 à 90% du calcaire et du marbre.

Le carbonate de calcium naturel est issu soit des calcaires, anciens dépôts sédimentaires marins d'origine chimique, soit de craies, anciens dépôts d'origine biologique, ou encore de marbres, calcaires d'origines métamorphiques.

Le carbonate de calcium naturel est généralement utilisé comme charge dans des composites à matrices polymères telles que le polychlorure de vinyle, les polyuréthanes ou les polyoléfines.

Le CCN ayant un coût de production faible, il est souvent utilisé à des taux de charges élevés (jusqu'à 70 – 80% en masse) au sein des formulations afin d'en réduire les coûts. Il présente aussi des impuretés chimiques et une distribution granulométrique plus importante que le carbonate de calcium de synthèse, dit «précipité».

Le carbonate de calcium précipité (CCP) est synthétisé à l'échelle industrielle et de nombreux procédés de synthèse permettent la formation de cette charge. L'intérêt de synthétiser ces carbonates de calcium est d'obtenir des composés de très haute pureté chimique mais également, de pouvoir faire varier le faciès et la taille des particules synthétisées.

Comme beaucoup de particules minérales, le carbonate de calcium possède une très grande énergie de surface ( $70\text{mJ/m}^2$ ), ce qui ne facilite pas la dispersion des charges élémentaires au sein de matrices polymères en général peu polaires. Or cet état de dispersion, ainsi que les interactions charge-polymère, sont des facteurs prépondérants pour l'amélioration des propriétés du composite final.

### **B. Traitements de surface du carbonate de calcium :**

- **Traitements de surface non réactifs :**

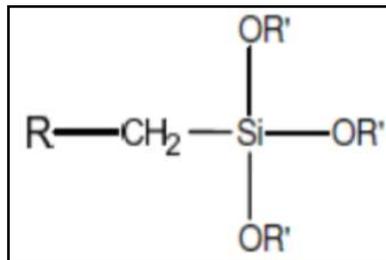
Ce type de traitement consiste à recouvrir la surface des charges par une substance organique. Parmi les composés organiques utilisés, on retrouve essentiellement des acides gras et principalement l'acide stéarique, acide gras saturé, ou l'un de ses sels. L'acide stéarique est le plus fréquemment utilisé et pour lequel le nombre d'études bibliographiques est le plus important

- **Traitement de surface réactif :**

Le traitement de surface réactif est réalisé grâce à des agents de couplage. Ces composés organiques sont capables, en plus de réduire l'énergie de surface des

charges, de créer une liaison covalente avec la charge mais aussi, avec le polymère, assurant ainsi une bonne adhésion polymère/charge.

Les organotrialkoxysilanes sont très largement utilisés comme agents de couplage sur une charge inorganique. La formule générale d'un organotrialkoxysilane peut être représentée de la façon suivante :



*Figure I.16 : Formule développée d'un organotrialkoxysilane.*

Avec R' correspondant à un groupe alkyle et R pouvant être aussi un groupe alkyle ou, le plus souvent, une fonction organique réactive comme une amine, un vinyle ou un époxy.

### III.3.2: Principes d'élaboration des nanocomposites polymère/CaCO<sub>3</sub> :

L'élaboration de nanocomposites à base de carbonate de calcium présentant une dispersion homogène et unitaire des nanocharges est complexe en raison des fortes énergies de surface des charges qui poussent les particules à s'agglomérer. Il est donc important d'optimiser les méthodes d'élaboration afin de désagglomérer et de disperser les particules élémentaires de CaCO<sub>3</sub> dans la matrice polymère.

Il existe différentes techniques d'élaboration des nanocomposites : la voie fondu, la voie solvant et la polymérisation in situ. La littérature décrit plusieurs exemples de synthèse de composite polymère/CaCO<sub>3</sub> selon ces trois voies. Le choix de l'une ou de l'autre de ces méthodes va essentiellement dépendre de la nature du polymère choisi.



## CHAPITRE II :



## MATERIAUX ET METHODE

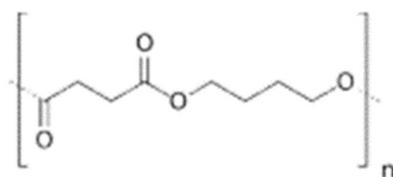
Ce chapitre sera consacré à la description des matériaux étudiés, à leur mise en œuvre et aux techniques expérimentales utilisées pour les caractériser à savoir l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse enthalpique différentielle (DSC) ainsi que le rhéomètre.

## II.1. Matériaux et Mise en œuvre :

### II.1.1. Poly butylène succinate (PBS) :

Le biopolymère envisagé pour l'élaboration des nanocomposites est un polyester aliphatique biodégradable obtenu par la polycondensation de deux monomères di-fonctionnels: le butanediol et l'acide succinique en présence de catalyseurs [39].

Il faut savoir qu'au début ce polymère était issu de ressources pétrolières, actuellement, il peut être produit industriellement à base de ressources renouvelables dans les bioraffineries [40].



*Figure II.1 : Unité monomère de poly (butylène succinate).*

Par ailleurs, le PBS est un polymère thermoplastique semi-cristallin de couleur blanche, ayant une température de de transition vitreuse qui se situe aux environs de  $-35^{\circ}\text{C}$  et une température de fusion entre  $112$  et  $116^{\circ}\text{C}$ .

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

*Tableau II.1 : Caractéristiques du PBS.*

### II.1.2. Fibre d'Alfa(fibrescellulosiques):

Les fibres d'Alfa sont extraites de l'herbe algérienne cueillie en octobre et ont été soumises à plusieurs prétraitements au laboratoire. Les tiges sont séchées dans un four pendant 24 heures à  $60^{\circ}\text{C}$ , plongées dans de l'eau salée pendant 24 heures, puis lavées avec de l'eau distillée et finalement séchées dans un four pendant 24 heures à  $60^{\circ}\text{C}$ .

Les fibres Alfa ont été extraites à l'aide de NaOH 2N solution aqueuse, ce procédé consiste à cuire la tige de la plante dans du NaOH 2N à 100 °C pendant 2 h à pression ambiante, puis à être blanchie dans une solution aqueuse à 40% de NaClO pendant 1 h. Le traitement alcalin élimine une certaine quantité de lignine et de pectine de fibres qui pourraient limiter l'adhésion à la matrice polymère. Les fibres obtenues sont lavées abondamment à l'eau distillée et séchées à 60 °C pendant 12h.

Les fibres sont broyées afin d'éviter les enroulements et les coupures éventuelles des fibres lors de la fabrication du biocomposite, ce qui entraînerait une hétérogénéité des dimensions des renforts du matériau et une modification de ses propriétés.

Après 10 ou 20 secondes de broyage, on distingue une différence de diamètre ou de longueur, tandis qu'après 30 secondes de broyage, les dimensions de la taille des fibres sont identiques, il semble qu'un meulage de 10 ou 20 secondes puisse réduire la longueur des fibres alors que 30 secondes permettent de diminuer à la fois la longueur et le diamètre.

### II. 1.3. Le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) :

Le carbonate de calcium naturel, de formule chimique CaCO<sub>3</sub>, est l'un des minéraux les plus répandus sur Terre. Composé d'ions carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) et d'ions calcium (Ca<sup>2+</sup>) il a généralement une distribution de taille de particules étroite et uniforme.

L'étude menée dans ce travail a été effectuée à partir d'un même type de charge carbonate de calcium. Il s'agit d'un CCP non traité de taille micrométrique, commercialisé par SOLVAY sous l'appellation SOCAL®31. Les principales propriétés physico-chimiques de ce produit sont présentées dans le Tableau ci-dessous.

Variété minéralogique	Calcite
Pureté chimique	99% CaCO <sub>3</sub> , Mg (230ppm), Al (21ppm), Fe(17ppm)
Masse volumique	2.713 g/cm <sup>3</sup>
Diamètre sphérique équivalent des particules	72±4nm
Diamètre médian des agrégats	0.85 ± 0.05µm
Surface spécifique (BET)	18.9m <sup>2</sup> /g
Porosité des agrégats	12-13%

*Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du CaCO<sub>3</sub>.*

### II. 1.4. La montmorillonite (MMT) :

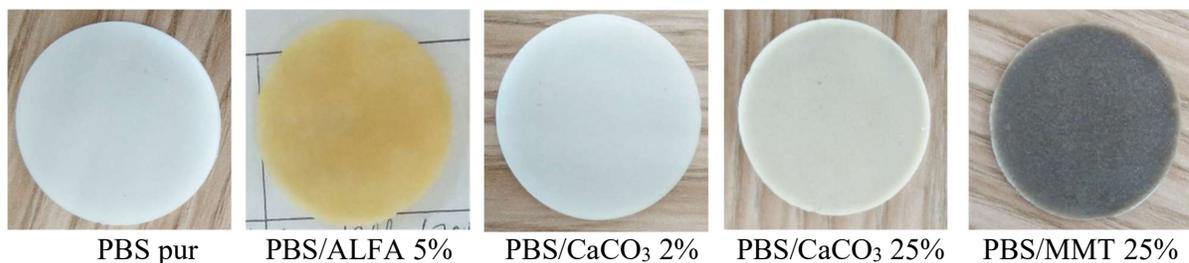
Le second type de renfort utilisé pour la préparation des nanocomposites est la montmorillonite. Cette nanocharge, fournie par la société Sigma Aldrich sous un nom commercial Montmorillonite K10 est utilisée tel que reçue de surface spécifique 220-270 m<sup>2</sup>/g et un PH 2.5-3.5.

### II.2.Procédés de mise en œuvre :

Pour étudier l'influence du taux de charges ainsi que leurs structures sur les propriétés du PBS, plusieurs composites avec différents taux de charges ont été réalisés à l'état fondu qui est une méthode bien adaptée pour les polymères thermoplastiques, dans laquelle les composants sont mélangés par une action mécanique comme l'extrusion ou le moulage par injection à haute température [41].

### Préparation des composites :

- Le polymère (PBS) a été séché à 60°C dans une étuve et ceci pendant 24h. Cette opération (étuvage) a pour but d'éliminer l'eau résiduelle absorbée par la matière.
- Par la suite la matrice polymère ainsi que les charges préalablement broyées et mélangées à l'aide d'un mélangeur, sont pesées puis réparties de façon homogène dans des moules de forme circulaire afin d'obtenir des disques d'épaisseur de 2 mm et de 3,5 cm de diamètre.
- Les bio-composites obtenus sous forme de disque sont adaptés aux exigences de l'échantillon pour chaque technique de caractérisation.



**Figure II.2.** Composites PBS/charge pour les différents types de charge.

Trois séries de composites à base de PBS renforcé par différentes charges ont été préparés, à savoir les composites à fibre contenant 2%, 5%, 7% et 10% en masse de cellulose, des composites renforcés avec 2%, 5%, 7%, 10%, 25% et 50% en masse de MMT et finalement des composites à particules préparés suite au mélange du PBS avec différents taux charge de carbonate de calcium (2%, 5%, 7%, 10%, 25% et 50% en masse de CaCO<sub>3</sub>).

## II. 3. Techniques d'Analyse :

Pour la caractérisation des produits, plusieurs techniques ont été utilisées à savoir l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse enthalpique différentielle (DSC) ainsi que le rhéomètre.

### II. 3.1. Rhéomètre Discovery Hybrid (HR-2) :

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte. L'importance de l'étude des propriétés rhéologiques dans le domaine des matériaux en fait un outil indispensable dans notre étude [42].

Les mesures rhéologiques à l'état fondu ont été réalisées sur le PBS ainsi que différents composites.

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<sup>-1</sup> à 160°C. 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 (figure II.3). Les échantillons sous forme de disques de 2 mm d'épaisseur et 25 mm de diamètres ont été utilisés pour tous les tests.

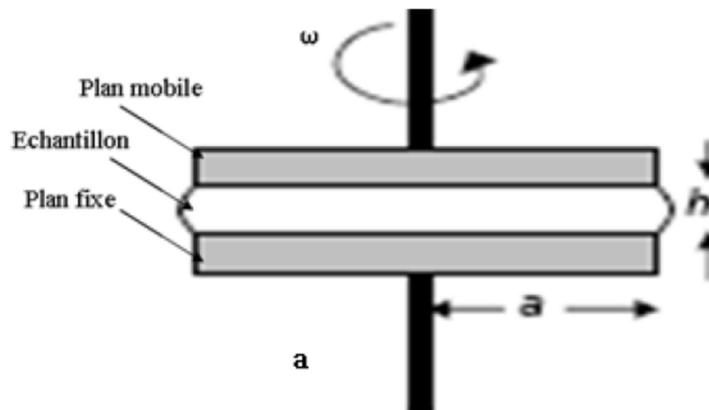
#### Principe :

Le rhéomètre rotatif à déformation imposée Discovery Hybrid (Discovery Hybrid HR-2) de TA Instruments, est constitué d'un four thermostaté dans lequel deux plans parallèles de 25 mm de diamètre sont placés sous atmosphère inerte d'azote figure II.3. Il est équipé d'un dispositif à effet Peltier qui permet le contrôle de la température. L'échantillon, préalablement thermo-compressé, avec un moule en forme de disque de 25 mm de diamètre et 2 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.

Les spécifications techniques du rhéomètre sont :

Le couple de cisaillement est imposé sur l'axe de la géométrie de mesure et transmis à l'échantillon qui répond en s'écoulant et entraîne la rotation du dispositif. La vitesse de rotation est mesurée. Le choix de la géométrie de mesure dépend du rapport entre la dimension moyenne de

l'entrefer et le diamètre des plus grosses particules. En pratique l'entrefer doit être supérieur à au moins, dix fois la taille des plus grosses particules en suspension [43].



*Figure II.3: Géométrie plans parallèles.*

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  $\gamma_0$  la déformation maximale et  $\omega$  la pulsation,  $\delta$  le déphasage 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 ( $G''$ ) :

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

### II. 3.2. L'Analyse Calorimétrique Différentielle :

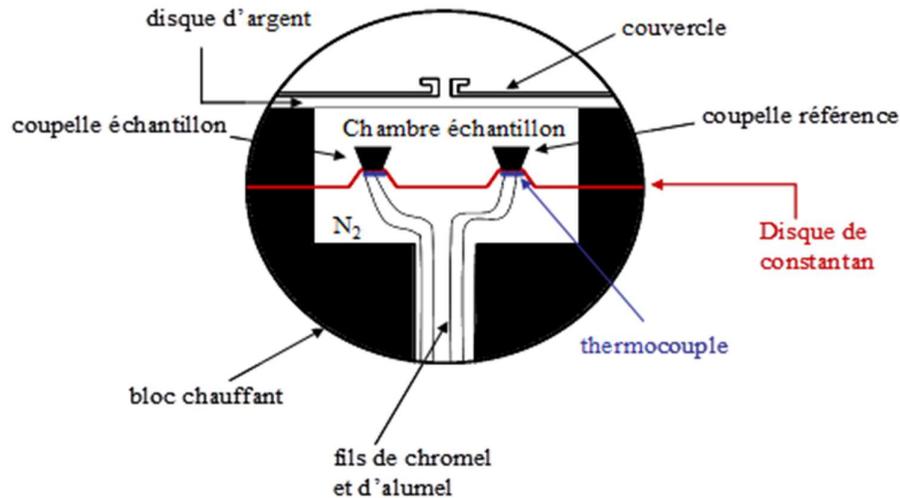
L'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) est une technique de mesure qui permet une détermination qualitative et quantitative des phénomènes thermiques accompagnant une transformation de phase ou une évolution structurale des matériaux.

Nos analyses ayant été réalisées avec une DSC à Flux de Chaleur DSC Q2000 de TA Instrument.

#### 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 (-90°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.4.



*Figure II.4 : Coupe transversale de la cellule de la DSC Q2000 [44].*

### Principe de la DSC à flux de chaleur :

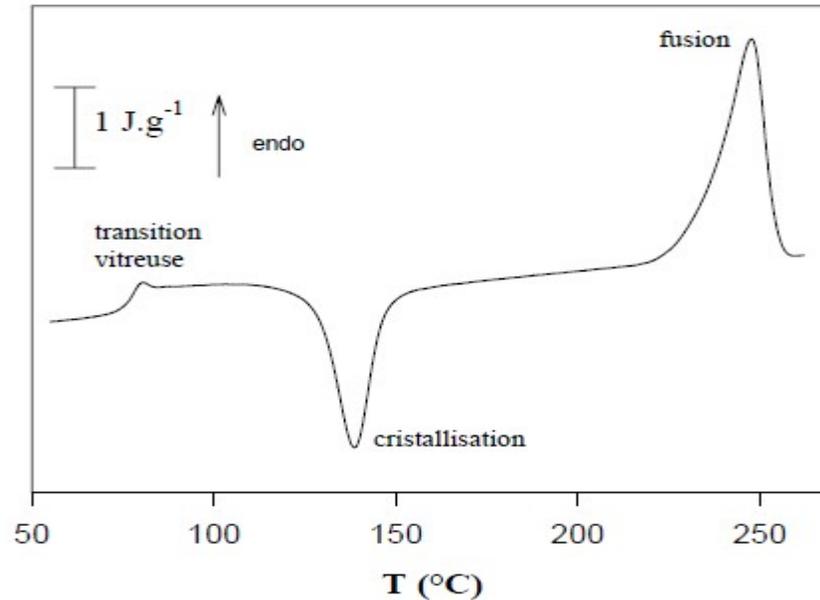
Le principe de mesure de la DSC à flux de chaleur repose sur la détermination de la différence de flux de chaleur entre une coupelle échantillon et une coupelle vide faisant office de référence [45,46] lors d'un chauffage ou d'un refroidissement en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau examiné. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours du balayage, une variation du flux est observée qui se traduit par un pic sur le thermogramme DSC. L'enthalpie de changement d'état se traduit dans le thermogramme par un pic endothermique (fusion) ou exothermique (cristallisation) [47]:

- La transition vitreuse, rendant compte d'une augmentation de capacité calorifique  $C_p$  lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Cela se traduit par un changement de ligne de base sur le thermogramme. Cette transition ne concerne que la partie amorphe du polymère.

- La cristallisation, se traduisant par une augmentation du flux de chaleur qui rend compte de l'énergie fournie par le polymère lors de la formation des cristaux (ordonnement de chaînes), le thermogramme laisse apparaître un pic exothermique.

- La fusion rend compte de la fusion de la partie cristalline du polymère. Un pic endothermique se manifestera sur le thermogramme [48].

La figure II.5. présente un enregistrement type de ce qui est attendu pour un polymère de nature thermoplastique semi cristallin et initialement complètement vitreux.



**Figure II.5:** Courbe type d'un polymère cristallisable (PET) préalablement trempé observé avec une DSC.

### II. 3.3. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier :

La spectroscopie infra rouge a Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [49].

Elle permet de caractériser les liaisons entre atomes et leur mode de vibration. On peut ainsi faire l'analyse fonctionnelle d'une molécule en déterminant l'ensemble des groupes chimiques qui la constituent [50].

Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation des polymères. C'est une méthode non destructive qui nous permet de récupérer notre matériau intact après l'avoir passé au FTIR.

Deux modes principaux permettent de réaliser des spectres infrarouges : en transmission (le faisceau traverse l'échantillon) et en réflexion totale atténuée (ATR) (le faisceau traverse un cristal avant d'être réfléchi par l'échantillon).

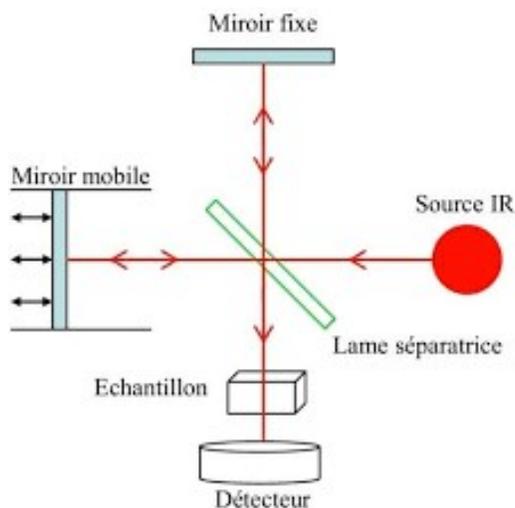
**Principe :**

Dans ce travail nous avons utilisé la Spectrophotométrie Infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR) au moyen d'un spectrophotomètre Agilent Technologie modèle Cary 640 (Figure II.7). Les spectres FTIR ont été mesurés dans la région comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec 16 balayages.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 – 25  $\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [51].

A la sortie de l'échantillon, un interféromètre de Michelson transforme le rayonnement en une série de signaux dont les longueurs d'ondes et les intensités sont différentes. Le signal total est détecté et traité mathématiquement (transformée de Fourier) par un ordinateur relié au spectromètre.

Le principe de base d'un spectromètre IR à Transformée de Fourier peut être représenté schématiquement par un interféromètre de Michelson.



**Figure II.6 :** Représentation schématique du spectromètre à transformée de Fourier.

Cette technique permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface et elle peut enregistrer des spectres en transmission ou en réflexion qui sont en fonction de la fréquence du rayonnement incident (exprimé en nombre d'ondes  $\text{cm}^{-1}$ ).

### II. 3.4. Diffractions des Rayons X(DRX):

La diffraction des rayons X (DRX ou en anglais XRD pour X Ray Diffraction) est une technique non destructive et l'une des méthodes les plus intéressantes pour caractériser les structures cristallines et particulièrement les polymères semi cristallins [52], comme elle permet de suivre l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire des amas d'argile de quelques Å à 50 Å.

Cette technique ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus au moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

#### Principe :

La méthode consiste à envoyer le faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  sur l'échantillon ou les plans réticulaires agiront comme des surfaces réfléchissantes. Le signal diffracté est ensuite analysé.

Plus précisément, Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires).

L'intensité du signal diffracté est mesurée à l'aide d'un capteur à scintillations, pour chaque angle d'incidence du faisceau X. La diffraction de faisceau, de longueur d'onde  $\lambda$ , se manifeste par un pic d'intensité correspondant à un angle  $\theta$  relié par la loi de Bragg [53].

La loi de Bragg permet de déterminer l'ensemble des distances réticulaires  $d$  (distances entre plans de diffraction) de l'échantillon en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau.

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

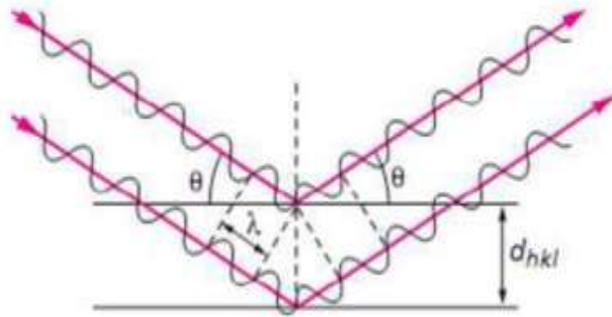
Où :

**d** : Distance interfoliaire.

**$\theta$**  : Angle d'incidence des rayons X.

**$\lambda$**  : Longueur d'onde de rayons X.

**n** : Nombre entier positif, appelé ordre de diffraction.



**Figure II.7 :** Schéma représentant l'application de la loi de Bragg [54].

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre Rigaku Mini Flex600 en utilisant un rayonnement  $K\alpha$  en cuivre et un monochromateur en graphite pour produire des rayons X d'une longueur d'onde de 1.54059 Å. Le diffractomètre a été alimenté par un courant de 45 KV et une intensité de 30 mA. Les composites ont été placés dans un porte-verre et scannés de  $2\theta$  de  $2^\circ$  à  $80^\circ$ .



# CHAPITRE III :



## RESULTATS ET DISCUSSIONS

La présente partie traite et met en avant l'effet d'associer trois différentes charges sur l'ensemble des propriétés de la matrice biodégradable poly butylène succinate (PBS).

Des tests rhéologiques, des caractérisations morphologiques et thermiques ont été utilisés pour étudier l'état de dispersion des charges dans la matrice PBS d'une part, et comprendre l'effet de leur incorporation sur les différentes propriétés étudiées d'autre part.

### **III.1. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR) :**

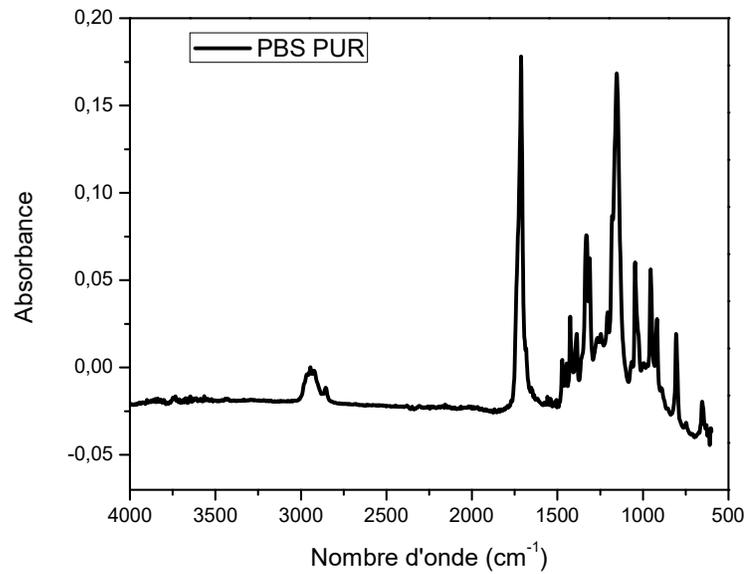
Afin d'identifier les groupements contenus dans les différentes molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes des différentes formulations, les analyses par infrarouge a transformé de fourrier (IRTF) ont été réalisées en premier lieu sur le PBS, la fibre d'Alfa, la montmorillonite, le CaCO<sub>3</sub> ainsi que leurs composites PBS/Alfa, PBS/CaCO<sub>3</sub> et PBS/MMT.

#### **Identification du spectre du PBS :**

Le spectre infrarouge du PBS est présenté sur la figure III.1.a, cette dernière montre :

- Une fine bande d'absorption autour de 2944 cm<sup>-1</sup>, qui est attribuée principalement aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du groupement CH<sub>2</sub>.
- Une forte bande d'absorption est observée aux alentours de 1712 cm<sup>-1</sup> qui correspond à l'élongation du groupement carbonyle C=O.
- Les pics apparus à 1471, 1446, 1425 et 1386 cm<sup>-1</sup> sont attribués respectivement aux vibrations de déformation du groupement O-CH<sub>2</sub>, de cisaillement du CH<sub>2</sub>, et déformation asymétrique et symétrique du CH<sub>2</sub>.
- Une autre bande d'absorption intense apparaît vers 1153 cm<sup>-1</sup> est relatif à l'élongation asymétrique du groupement -C-O-C- dans les liaisons ester du PBS.
- Le pic à 1045 cm<sup>-1</sup> est attribué aux vibrations d'élongation symétrique du groupement C-O-C.
- Il a été également détecté la présence du groupe vinyle CH<sub>2</sub>=CH- dans la région non saturée comprise entre 800 et 1000 cm<sup>-1</sup> centré à 917 cm<sup>-1</sup>.

Ce spectre IR présente donc les bandes caractéristiques d'un polyester aliphatique.

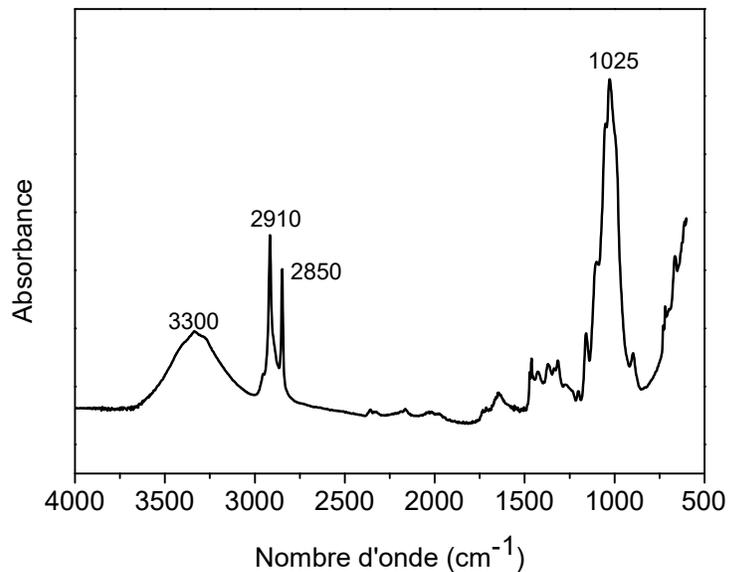


*Figure III.1.a: Spectre infrarouge du PBS.*

**Identification du spectre de la fibre cellulosique :**

Le spectre (FTIR) obtenu pour les fibres cellulosiques d'Alfa après le traitement, montre :

- Une vibration d'élongation des groupements hydroxyles -OH centrée à  $3300\text{cm}^{-1}$
- Une vibration d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons CH du groupe  $\text{CH}_2$  à  $2850$  et  $2910\text{ cm}^{-1}$ .
- Une forte bande d'absorption à  $1025\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux allongements des groupes C-O.

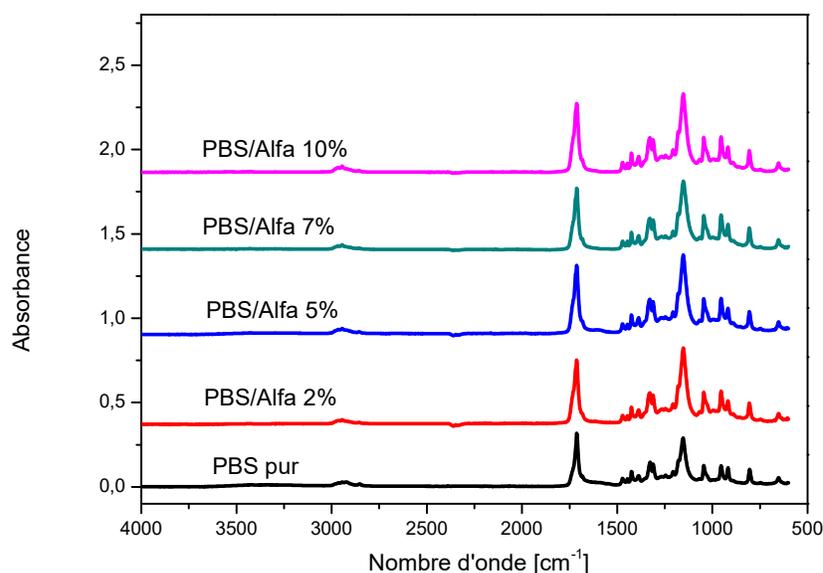


*Figure III.1.b: Spectre infrarouge de la fibre cellulosique*

**Identification des spectres des composites PBS/ALFA :**

La figure III.1.c montre les spectres infrarouges des composites PBS/ALFA, ces spectres sont focalisés dans la région spectrale entre 4000 et 500  $\text{cm}^{-1}$ .

On remarque principalement une similitude entre le spectre du PBS pur et ces composites à base d'Alfa indiquant ainsi l'apparition des mêmes bandes d'absorptions accompagnée par une augmentation progressive en intensité du pic de l'absorbance en fonction de la concentration de la fibre.



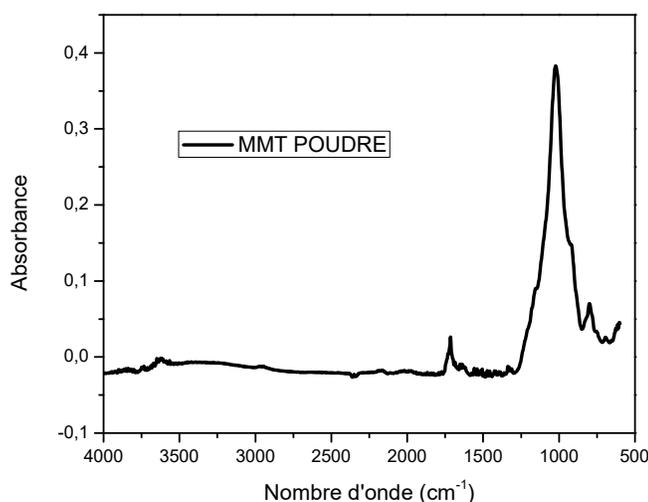
*Figure III.1.c : Spectres infrarouges du composite (PBS/Alfa) pour différents pourcentages en fibre d'Alfa.*

**Identification du spectre de la charge MMT :**

La figure III.2.a montre le spectre infrarouge de l'argile de type montmorillonite, qui a été réalisé directement à partir de l'échantillon solide dans la zone des longueurs d'ondes 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A partir de ce spectre on observe :

- Un pic caractéristique unique de  $795 \text{ cm}^{-1}$  pour la montmorillonite K10 correspond à un étirement symétrique du quartz qui indique la présence de quartz dans l'argile [55]
- Une large bande située entre  $900$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$  centrée vers  $1022 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de la liaison Si-O
- Une bande à  $1714 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la déformation OH de l'eau

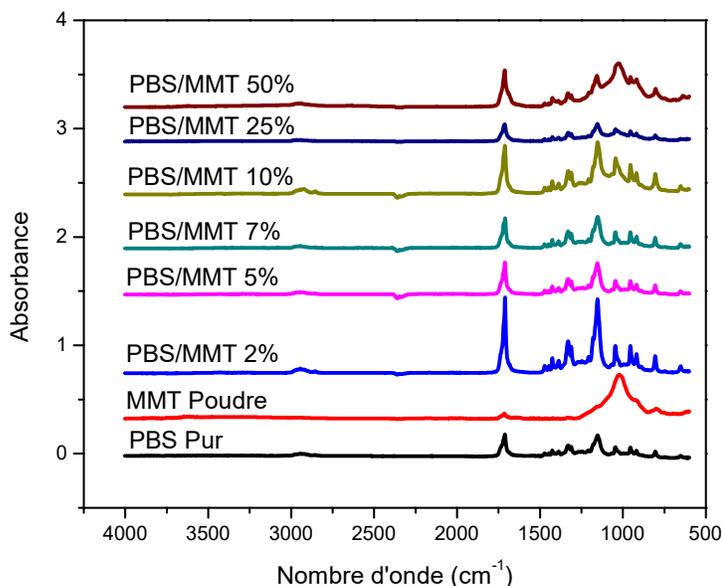


**Figure III.2.a:** Spectre infrarouge de la MMT

**Identification des spectres des composites PBS/MMT :**

Les spectres infrarouges en Réflexion Totale Atténuée (IR-ATR) du PBS et des composites à base de la MMT sont présentés dans la figure III.2.b. Ces spectres ont été réalisés directement à partir de l'échantillon solide dans la zone des longueurs d'ondes 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

La différence entre les spectres du PBS pur et les spectres des composites PBS/MMT est régit par l'apparition d'une nouvelle bande large dans la gamme  $964,23-1130,08 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique aux vibrations de liaison Si-O due à l'ajout de 50% de la charge MMT.



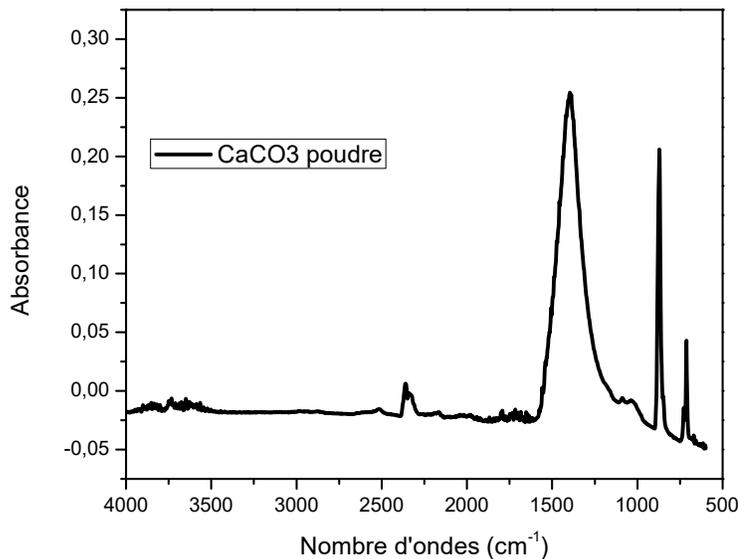
**Figure III.2.b :** Spectres infrarouge des composite (PBS/MMT) pour différents pourcentages en MMT.

**Identification des spectres de la charge (CaCO<sub>3</sub>) non traitée :**

Les pics caractéristiques des différents groupements du CaCO<sub>3</sub> sont représentés sur la figure III.3.a :

Le spectre montre que le carbonate de calcium est caractérisé par les trois modes d'élongations C-O du groupement carbonate, qui apparaissent sous forme d'un triplé constitués :

- D'une bande d'absorption large et intense à 1396 cm<sup>-1</sup>.
- D'une bande fine et intense à 871 cm<sup>-1</sup>.
- D'une bande fine et faible à 711 cm<sup>-1</sup>.

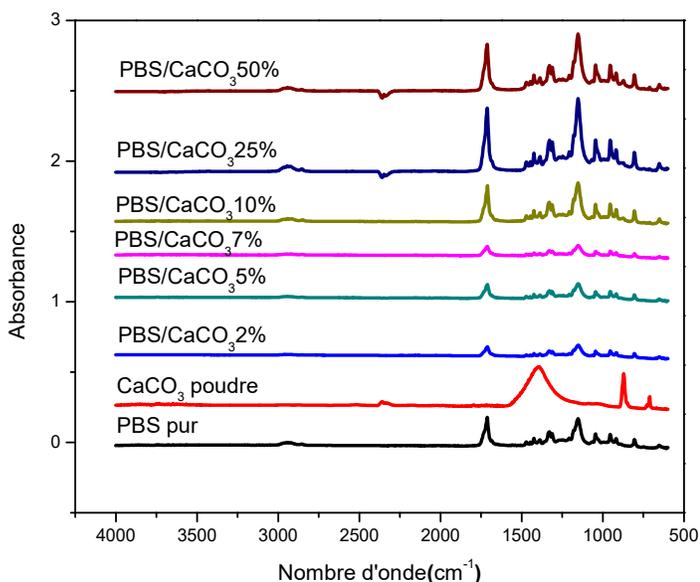


**Figure III.3.a :** Spectre infrarouge du CaCO<sub>3</sub> non traité.

***Identification des spectres des composites PBS/CaCO<sub>3</sub> :***

Les spectres infrarouges en Réflection Totale Atténuée (IR-ATR) du PBS et des composites à base de la CaCO<sub>3</sub> sont présentés dans la figure III.3.b. Ces spectres ont été réalisés directement à partir de l'échantillon solide dans la zone des longueurs d'ondes 500-4000 cm<sup>-1</sup>.

La comparaison entre les spectres du PBS pur et les spectres des composites PBS/CaCO<sub>3</sub> montre l'apparition d'une nouvelle bande à 711 cm<sup>-1</sup> et 871 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations d'élongations C-O du groupement carbonate due à l'ajout de 25% et 50% de la charge CaCO<sub>3</sub>.



**Figure III.3.b:** Spectres infrarouge des composite (PBS/CaCO<sub>3</sub>) pour différents pourcentages en CaCO<sub>3</sub>.

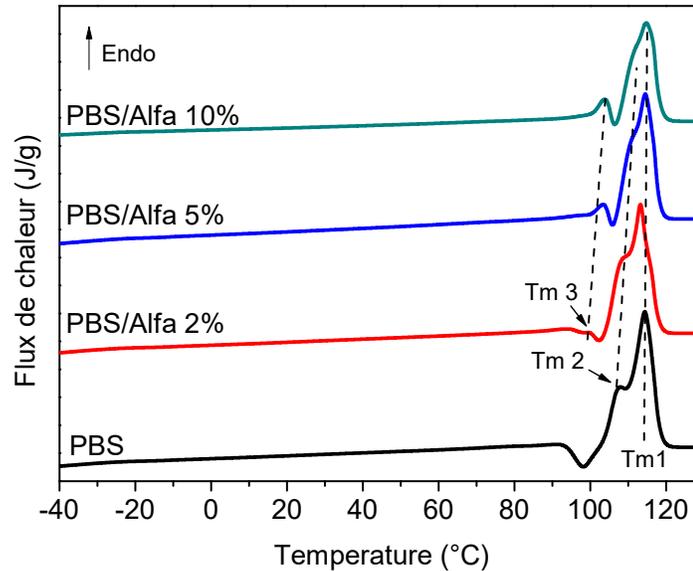
**III.2. Caractérisation par Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) :**

Pour analyser l'effet de charges sur les propriétés thermiques et physiques du PBS, nous avons effectué des rampes de température à 10°C/min.

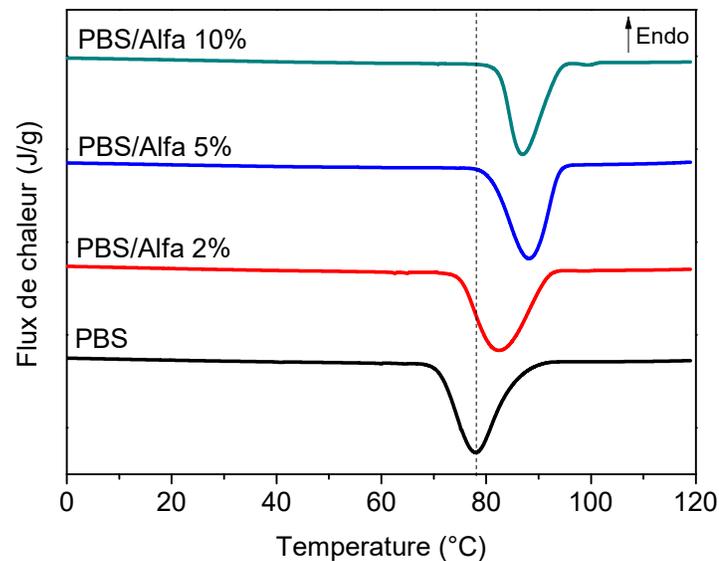
Les essais ont été réalisés entre -80 et 130°C à une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C/min. la première montée en température est réalisée pour effacer l'histoire thermique, cependant la deuxième montée et la descente ont été considérées pour évaluer l'impact de la charge sur les propriétés thermiques.

### III.2.1 Comportement thermique du composite PBS/Alfa :

L'évolution du flux de chaleur du PBS et ses composites à base de la fibre d'Alfa dans le domaine de température étudié entre -80 et 130°C est représentée sur la figure III.4.a et III.4.b.



**Figure III.4.a :** Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/Alfa au cours de la seconde montée en température.



**Figure III.4.b :** Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/Alfa au cours de la descente en température.

Les propriétés thermiques et physiques comprenant la cristallisation ( $T_c$ ), la température du pic de fusion ( $T_f$ ), l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_m$ ) et l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) du PBS et ses composites à base de la fibre d'Alfa sont résumées dans le tableau III.1.

	Fraction massique réelle en charge	La descente		2ème montée	
		T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m1</sub> (°C)- T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
PBS	0	77.98	54.66	114.4- 107	57.92
PBS 2% Alfa	0.02	82.55	56.34	113.3- 109	55.05
PBS 5% Alfa	0.05	88.74	50.53	114.7- 111.4	45.49
PBS 10% Alfa	0.1	87.74	40.82	114.9- 111	37.08

**Tableau III.1** : Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges PBS/Alfa

Les taux de cristallinité sont calculés à partir des enthalpies de fusion, en prenant en compte le taux de charge réel présent dans les matériaux, à l'aide de la formule suivante :

$$X_c = \frac{1}{1-W} \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \right)$$

Avec :  $\omega$  la fraction massique réelle en charge dans le matériau,  $\Delta H_{f0} = 110.3\text{J/g}$  et  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion en J par g,  $T_c$  est la température de cristallisation et  $\Delta H_c$  est l'enthalpie de cristallisation.

Les thermogrammes obtenus en DSC pour le PBS au cours de la seconde montée en température mettent en évidence la présence de deux pics endothermiques ( $T_{m1}$  et  $T_{m2}$ ) et un pic exothermique.

Généralement, le comportement complexe de cette zone de fusion est interprété comme un processus de fusion-recristallisation-fusion. Des dédoublement des pics de fusion sont mentionnés pour divers polymères semi-cristallins [56, 57].

Les températures  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$  et  $T_{m3}$  représentent les pics de fusion de la plus haute à la plus basse température. Le pic de fusion  $T_{m3}$  apparait pour les composites PBS/Alfa qui augmente au fur et à mesure que la teneur en fibre augmente. Le pic de fusion  $T_{m2}$  varie de

façon similaire que  $T_{m3}$  tandis que la température de fusion  $T_{m1}$  reste inchangée quelle que soit la température de cristallisation.

La présence de trois endothermes de fusion, attribué à la coexistence de deux phénomènes qui sont la présence de deux distributions différentes de lamelles ayant des stabilités thermiques différentes ( $T_{m2}$  et  $T_{m3}$ ) et un phénomène de fusion-recristallisation ayant lieu durant la chauffe du polymère ( $T_{m1}$ ). Ces résultats ont déjà été mis en évidence et confirmé par la DSC modulée par les auteurs Wang et al [58].

Cependant Les thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/Alfa au cours de la descente en température montrent que le PBS possède un exotherme dont le maximum est enregistré à  $79.17^{\circ}\text{C}$  et correspond à un processus de cristallisation froide se déroulant au cours de l'analyse.

Les résultats montrent une augmentation de la température de cristallisation ( $T_c$ ) en fonction du pourcentage de la fibre d'Alfa inclus dans la matrice.

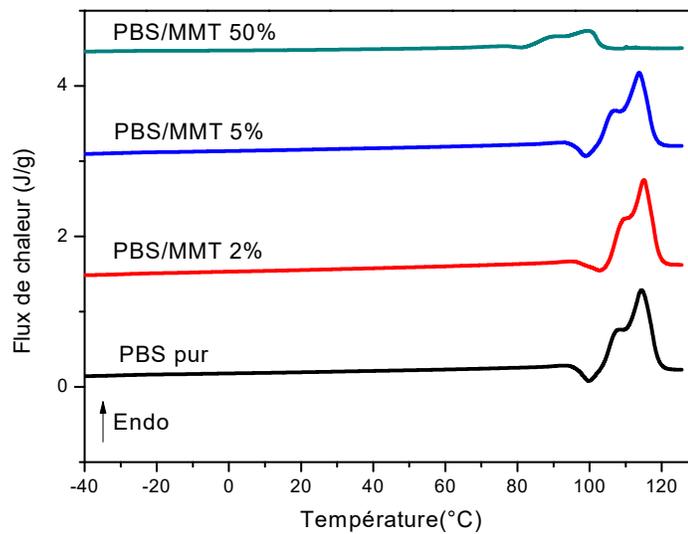
la valeur du  $T_c$  du PBS pur est d'environ  $78,10 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , passe à une température plus élevée de  $88 \pm 1^{\circ}\text{C}$  avec l'ajout de la fibre d'Alfa, ce qui indique que la présence de la fibre d'Alfa facilite la cristallisation de la matrice (PBS) et améliore sa cristallinité, ce qui suggère que la fibre d'Alfa a servi d'agent de nucléation et entraîne une augmentation de la cristallinité du PBS dans les composites, comme indiqué le plus souvent pour le PBS renforcé par des charges organiques (fibres) [59, 60].

Les fibres traitées constituent des sites de nucléation des cristallites et ont donc un fort effet nucléant. Ce résultat est en accord avec celui évoqué dans des travaux similaires dans lesquels les auteurs observent une augmentation de la température de cristallisation pour deux types de biocomposites à base de fibres de bambou non traitées (30% en poids) l'un à matrice de PLA et l'autre à matrice PBS [61].

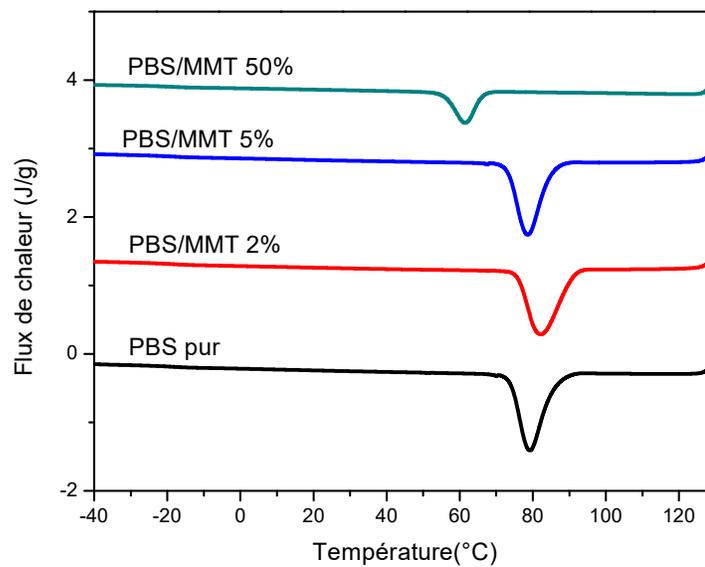
### III.2.2. Comportement thermique du composite PBS/MMT :

Nos échantillons ont été étudiés par Analyse Calorimétrique Différentielle afin de déterminer les différentes caractéristiques thermiques et physiques : à savoir la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la cristallisation ( $T_c$ ), la température du pic de fusion ( $T_f$ ), l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_m$ ) et l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) du PBS et ses composites à base de MMT, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2.

L'évolution du flux de chaleur du PBS et ses composites à base de la montmorillonite est représentée sur la figure III.5.a et III.5.b.



**Figure III.5.a :** Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/MMT au cours de la seconde montée en température.



**Figure III.5.b :** Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/MMT au cours de la descente en température.

	Fraction massique réelle en charge	2ème montée				La descente	
		T <sub>g</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (C°)	X <sub>c</sub> (%)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)
<b>PBS pur</b>	0	-29.17	54.50	114.41	49.4	51.29	79.17
<b>PBS 2% MMT</b>	0.02	-29.45	51.88	115.07	48	52.22	82.16
<b>PBS 5% MMT</b>	0.05	-30.82	49.62	113.8	47.3	47.63	78.60
<b>PBS 50% MMT</b>	0.5	-45.86	15.43	99.57	27.9	18.06	61.45

*Tableau III.2 : Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges PBS/MMT.*

Les thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/MMT ainsi que Les propriétés thermiques regroupées dans le tableau III.2 au cours de la seconde montée en température montrent que la température de fusion diminue avec l'augmentation des taux de charges qui peut être associée à une diminution de la taille des sphérolites en présence de la MMT (comme il peut être associée à une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines) [62]. On remarque aussi une augmentation de la température de cristallisation pour un taux de charge équivalent à 2% MMT, ceci est expliquée par l'effet nucléant de la MMT. Au-delà de ce pourcentage, on observe une diminution de la T<sub>C</sub> (température de cristallisation) ainsi que la T<sub>g</sub>. La forte diminution de la T<sub>g</sub> passant de -29 °C à -45 °C, peut être attribuée à l'effet du confinement des chaînes de polymères entre les feuillets de la MMT. Ce comportement est provoqué par la libération de degrés de libertés en passant de l'échelle de trois dimension (PBS en volume) à deux dimensions (PBS entre les feuillets), et cela est lié à une augmentation des mouvements des chaînes de la matrice [63, 64].

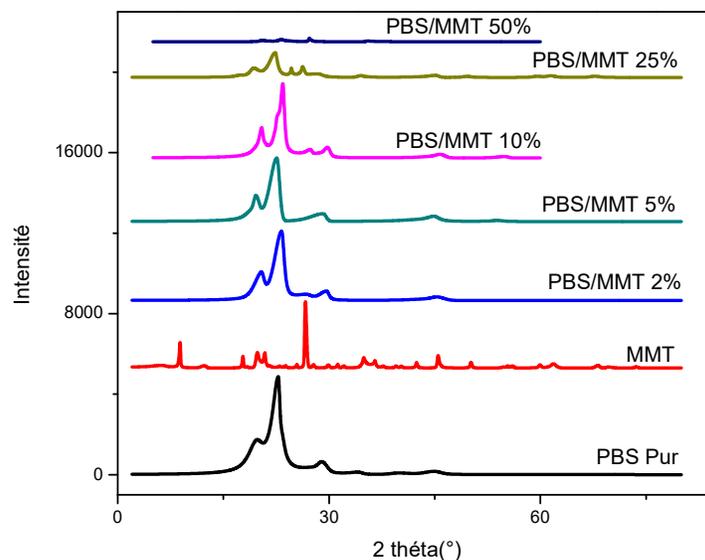
L'évolution des taux de cristallinité en fonction du taux d'argile est assez surprenante car on aurait pu s'attendre à ce que l'argile joue un rôle nucléant or il semblerait que la présence d'argile agisse plutôt comme un frein à la cristallisation, notamment pour les taux de charge les plus élevés. Une augmentation de l'exfoliation induit une diminution de  $\chi_c$  [65].

Afin de vérifier la structure exfoliée de nos composites PBS/MMT, on a utilisé La Diffraction des Rayons X (DRX). Cette méthode est utilisée afin d'identifier les différents pics caractéristiques du polymère vierges, de la MMT ainsi que la structure de leurs composites.

Le diffractogramme DRX de la PBS représenté sur la figure III.6, montre l'existence de deux pics cristallins à  $2\theta$  égale à  $19.83^\circ$ ,  $46^\circ$  et  $22.79^\circ$ , ce qui confirme le caractère semi-cristallin de ce polymère.

La MMT est caractérisée par un pic de diffraction aux alentours de  $2\theta = 8,85^\circ$  correspondant à une distance interfoliaire de 1, 83 nm.

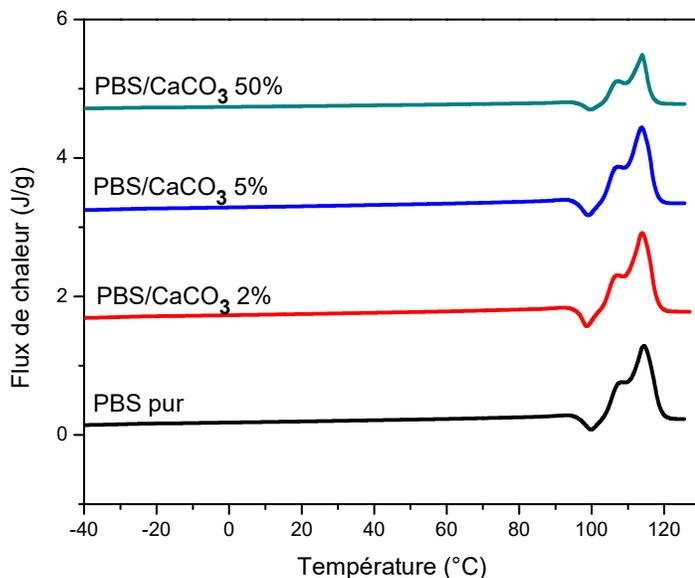
Sur la figure III.6 qui représente les diffractogrammes DRX du PBS, la MMT et les différents composites (PBS/MMT) nous remarquons que le pic caractéristique de la MMT disparaît dans les mélanges PBS/MMT pour différents teneurs de l'argile. Généralement, ces résultats peuvent être attribués à une exfoliation des composites réalisées.



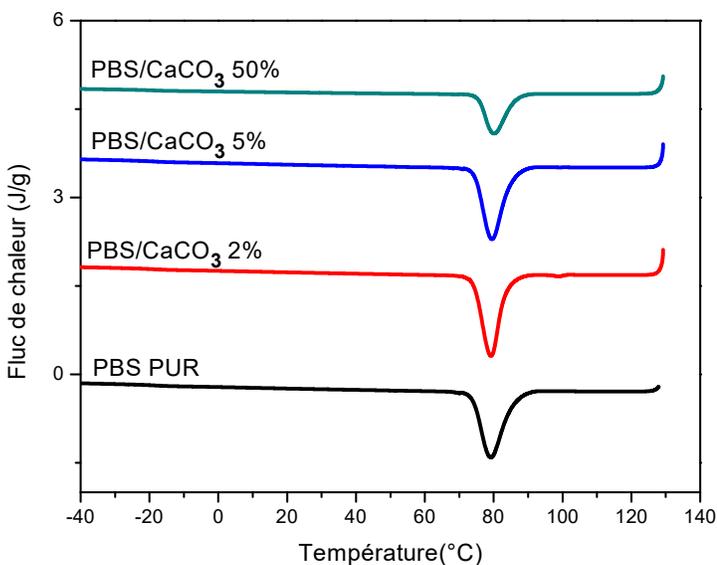
**Figure III.6:** Diffractogrammes DRX du PBS, de la MMT ainsi que leurs mélanges.

### III.2.3. Comportement thermique du composite PBS/CaCO<sub>3</sub> :

L'évolution du flux de chaleur du PBS et ses composites PBS/CaCO<sub>3</sub> avec différents teneurs en CaCO<sub>3</sub> est représentée sur la figure III.7.a et III.7.b.



**Figure III.7.a** : Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/CaCO<sub>3</sub> au cours de la seconde montée en température.



**Figure III.7.b** : Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/CaCO<sub>3</sub> au cours de la descente en température.

Les propriétés thermiques comprenant la cristallisation ( $T_c$ ), la température du pic de fusion ( $T_f$ ), l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_m$ ) et l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) du PBS et ses composites à base de CaCO<sub>3</sub> sont résumées dans le tableau III.3.

Les thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/CaCO<sub>3</sub> ainsi que Les propriétés thermiques regroupées dans le tableau III.3 au cours de la seconde montée en température, montrent des différences notables. En effet, les taux de cristallinité calculés pour

les composites sont plus importants que celui d'un PBS non chargé, passant de 49.41 à 53.39% pour une teneur de 2% de charge et de 49 à 51 % pour une teneur de 5% et 50% de charge.

Les températures de cristallisations ont aussi augmenté avec l'augmentation du taux de charges, confirmant l'effet nucléant du  $\text{CaCO}_3$ .

	Fraction massique réelle en charge	2 <sup>ème</sup> montée				La descente	
		$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_f(\text{J/g})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$X_c$ (%)	$\Delta H_c(\text{J/g})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$
<b>PBS pur</b>	0	-29.17	54.50	114.41	49.41	51.29	79.17
<b>PBS 2% <math>\text{CaCO}_3</math></b>	0.02	-30.52	57.72	113.9	53.39	52.59	79.23
<b>PBS 5% <math>\text{CaCO}_3</math></b>	0.05	-27.92	53.66	113.7	51.20	51.19	79.51
<b>PBS 50% <math>\text{CaCO}_3</math></b>	0.5	-28.88	28.50	113.91	51.67	28.03	80.04

*Tableau III.3 : Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges PBS/ $\text{CaCO}_3$ .*

### III. 3. Rhéologie de l'état fondue :

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.

Pour caractériser les changements dans la microstructure, la rhéologie à l'état fondu en régime viscoélastique linéaire est examinée, elle nous informe sur l'état de dispersion des feuillets de la MMT et sur les interactions charges-polymère.

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

Nous avons réalisé différents essais par le Rhéomètre « Discovery Hybrid DHR2 » Pour caractériser le comportement rhéologique de nos échantillons. La variation de la viscosité complexe  $|\eta^*|$ , les modules d'élasticité ( $G'$ ) et de viscosité ( $G''$ ) du PBS et de ces composites

(PBS/ALFA, PBS/MMT et PBS/CaCO<sub>3</sub>) avec différents teneurs en charge 2%, 5%, 7%, 10%,25% et 50% en fonction de la fréquence sont traités.

### III.3.1. Comportement rhéologique du PBS et ses composites à base de MMT (PBS/MMT) :

La variation de la viscosité complexe  $|\eta^*|$ , Les modules d'élasticité ( $G'$ ) et de pertes ( $G''$ ) du PBS et de ces composites à base de MMT sont représentés respectivement sur les figures III.8.a.b et c

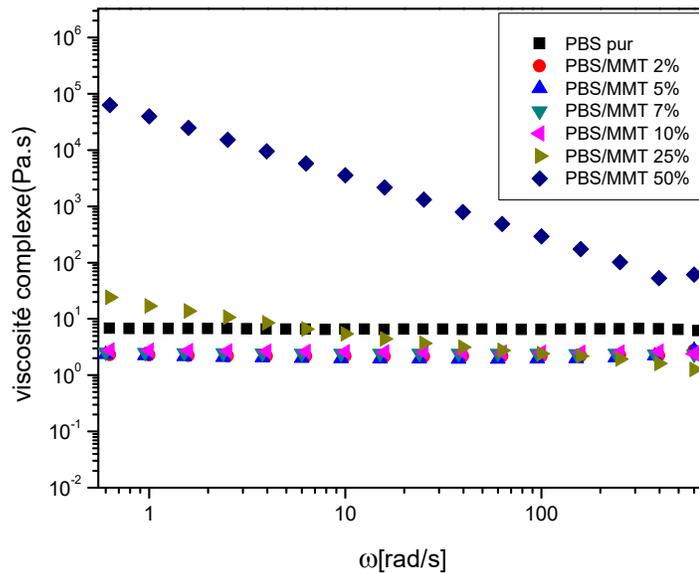


Figure III.8.a. Viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire.

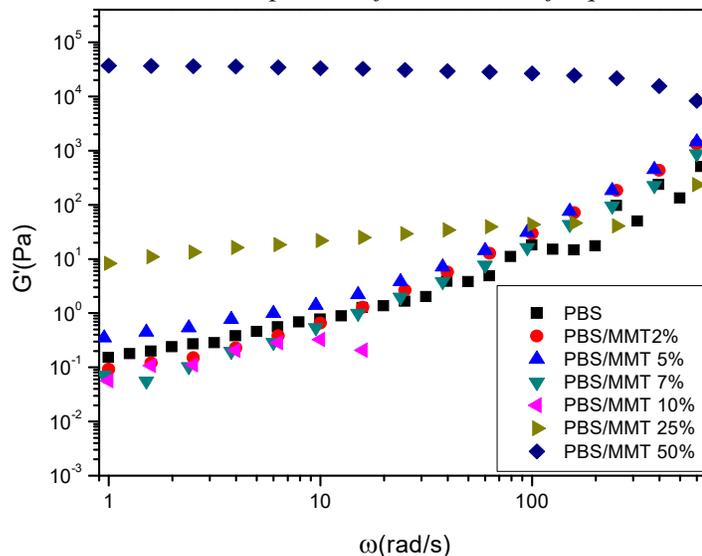
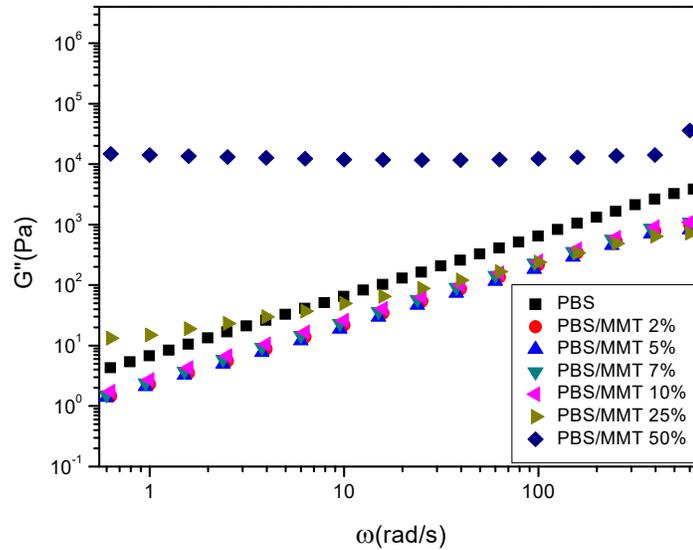


Figure III.8.b. Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire.



**Figure III.8.c.** module de perte en fonction de la fréquence angulaire

La figure III.8.a, représente la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les différents composites PBS/MMT avec un taux de charge allant de 0% à 50%.

La viscosité complexe de la matrice PBS montre un comportement newtonien indépendant de la fréquence où la relaxation des chaînes est complète. Cependant on ce qui concerne les composites du PBS, l'incorporation d'un taux de renforcement en MMT inférieure à 10% conduit à une légère diminution de la viscosité des composites montrant un comportement newtonien similaire sur toute la gamme de fréquence.

Au-delà d'une teneur de 10% de la MMT la viscosité complexe augmente avec l'augmentation du taux de charges, plus particulièrement dans le domaine des basses fréquences. On remarque un changement de comportement à partir de 25% de charge où le palier newtonien est absent sur toute la gamme de fréquence assignée à la présence de plus fortes interactions au sein de ces mélanges [66,67]

L'évolution des modules élastiques et visqueux du module complexe ( $G'$  et  $G''$ ) nous permet de remarquer que la présence d'un taux de renforcement inférieur à 10% n'améliore pas les propriétés mécaniques.

L'augmentation du module élastique pour les composites préparés avec 25% et 50% en masse d'argiles est accompagnée par un changement de comportement rhéologique à partir de

25%, notamment dans le cas du 50% où les modules élastiques ne dépendent pas de la fréquence angulaire aux basses fréquences. En effet, aux basses fréquences, la dépendance du module de stockage ( $G'$ ) de la fréquence est absente et l'apparition d'un plateau est observée. Un tel résultat est généralement assigné à la formation d'une structure tridimensionnelle (exfoliation) dans les composites obtenus avec des argiles [68].

On note que les décalages observés à hautes fréquences entre le PBS et ces biocomposites sont attribués à la différence entre les masses moléculaires [69, 70].

### III.3.2. Comportement rhéologique du PBS et ses composites à base d'Alfa :

La variation de la viscosité complexe  $|\eta^*|$ , Les modules d'élasticité ( $G'$ ) et de pertes ( $G''$ ) du PBS et de ces composites à base d'Alfa sont représentés respectivement sur les figures III.9 (a, b et c).

L'analyse rhéologique des structures des composites du PBS et ses composites à base de la fibre d'Alfa obtenus, montre que Le comportement rhéologique des composites PBS/Alfa est celui d'un polymère thermoplastique rhéofluidifiant.

On peut remarquer que la viscosité complexe du PBS Pur est bien plus faible que celle des trois autres composites.

Les fibres dispersées dans le polymère fondu restent solides ceci augmente le flux d'écoulement et par conséquent la viscosité, de ce fait, l'incorporation de fibres augmente les propriétés dynamiques des composites.

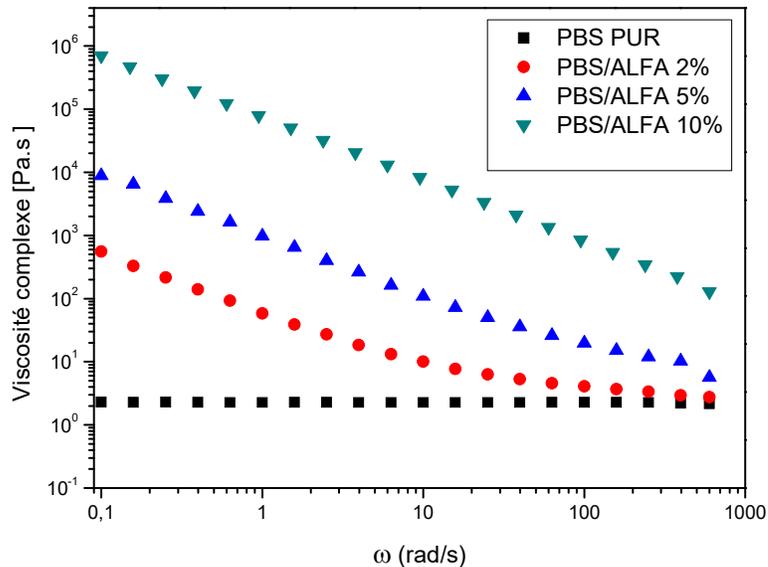
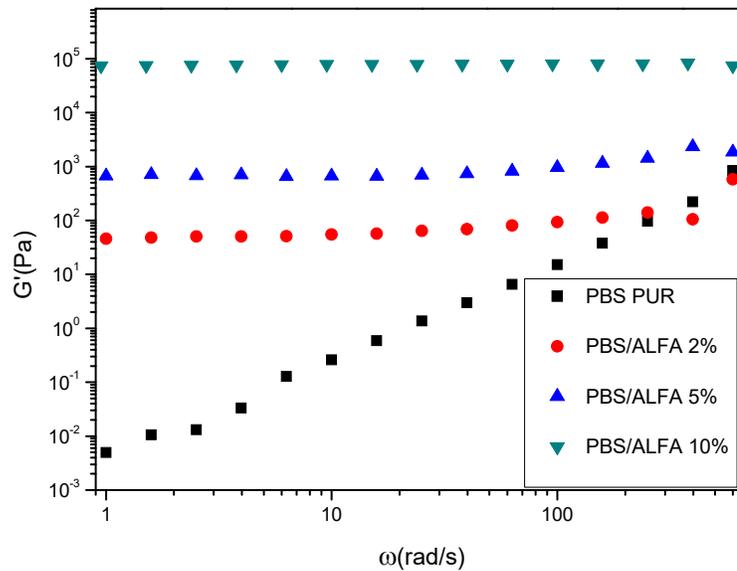
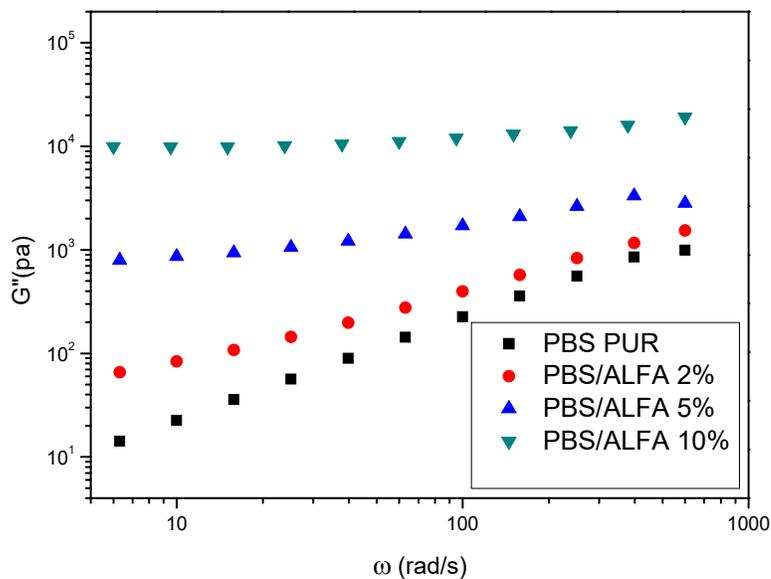


Figure III.9.a. Module de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire.



**Figure III.9.b.** Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire.



**Figure III.9.c.** Module de perte en fonction de la fréquence angulaire.

De façon prévisible et comme pour toutes les suspensions, l'ajout des fibres d'Alfa favorise l'augmentation de la viscosité, indépendamment de leur morphologie et de leur flexibilité. Plus la teneur en fibres est élevée, plus la viscosité des composites est importante, avec une hausse plus prononcée à basse fréquence.

L'ajout de fibres rigides mène à une modification du déplacement de la chaîne du polymère et à la modification de la dynamique moléculaire et par conséquent une

augmentation des modules de stockage  $G'$  et de pertes  $G''$ , ce qui reflète la bonne adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice polymère.

La variation de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence montre un plateau pour les faibles fréquences, ceci a été expliqué par la structure interconnectée des fibres qui se créent. Quand on augmente le pourcentage de la fibre dans la matrice ceci mène à la percolation [71]. Le réseau de percolation dans un fluide dynamique est généralement défini comme une structure hydrodynamique, qui est une structure transitoire causée par des interactions particule-particule dans le processus oscillatoire [72].

Pour des fréquences élevées, le matériau composite 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 [73].

### III.3.3. Comportement rhéologique du PBS et ses composites à base de $\text{CaCO}_3$ non traitée :

La variation de la viscosité complexe  $|\eta^*|$ , Les modules d'élasticité ( $G'$ ) et de pertes ( $G''$ ) du PBS et de ces composites à base de  $\text{CaCO}_3$  sont représentés respectivement sur les figures III.10 (a et b et c).

La figure III.10.a. représente la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les différents composites PBS/ $\text{CaCO}_3$  avec un taux de charge allant de 0% à 50%.

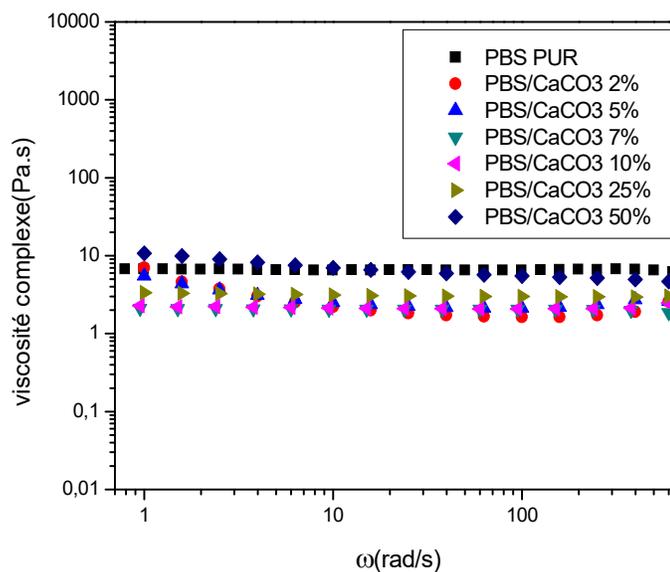
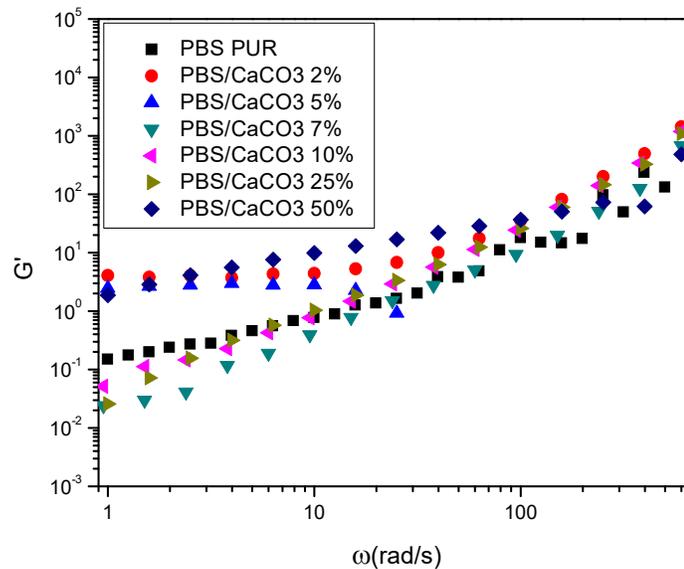
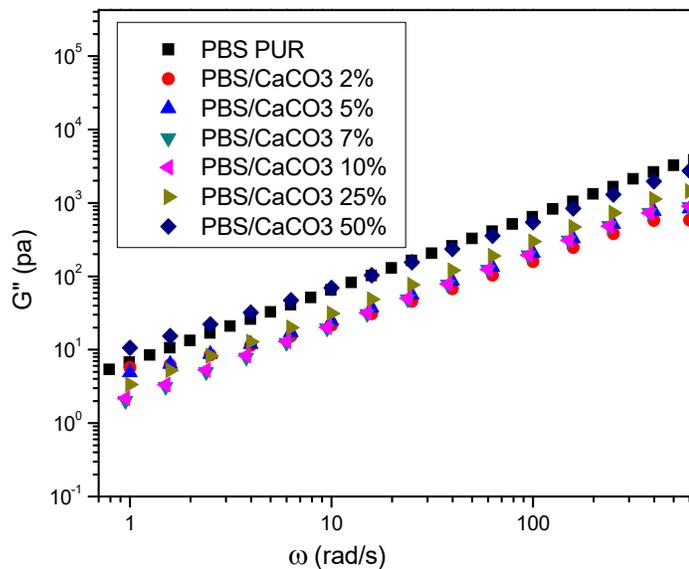


Figure III.10.a. Module de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire.



**Figure III.10.b.** Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire.



**Figure III.10.c.** Module de perte en fonction de la fréquence angulaire.

La figure III.10.a, représente la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les différents composites PBS/CaCO<sub>3</sub> avec un taux de charge allant de 0% à 50%.

On constate que, quel que soit le taux de charges ajouté, la viscosité complexe du PBS n'a pas été améliorée et les composites PBS /CaCO<sub>3</sub> montrent un comportement newtonien indépendant de la fréquence et similaire à celui du PBS pur.

Les modules,  $G'$  et  $G''$  du PBS pur et ces composites PBS /CaCO<sub>3</sub> représentés sur la figure III.10.b et c montrent que l'ajout de 2%, 5% et 50% en masse de CaCO<sub>3</sub> n'améliore pas la rigidité de nos matériaux.

### III.4. Étude récapitulative des propriétés rhéologiques des différents composites :

La viscosité des suspensions newtoniennes et non-newtoniennes est affectée par les caractéristiques de la phase solide telles que la forme, la concentration, les dimensions de la charge, leur distribution granulométrique et la nature de la surface, etc. L'influence de quelque facteur est examinée ci-dessous.

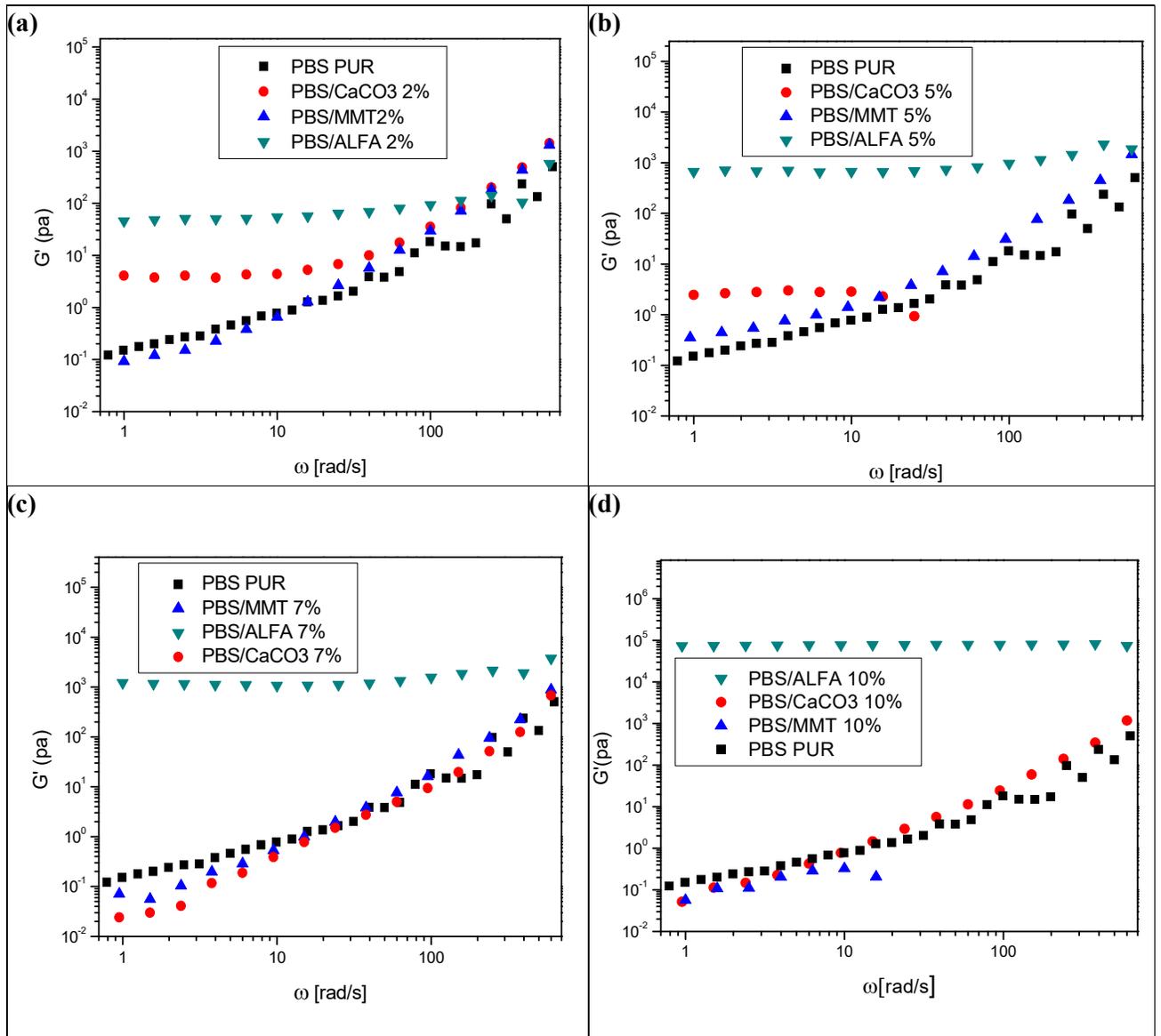
#### III.4.1. Effet du type de la charge :

L'effet du type des charges sur les propriétés rhéologiques du PBS fondu a été mis en évidence par une étude expérimentale par le rhéomètre (RDH 2).

Nos échantillons (systèmes chargés) ont été préparés par l'ajout de la charge dans une matrice polymère (PBS) avec trois types de charges différentes par voie fondue (charge plaquettaires, particulière et fibreuse) : MMT, CaCO<sub>3</sub> et la fibre cellulosique (fibre d'Alfa).

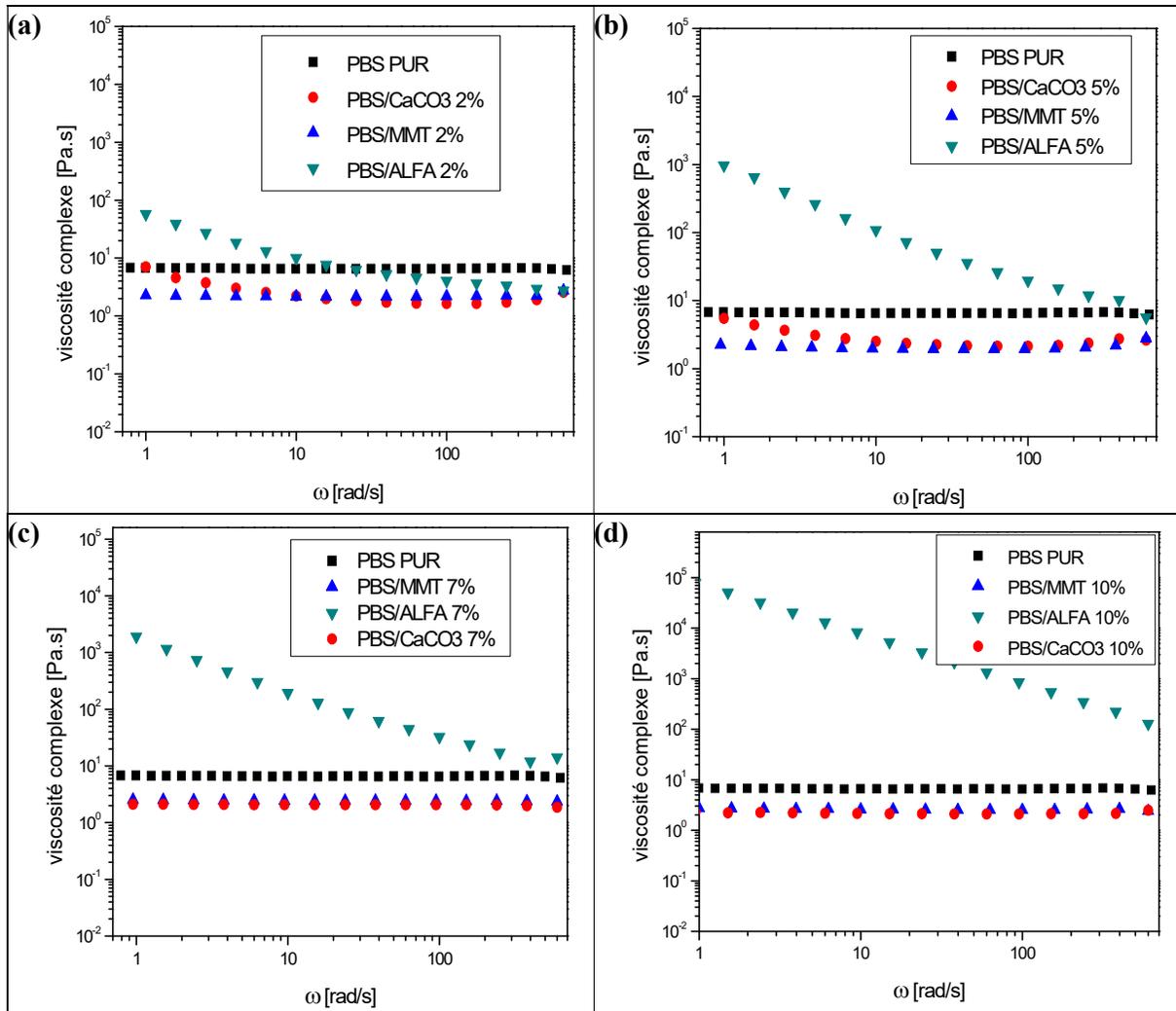
L'effet de la charge sur les propriétés élastiques est montré sur la figure III.11. La variation du module d'élasticité  $G'$  en fonction de la fréquence pour les différents types de charges permet de conclure que, les charges fibreuses (cellulosique) ont tendance à augmenter la valeur de  $G'$  dans les basses fréquences, tandis que les charges particulières (carbonate de calcium) et plaquettaires (MMT) la laissent presque inchangée, sauf pour le PBS/CaCO<sub>3</sub> qui contient 2% et 5% de CaCO<sub>3</sub> on observe une légère évolution du module d'élasticité  $G'$ , ceci est expliquée par l'augmentation de taux de cristallinité  $X_c$  dans ces derniers comme le montre les résultats obtenus par DSC.

La forte augmentation du module complexe ( $G'$  et  $G''$ ) dans les systèmes polymères chargés de fibres est probablement due à un effet hydrodynamique (percolation) de la charge (la fibre cellulosique), associé à une orientation dans la direction de l'écoulement. À savoir que l'augmentation de  $G'$  est liée au module de la fibre ainsi que le rapport de forme longueur/épaisseur.



**Figure III.11** : L'effet du type de la charge sur les propriétés élastiques des différents composites pour : (a) PBS et ses composites 2% ; (b) PBS et ses composites 5% ; (c) PBS et ses composites 7% ; (d) PBS et ses composites 10%.

La variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les différents composites montre, que l'augmentation de la viscosité est plus élevée pour les charges fibreuses et plus faible pour les charges particulaires et plaquettaires.



**Figure III.12 :** L'effet du type de la charge sur la viscosité des différents composites pour : (a) PBS et ses composites 2% ;(b) PBS et ses composites 5% ;(c) PBS et ses composites 7% ;(d) PBS et ses composites 10%.

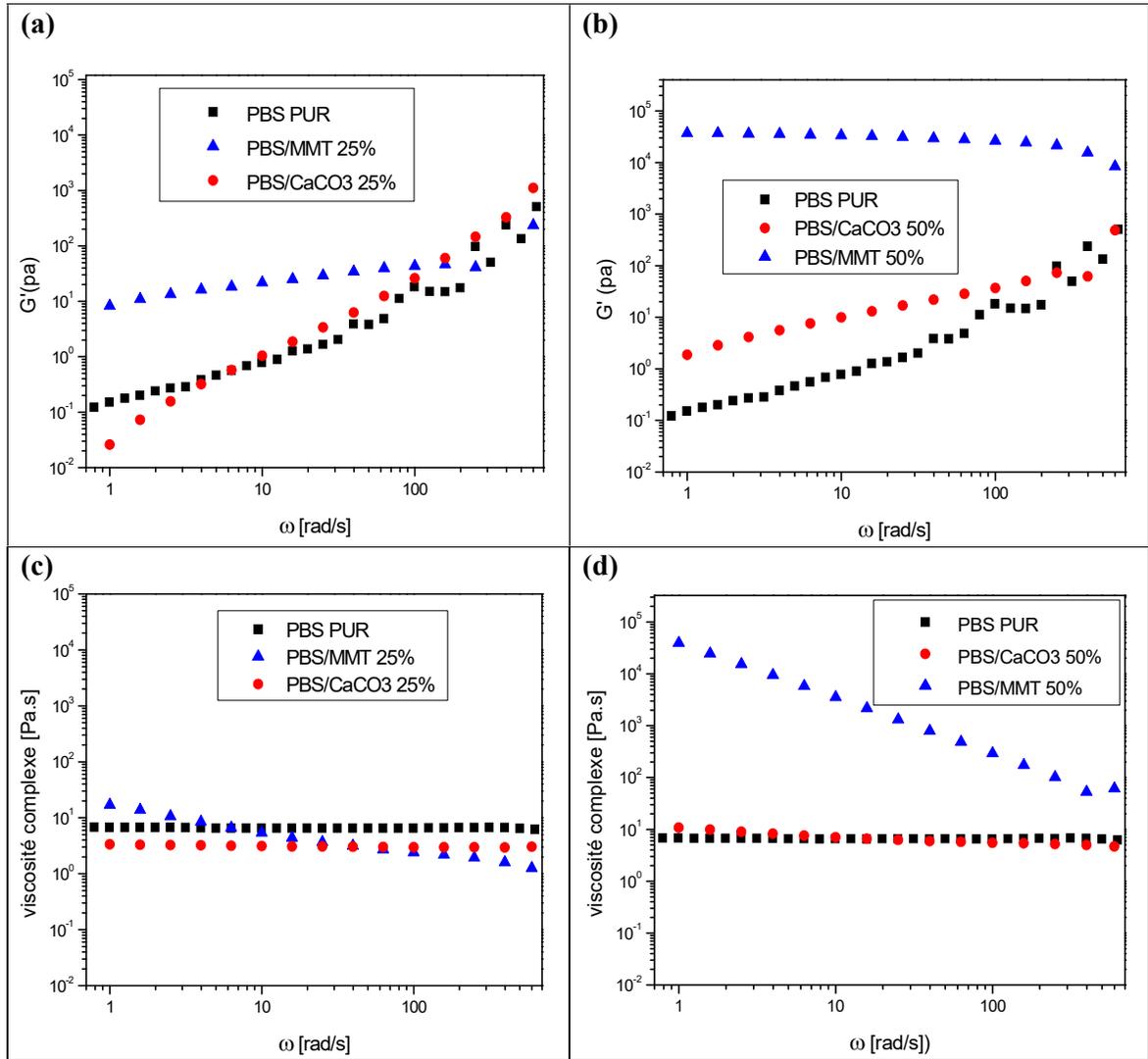
A propos du composites PBS/CaCO<sub>3</sub> 2% et 5%, la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence montre un comportement rhéologique pseudo-solide (non-newtonien) différent à ceux de la matrice (PBS Pur) ainsi que le PBS/MMT qui ont un comportement newtonien.

#### III.4.2. Effet de la concentration de la charge :

L'incorporation à l'état fondu de 2%, 5% ,7% et 10% de la fibre d'Alfa au sein de la matrice PBS induit une certaine modification sur le comportement de  $G'$  ainsi que ses valeurs. En effet, l'augmentation du module  $G'$  est très importante avec l'ajout de la fibre d'Alfa, comme le montre la figure III.11.

Cependant, les composite PBS/MMT, révèlent une augmentation importante du  $G'$  qu'à partir de 25% en masse de la MMT comme le montre la figure III.13.

Compte tenu de ces résultats, la MMT a un effet comme la fibre d'Alfa mais avec un taux de charge considérable.



**Figure III.13 :** L'effet de la concentration de la charge sur les propriétés rhéologiques des différents composites pour : (a) PBS et ses composites 25% ;(b) PBS et ses composites 50% ; (c) PBS et ses composites 25% ;(d) PBS et ses composites 50%.

**III.4.3. Effet de la taille de la charge :**

Les valeurs de  $G'$  sont réduites par la présence de particules plus petites (PBS/CaCO<sub>3</sub> et PBS/MMT 7% et 10%) comme le montre la figure.III.11, à savoir le carbonate de calcium est de petites tailles comparées aux autres charges.

Pour les particules de CaCO<sub>3</sub> on remarque que jusqu'à 50% de charges, le module  $G'$  ne s'améliore pas trop et ceci est dû au fait que ces particules ont des tailles moins importantes par rapport à la fibre d'Alfa et la MMT, et ont de faibles interactions avec la matrice polymère.

La figure III.12 montre que la présence de seulement quelques pourcentages de fibres cellulosique doublait ou triplait la viscosité de la suspension, ceci est dû généralement à la taille importante de la fibre.



# CONCLUSION GENERALE



L'objectif de ce travail était de ramener des éléments de réponses de la physique fondamentale sur les interactions (cohésions) existantes entre le polymère et le renfort (charges) selon : la structure, la taille et la surface spécifique de la charge.

Dans ce contexte, des composites à base d'une matrice biodégradable (PBS) renforcés avec différents types de charges à savoir : la fibre d'Alfa (fibre cellulosique), la montmorillonite et les carbonate de calcium ont été mis en œuvre à l'état fondu et caractérisés par différentes techniques.

Toute variation au niveau du type et la taille de la charge ainsi que son taux affectent les propriétés du matériau composite. Les propriétés rhéologiques des composites ont été étudiées par un Rhéomètre Discovery Hybrid (HR-2), les propriétés thermiques (physiques) par analyse calorimétrie différentielle, ainsi qu'une analyse spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier a été réalisée afin d'identifier les groupements contenus dans les différentes molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes des différentes formulations.

En premier temps l'élaboration des différents composite (PBS/fibre d'Alfa, PBS/MMT et PBS/CaCO<sub>3</sub>) ont été réalisées pour différents teneurs en charge, allant de 2% à 50% de charge en masse, ensuite une étude par les différentes techniques de caractérisation e été menée :

L'étude du comportement thermique du PBS en présence des différents types de charges pour différents pourcentages sa permis de mettre en évidence que :

- La fibre d'alfa est un agent de nucléation traduit par une augmentation des enthalpies et les températures de cristallisation accompagnée par une diminution des enthalpies de fusion.
- Pour les composites renforcés par la MMT, une diminution de la température de fusion avec l'augmentation des taux de charges peut être associée à une diminution de la taille des sphérolites en présence de la MMT. Cependant l'augmentation de la T<sub>c</sub> pour un taux de charge équivalent à 2% a été expliquée par une action nucléante de la MMT. Au-delà de ce pourcentage il apparaît une diminution de la T<sub>c</sub> ainsi que la transition vitreuse (T<sub>g</sub>) passant de -29 °C à -45 °C, la forte diminution de la T<sub>g</sub> peut être attribuée à l'effet du

confinement des chaînes de polymères entre les feuillets de la MMT. Ce comportement est provoqué par la libération de degrés de liberté en passant de l'échelle de trois dimension (PBS en volume) à deux dimensions (PBS entre les feuillets), et traduit par une augmentation des mouvements des chaînes de la matrice.

- Pour les composites renforcés par les carbonates de calcium, aucun changement significatif n'a été détecté avec l'ajout la charge ( $\text{CaCO}_3$ )

L'étude du comportement rhéologique du PBS en présence des différents types de charges pour différents pourcentages a permis de mettre en évidence que :

- Les charges fibreuses (cellulosique) ont tendance à augmenter la valeur de  $G'$  dans les basses fréquences, tandis que les charges particulières (carbonate de calcium) et plaquettaires (MMT) la laissent presque inchangée.
- La variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les différents composites montre, que L'augmentation de la viscosité est plus élevée pour les charges fibreuses et plus faible pour les charges particulières et plaquettaires.
- L'augmentation du module  $G'$  est très importante avec l'ajout de la fibre d'Alfa.
- Les composite PBS/MMT, révèlent une augmentation importante du  $G'$  qu'à partir de 25% en masse de la MMT
- Pour les composite PBS/ $\text{CaCO}_3$ , l'ajout des particules de  $\text{CaCO}_3$  jusqu'à 50% de charges, n'améliore pas trop le module  $G'$ , et ceci est dû au fait que ces particules ont des tailles moins importantes par rapport à la fibre d'Alfa et la MMT et ont de faibles interactions avec la matrice polymère.

## Références

---

- [1] Bugnicourt C., « Modification of the silica surface with aminosilanes », *J. Polym.*, 48, p949, 2007.
- [2] Sarkar A., « Silicone rubber », In: J. White. S.K. De. K. Naskar, « Rubber technologist's handbook ». United Kingdom, Smithers Rapra Technology Limited, Vol. 2, PP 381-410, 2009.
- [3] Rong M.Z., Zhang M.Q., Friedrich K. et coll., « Interfacial effects in polypropylene-silica nanocomposites », *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 92, PP 1771-1781, 2004.
- [4] Guilbert S., Feuilletoy P., Bewa H., Bellon-Maurel V., « Biodegradable polymers in agricultural applications. », *Biodegradable polymers for industrial applications*, Edition : Ray Smit, Cambridge England, 2005.
- [5] Murali M.R., Singaravelu V., Manjusri M., Sujata K.B, Amar K.M., “Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities”, *Progress in Polymer Science*, 38, 1653-1689, 2013.
- [6] Xu J., Guo B.-H., “Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly (butylene succinate) and Applications Plastics from Bacteria”, *Springer Berlin Heidelberg*, 14, 347–388, 2010.
- [7] Ihn K. J., Yoo E. S., Im S. S., “Structure and Morphology of Poly (tetramethylene Succinate) Crystals.”, *Macromolecules* 28, 2460–2464 (1995).
- [8] Wang X., Zhou J., Li L., “Multiple melting behavior of poly (butylene succinate)”, *Eur. Polym. J.*, 43(8): p. 3163-3170, 2007.
- [9] Miyata T., Masuko T., “Crystallization behaviour of poly (tetramethylene succinate).”, *Polymer.*, 39(6-7): p. 1399-1404, 1998.
- [10] Papageorgiou G.Z., Bikiaris D.N., “Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly (alkylene succinates). A comparative study.”, *Polymer*, 46(26), 12081-12092, 2005.

## Références

---

[11] Gigli M., Fabbri M., Lott N., Gamberin R., Rimini B., Munari A., « Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review. », *European Polymer Journal*, 431-460, 2016.

[12] Grdal Z., Haftka R.T., Hajela P., « Design and optimization of laminated composite materials. », Canada: Wiley-Interscience Publication, 352 p, 1999.

[13] Akchiche O., Messaoud Boureghda K., “Esparto Grass (*Stipa Tenacissima* L.), raw material of papermaking. First Part”, *Chimijarastitelnogosyrja*, 4, 25-30, 2007.

[14] 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, 1132-1138, 2007.

[15] Sbiai A., « Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier Dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres », Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France, p 236, 2011.

[16] Rogge E, Extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'Alfa (*Espartograss*) en vue d'applications textiles, Master, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace (UHA), 2010.

[17] Borchani K., « Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa », THESE DE DOCTORAT, École Nationale d'Ingénieurs de Sfax, 2016.

[18] Peters R.H., “Textile Chemistry II: Impurities in Fibres; Purification of Fibres.”, Edition: Elsevier publishing company, 374p, 1967.

[19] Bledzki A.K., Gassan J., “Composites reinforced with cellulose based fibres”, *Prog. Polym. Sci.* 24, 221-274, 1999.

[20] Tokoro R., Vu DM., Okubo K., Tanaka T., Fujii T., Fujiura T., “ How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers.”, *J Mater Sci.* 43, 775-787, 2008.

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

## Références

---

- [22] Robert M., « LE SOL : INTERFACE DANS L'ENVIRONNEMENT, RESSOURCE POUR L'ENVIRONNEMENT », Edition : PARIS : MASSON, 1996.
- [23] Eslinger E., Peaver D., "Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22.", Edition: Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- [24] Caillere S., Henini S., « Minéralogie des argiles. », Masson Ciel, 1963.
- [25] M'bodj O., Ariguib N. K., Ayadi M. T., Magnin A., « Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha. », J. Colloid Interface Sci. 273, 675-684, 2004.
- [26] Damour A., Salvétat D., "Et analyses sur un hydrosilicate trouvé à Montmorillon (Vienne). », American Chemistry Physic, 376-383, 1847.
- [27] West JR., Knight D.W., ASCE M., Shiono K., "Turbulence Measurements in the Great Ouse Estuary .", Journal of Hydraulic Engineering, 1986.
- [28] Gloaguen J-M., Lefebvre J-M., Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence, N2615, 2007.
- [29] Mathieu-Sicaud A., Mering J., Perrin-Bonnet I., « étude au microscope électronique de la Montmorillonite et de l'hectorite saturés par différents cations. », Bull. soci. fran. min. cristallog., 74 : 439-455, 1951.
- [30] Petit S., Decarreau A., Righi D., « The use of glass slide clay-deposit for IR spectroscopy. », Comptes Rendus Geoscience, 335, 737-741, 2003.
- [31] Jiang M., Wang Q., Jin X., Chen Z., « Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. », Hazardous Materials, 170, 332-339, 2009.
- [32] Viallis-Terrisse H., "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles », Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, 2000.
- [33] Averous L., "Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch.", Journal of macromolecular science, C44, 231-274, 2004.

## Références

---

- [34] Benchabane A., "Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères, Effets de l'ajout de polymères", Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, 2006.
- [35] Azeez A., Rhee K. Y., Park S. J., Hui D., "Epoxy clay nanocomposites—processing, properties and applications », *Composites Part B: Engineering*, p 308–320, 2013.
- [36] Panwar A., Choudhary V., Sharma D. K., "Review: A review: polystyrene/clay nanocomposites.", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 446–459, 2011.
- [37] AMOURA S. A., MANSER A., « Etude de la biodégradation de deux polymères biodégradables (PLA et PCL) et de leurs mélanges binaires en absence et en présence de la Cloisite 30B », mémoire de master, Université A. MIRA – BEJAIA, 2014.
- [38] Vaia R. A., Jandt K. D., Kramer E. J., Giannelis E. P., « Kinetics of polymer melt intercalation. », *Macromolecule*, p 8080-8085, 1995.
- [39] Katiyar V., Gerds N., Koch C.B., Risbo J., Hansen H.C.B., Plackett D., "Melt processing of poly(L-lactic acid) in the presence of organomodified anionic or cationic clays », *Journal of Applied Polymer Science* 122 : 112–125, 2011.
- [40] Xu J., Guo B.-H., « Poly (butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization », *Biotechnol. J.* 5 : 1149–1163, 2010.
- [41] Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorgan RE., "Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview", *Journal of Composite Materials*, 40(17):1511-1575, 2006.
- [42] Favier A., « Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles », thèse de doctorat, Ecole Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT,
- [43] Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O., "*Dynamics of Polymeric Liquids*" Wiley, New York, 1987.
- [44] 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.
- [45] Gao D., Yu J., Luo D., « Advances in biopreservation », Chap. 12, Baust J. G., Baust J. M., CRC press, New York (2006).

## Références

---

- [46] 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.
- [47] Borchani K., « Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa », thèse de doctorat, Université de Sfax, 2016.
- [48] Chartoff R. P.; Sircar A. K., "Thermal Analysis of Polymers", John Wiley Sons, Inc., 2002.
- [49] Benkhaled FZ., préparation et caractérisation de Matériaux Composite polymère et cristaux liquide, thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, **2006**.
- [50] Chabanel, « liaison chimique et spectroscopie », éditions Ellipses, 1991.
- [51] Wojtkowiak B., Chabanel M., « Spectrochimie moléculaire », Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, 1977.
- [52] Moumen A., « Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène », mémoire de magister, Université Ferhat Abbas - Sétif.1, 2014.
- [53] Jean Barraud, « Principe de radio cristallographie », Masson et Cie, Paris, 1960.
- [54] Bouadjela S., « Insertion des nanoparticules dans les systèmes PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) », thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, 2018.
- [55] Eng C.C., Ibrahim N. A., Zainuddin N., Ariffin H., Yunus W. M. Z. W., Then Y. Y., Theh C.C., "Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polylactic Acid/Polycaprolactone Blends by Hydrophilic Nanoclay .", Indian Journal of Materials Science, 1-11, 2013.
- [56] Liu T., Petermann J.; Multiple melting behavior in isothermally cold crystallized isotactic polystyrene. *Polymer*, 42: p. 6453-6461, 2001.
- [57] QiuZ., IkeharaT., and Nishi T.; Melting behaviour of poly(butylene succinate) in miscible blends with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 44(10): p. 3095-3099, 2003.
- [58] ]Xiaohong Wang, Jianjun Zhou, Lin Li, "Multiple melting behavior of poly (butylene succinate).", *European Polymer Journal* 43 3163–3170, 2007.

## Références

---

- [59] Hongyan Han, Xiaodong Wang\* and Dezhen Wu, Mechanical properties, morphology and crystallization kinetic studies of bio-based thermoplastic composites of poly(butylene succinate) with recycled carbon fiber. *J Chem Technol Biotechnol* 2013; 88: 1200–1211
- [60] Zhichao Liang, Pengju Pan, Bo Zhu, Tungalag Dong, Yoshio Inoue, Mechanical and Thermal Properties of Poly(butylene succinate)/Plant Fiber Biodegradable Composite. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, 3559–3567 (2010)
- [61] Lee S.H., Wang S. « Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent », *Composites: Part A*, vol. 37, 2006, p. 80-91
- [62] Jimenez G., Ogata N., Kawai H., Ogihara T., “Structure and thermal/Mechanical Properties of Poly(  $\epsilon$  -caprolactone)-Clay blend.”, *Journal of applied polymer science*, 64 (11): p. 2211-2220, 1997.
- [63] Jackson C. L., McKenna, G. B., «The glass transition of organic liquids confined to small pores», *J. Non-Crys. Soli*, 131 221, 1991.
- [64] Keddie J. L., Jones R. A. L., Cory R. A., «Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films», *Europhy. Lett.*, 27 59, 1994.
- [65] Homminga, D., Goderis B., Dolbnya I., Reynaers H., Groeninckx G., “Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites.”, Part I. Intercalated poly (ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 46 (25): p. 11359-11365, 2005.
- [66] Janigova I., Lednicky F., Moskova D. J., Chodak I., “Nanocomposites with biodegradable poly ( $\epsilon$ -caprolactone) matrix.”, *Macromol. Symp.* 301, 1-8, 2011.
- [67] Yingwei D., Iannace S., Di Maio E., Nicolais L., « Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay.”, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 41, 670-678, 2003.
- [68] Bouakaz B.S., Pillin I., Habi A., Grohens Y., « Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites.”, *Appl. Clay. Sci.* 116-117, 69-77, 2015.

## Références

---

[<sup>69</sup>] Zhou Q., Verney V., Commereuc S., Chin I.-J., Leroux F., “Strong interfacial attrition developed by oleate/layered double hydroxide nanoplatelets dispersed into poly (butylene succinate).”, *Journal of Colloid and Interface Science* 349: 127-133, 2010.

[<sup>70</sup>] Illaïk A., Taviot-Guého C., Lavis J., Commereuc S., Verney V., Leroux F., *Chemistry of Materials* 20 : 4854-4860, 2008.

[<sup>71</sup>] Potschke P., Fornes T.D., Paul D.R., “Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composite.”, *J. Polymer* 43,3247-3255, 2002.

[<sup>72</sup>] Wu D. F., Wu L., Zhang M., “Rheology of multi-walled carbon nanotube/poly(butylene terephthalate) composites.”, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 45, 2239, 2007.

[<sup>73</sup>] Essabir H., Nekhlaoui S., Malha M., Bensalah MO., Arrakhiz FZ., Qaiss A., Bouhfi d R .,” *Biocomposites based on polypropylene reinforced with almond shells particles: mechanical and thermal propertie.*”, *s. Mater Des* 51:225–230, 2013.

## Résumé :

Le poly (butylène succinate) (PBS) est un polyester connu depuis longtemps mais qui regagne de l'intérêt grâce à son potentiel biosourcé et biodégradable ainsi que ses propriétés mécaniques proches de celles des polyoléfines. Néanmoins, sa rigidité est encore trop faible et sa sensibilité importante à l'hydrolyse limite son utilisation dans le temps, même dans des conditions standards de température et d'humidité. Des améliorations de la stabilité du PBS sont possibles et plusieurs solutions ont été envisagées. L'intérêt sera porté sur la modification de la rigidité du PBS par l'ajout des fibres naturelles afin d'améliorer les propriétés mécanique et physique. L'addition de charges dans le matériau peut également s'avérer efficace pour neutraliser les fins de chaînes acides catalysant la dégradation, en utilisant du carbonate de calcium, ou pour limiter la perméabilité du matériau, par incorporation de montmorillonite (MMT).

## Abstract

Poly (butylene succinate) (PBS) is a polyester known for a long time but which regains interest thanks to its biosourced and biodegradable potential as well as its mechanical properties close to those of polyolefins. However, its rigidity is still too low and its high sensitivity to hydrolysis limits its use over time, even under standard conditions of temperature and humidity. Improvements in the stability of PBS are possible and several solutions have been considered. Interest will be focused on modifying the rigidity of PBS by adding natural fibers to improve the mechanical and physical properties. The addition of fillers in the material may also be effective in neutralizing the ends of acid chains catalyzing degradation, using calcium carbonate, or in limiting the permeability of the material, by incorporation of montmorillonite (MMT).

## ملخص

بولي بوتيلين سكسينات هو بوليستر معروف لفترة طويلة ولكنه يستعيد الاهتمام بفضل إمكاناته القابلة للتحلل الحيوي وكذلك خواصه الميكانيكية بالقرب من خواص البولي أوليفينات. ومع ذلك، فإن صلابته لا تزال منخفضة للغاية وحساسيته العالية للتحلل المائي تحد من استخدامه بمرور الوقت، حتى في ظل ظروف درجة الحرارة والرطوبة القياسية. تحسينات في استقرار برنامج تلفزيوني ممكنة وتم النظر في العديد من الحلول. سيتم التركيز على تعديل عن طريق إضافة الألياف الطبيعية لتحسين الخواص الميكانيكية والفيزيائية. قد تكون إضافة الحشوات PBS صلبة في المادة فعالة أيضًا في تحييد أطراف سلاسل الأحماض التي تحفز التدهور، وذلك باستخدام كربونات الكالسيوم، أو في الحد من نفاذية المادة، عن طريق دمج المونتومورونيوت