



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



## UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID - TLEMCEM

# Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**Master en Physique**

**Spécialité : Physique des polymères**

Par : BELOUFA Abdelmonaim

Sur le thème

**Amélioration des propriétés thermomécaniques des biopolymères à base de poly(acide lactique) PLA et de poly(butylène succinate) PBS**

Soutenu publiquement le 9 Juillet 2019 à Tlemcen devant le jury composé de

Mr MECHERNENE Lahcene	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme ZAIR Latifa	MCB	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BERRAYAH Abdelkader	Professeur	Université d' Tlemcen	Encadreur

# REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Recherche sur les Macromolécules( LRM), au département de physique, faculté des sciences, Université ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

Nous remercions tout d'abord ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour mener à bien ce travail.

En premier lieu, je tiens à remercier très vivement mon encadreur Monsieur BERRAYAH ABDELKADER, pour son soutien, sa disponibilité et son implication tout au long de ce travail.

En particulier, je lui sais gré de la confiance qu'il m'a toujours témoignée, de ses qualités humaines et de sa bonne humeur communicative.

J remercie vivement le Professeur MECHERNENE Lahcene de nous avoir honorés en acceptant de présider le jury et d'avoir pris le temps de lire ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Mme ZAIR Latifa Maître de Conférences pour l'honneur qu'elle m'a fait pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à Melle ZENNAKI Assia pour le soutien qu'elle m'a témoigné tout au long de cette étude.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à l'ingénieur du laboratoire « Macromolécule », Monsieur BENABDELLAH Sid Ahmed, pour son aide et ses orientations.

Je tiens à remercier tous les enseignants, qui ont assuré notre formation durant notre cycle universitaire.

Finalement, il m'est particulièrement agréable d'exprimer ici ma reconnaissance envers mes familles respectives dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

# Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>I. LES POLYMERES BIODEGRADABLES.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Production des polymères biodégradables.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2. Classification des polymères biodégradables.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.1 Bioplastiques issus de ressources fossiles.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.2 Bioplastiques provenant de ressources renouvelables.....</b>	<b>6</b>
<b>II. POLYACIDE LACTIQUE(PLA).....</b>	<b>7</b>
<b>II. 1 Propriétés thermomécaniques du PLA.....</b>	<b>8</b>
<b>II. 1.1 Propriétés mécaniques.....</b>	<b>9</b>
<b>II. 2.1 Propriétés thermiques.....</b>	<b>9</b>
<b>III -LE POLY(BUTYLENE SUCCINATE)(PBS).....</b>	<b>10</b>
<b>III.1 Propriétés thermomécaniques du PBS.....</b>	<b>10</b>
<b>III.1.1 Propriétés thermiques.....</b>	<b>10</b>
<b>III.1.2 Propriétés mécaniques.....</b>	<b>11</b>
<b>III .2. Allongeurs de chaînes.....</b>	<b>11</b>
<b>IV. LE MELANGE DES POLYMERES.....</b>	<b>12</b>
<b>IV. 1 Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques.....</b>	<b>12</b>
<b>IV.1.1 Mélange à l'état fondu.....</b>	<b>13</b>
<b>IV.1.2 Mélange en solution.....</b>	<b>13</b>
<b>IV.2. Compatibilité et miscibilité des Mélanges.....</b>	<b>13</b>
<b>IV.2.1 Les mélanges miscibles.....</b>	<b>13</b>
<b>IV.2.2 Les mélanges non miscibles.....</b>	<b>13</b>
<b>IV. 2.3 Les mélanges compatibles.....</b>	<b>13</b>
<b>IV. 2.4 Mélanges de polymères totalement incompatibles.....</b>	<b>13</b>
<b>IV. 3 Mélanges PLA/PBS.....</b>	<b>14</b>
<b>V. APPLICATIONS DU PLA.....</b>	<b>14</b>
<b>CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES.....</b>	<b>17</b>
<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>18</b>
<b>II. MATERIAUX UTILISES.....</b>	<b>18</b>
<b>II.1.Le Polyacide lactique (PLA).....</b>	<b>18</b>
<b>II. 2.Le poly(butylène succinate)(PBS).....</b>	<b>19</b>
<b>III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....</b>	<b>23</b>
<b>III.1. Analyses calorimétriques.....</b>	<b>23</b>

<b>III. 2. Analyse mécanique dynamique(DMA)</b> .....	25
<i>III. 2.1. Test dynamique</i> .....	25
<i>III. 2.2. Test de traction</i> .....	26
<b>III.3. Caractérisation rhéologiques</b> .....	27
<b>III. 4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier(IR-TF)</b> .....	29
<b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b> .....	31
<b>I. INTRODUCTION</b> .....	32
<b>II. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER(IRTF)</b> .....	32
<b>III. ETUDE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MELANGES</b> .....	34
<b>III.1 Balayage en déformation</b> .....	34
<b>III.2 Stabilité thermique</b> .....	37
<b>III.3 Balayage en fréquence</b> .....	40
<b>IV. PROPRIETES THERMIQUES</b> .....	42
<b>V. PROPRIETE MECANIQUE ET DYNAMIQUE</b> .....	45
<b>V.1. Teste dynamique</b> .....	45
<b>V.2. Test de traction</b> .....	48
<i>Conclusion générales et perspectives</i> .....	51

# LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1.</b> Mécanisme de biodégradation des polymères .....	5
<b>Figure I.2.</b> Classification des bioplastiques basés sur leurs gammes de production .....	7
<b>Figure I.3.</b> Structure de polylactide PLA.....	8
<b>Figure I.4.</b> Structure des isomères de l'acide lactique .....	8
<b>Figure I.5.</b> Structure du poly(butylène succinate) PBS .....	10
<b>Figure I.6.</b> Film biopolymère d'emballage alimentaire.....	14
<b>Figure I.7.</b> Filament d'imprimante 3D à base de PLA et ABS. ....	15
<b>Figure I.8.</b> Lin de fibre tissé avec matrice PLA, PP et PA.....	15
<b>Figure II.1.</b> PLA en granulée .....	18
<b>Figure II.2.</b> Formule chimique du(PBSu-DCH).....	19
<b>Figure II.3.</b> PBS en granulée .....	20
<b>Figure II.4.</b> (a) Moule utilisé pour l'élaboration des échantillons, (b) mélange PLA/PBS fondu .....	21
<b>Figure II.5.</b> (a)Transition thermique dans les polymères, (b) Principe de l'analyse enthalpique différentielle d'un polymère. ....	22
<b>Figure II.6.</b> DSC Q2000 de la société TA Instruments (LRM).....	23
<b>Figure II.7.</b> (a) DMA Q800 TA instrument, (b) mors (tension-Film) (LRM).....	26
<b>Figure II.8.</b> Aspect d'éprouvettes de traction après l'essai mécanique.....	27
<b>Figure II.9.</b> Rhéomètre discovery TA instrument ,mode plan-plan (LRM) .....	28
<b>Figure II.10.</b> Cary 640 FT (LRM) .....	30
<b>Figure III.1.</b> Spectres infrarouges du PLA pur, du PBS pur .....	32
<b>Figure III.2.</b> Spectres infrarouges des différentes mélanges 90/10, 80/20 ,50/50. ....	33
<b>Figure III.3.</b> Module de stockage $G'$ des mélanges PLA/PBS en fonction de la déformation à 180 °C. ....	35
<b>Figure III.4.</b> Module de perte $G''$ des mélange PLA/PBS en fonction de la déformation à 180 °C .....	36
<b>Figure III.5.</b> Viscosité complexe des différents mélanges PLA/PBS en fonction du temps .....	37
<b>Figure III.6.</b> Evolution de module dynamique et la viscosité complexe en fonction de la fréquence .....	40
<b>Figure III.7.</b> Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire.....	42
<b>Figure III.8.</b> Thermogrammes de mélanges PLA/PBS de différentes compositions obtenus ....	43
<b>Figure III.9.</b> Evolution du module dynamique $G'$ et $G''$ en fonction de la température.....	45

<b>Figure III.10.</b> Tangente de perte du de mélanges PLA/PBS de différentes compositions.....	47
<b>Figure III.11.</b> Courbes de traction des mélanges PLA/PBS à une vitesse de force10N/mi.....	49
<b>Figure III.12.</b> Module de Young en foction de la composition en PBS pour les mélanges(PLA/PBS).....	50

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1.</b> Comparaison des propriétés mécaniques du PLLA, du PS et du PET .....	9
<b>Tableau I.2.</b> Comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d'autres polyesters et les polyoléfines.....	11
<b>Tableau II.1.</b> Propriétés physiques de PLA.....	19
<b>Tableau II.2.</b> Principales caractéristiques du PBS .....	20
<b>Tableau III.1.</b> Propriétés thermiques des mélanges PLA/PBS.....	43
<b>Tableau III.2.</b> Température de transition vitreuse au alentour du PLA et PBS pour les différents mélanges.. .....	47
<b>Tableau III.3.</b> Module de Young des mélanges (PLA/PBS) pour les température 35°C, 80°C et 100°C.....	48

# **INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, la pollution de l'environnement est devenue une préoccupation majeure en raison du fort impact des déchets plastiques utilisés quotidiennement. L'une des solutions possibles à ce problème consiste à remplacer les polymères synthétiques courants par des polymères biodégradables qui sont facilement sensibles à l'action microbienne.

La première génération de matériaux biodégradables consistait en des mélanges de polymères avec des sources alimentaires naturelles telles que l'amidon. La deuxième génération s'est concentrée sur l'insertion de groupes fonctionnels tels que des liaisons ester sur le squelette polymère. La troisième étape est la mise au point de matériaux tels que le Polyacide lactique (PLA), synthétisé naturellement par des bactéries développées par fermentation qui peuvent être considérées comme véritablement biodégradables et écologiques après leur compostage [1]. Du fait des développements technologiques et des optimisations en terme de procédé, le PLA est aujourd'hui disponible pour les marchés de grande diffusion comme l'emballage, les objets mono-usages, les fibres, etc.[2]. De nouveaux développements, en termes de produits, sont en cours et devraient permettre, l'utilisation du PLA pour remplacer les matières plastiques pétrochimiques. Le PLA est biorenouvelable, biodégradable et compostable ce qui permet une réduction de la dépendance au pétrole et une diminution du volume de déchets enfouis.

Le PLA est un polymère avec des propriétés très intéressantes, néanmoins, il reste fragile (matériau rigide et cassant), facilement thermo-dégradable et cristallise lentement. Pour pallier à ces lacunes, il est possible de l'associer à un autre polymère de préférence biodégradable afin d'améliorer ses propriétés. Les différentes voies de modification du PLA sont le mélange et la modification chimique avec pour principale contrainte, la conservation de la biodégradabilité et, dans la mesure du possible, de la biosourçabilité de l'ensemble. D'autres voies d'amélioration du PLA ont été étudiées, dans la littérature, concernant en particulier sa tenue au choc et son élongation (et ce sans perte trop importante de son module). On retient principalement la plastification, la modification de la structure chimique (copolymérisation ...) et l'additivation. Le poly-butylène-succinate (PBS), qui est un polyester aliphatique biodégradable produit par la réaction de polycondensation du 1,4-butanediol avec de l'acide succinique [3], est souvent mélangé au PLA pour remédier à différentes lacunes de résistances. Il présente une grande flexibilité,

une excellente résistance aux chocs et une bonne résistance thermique et chimique [4]. Il peut être traité facilement et constitue le meilleur choix à associer au PLA. De nombreuses études sur le PBS, sous forme de films et d'objets moulés, ont montré une biodégradation importante en l'espace de plusieurs mois dans le sol, les eaux avec boues activées et l'eau de mer [5].

Ce travail porte principalement sur l'amélioration de la tenue au choc du PLA et l'élongation à la rupture qui sont des paramètres déterminant pour la mise au point ultérieure de matériaux aux propriétés spécifiques. On s'intéresse aux mélanges du PLA avec le PBS qui est une approche très simple à mettre en œuvre en comparaison avec d'autres approches comme la copolymérisation.

L'élaboration et la caractérisation du mélange PLA/PBS sera faite à partir de l'état granulé. Une étude de la stabilité thermique de l'état fondu du mélange sera réalisée par la rhéométrie. L'influence de la composition en PBS sur les propriétés structurales, mécaniques et thermiques du mélange PLA/PBS sera mise en évidence par l'analyse mécanique dynamique (DMA), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et la spectroscopie infrarouge (FTIR).

Ce travail s'organisera en trois chapitres :

- Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique qui permet d'abord de définir, recenser et classer les différents types de polymères biodégradables et par la suite donner une présentation générale de polyacide lactique (PLA) et du poly-butylène-succinate (PBS), leurs propriétés et leurs applications.

- Le deuxième chapitre (Matériaux et méthodes) présente les matériaux d'étude pour la préparation des mélanges PLA/PBS avec différentes compositions en PBS et la méthode d'élaboration. Les techniques de caractérisation expérimentale permettant l'étude des propriétés rhéologiques, mécaniques, thermiques et spectroscopiques (Rhéométrie, DMA, DSC et FTIR) de ces matériaux, sont présentées en détail.

- Le troisième chapitre (résultats et discussions) développe les résultats de la caractérisation des mélanges PLA/PBS, en particulier les propriétés dynamiques (rhéologiques et mécaniques) et thermiques.

Enfin, une **conclusion générale** sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail et donnera les différentes perspectives pour les études futures.

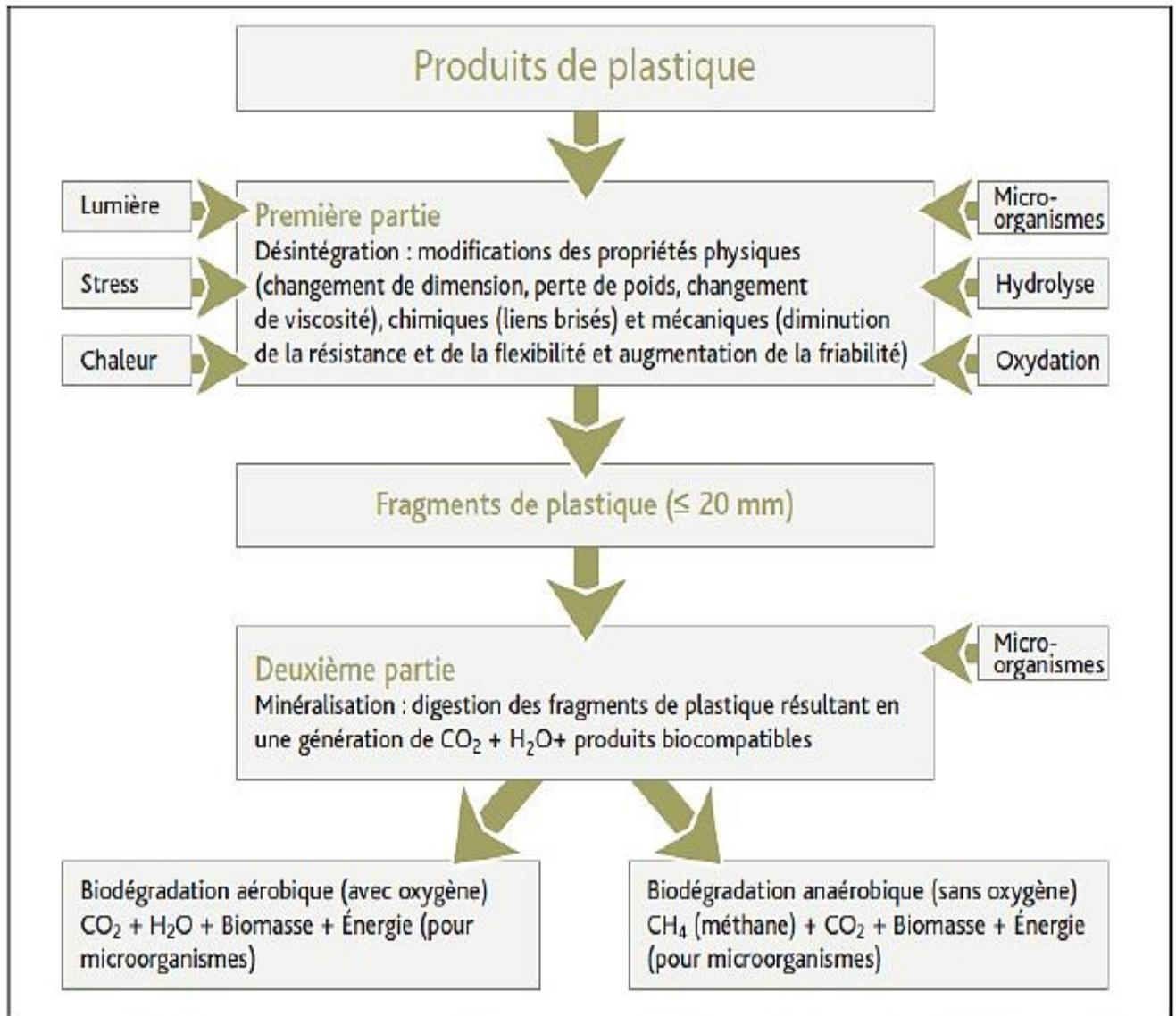
# **Chapitre I : Etude bibliographique**

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I. POLYMERES BIODEGRADABLES

La biodégradation est la décomposition ou dégradation de la matière organique par des micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons et algues). Les matériaux sont convertis en dioxyde de carbone, eau et en biomasse (cellules des micro-organismes qui utilisent le matériau comme une source de carbone pour se développer). La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement dans la structure du matériau, ce changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ou une fragmentation. Le mécanisme de la biodégradation des polymères est schématisé sur (la figure I.1) . La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes. Pour résumer, le terme de biodégradation peut être défini de la façon suivante : « il s'agit d'une fragmentation, par l'action des microorganismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique ». La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub>, une nouvelle biomasse. et avec un environnement favorable en microorganisme [6].

La biodégradation a lieu en deux étapes, la dégradation primaire et la dégradation totale. La première étape correspond à des ruptures de chaînes. Il y a fragmentation du polymère. Au cours de cette phase, la surface de contact entre le polymère et les microorganismes augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu. Cette étape a généralement lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. La deuxième étape correspond à la minéralisation. Lorsque les fragments oligomères formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules où ils sont bio assimilés par les microorganismes, puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse.



**Figure I.1.** Mécanisme de biodégradation des polymères [7]

### I. Production des polymères biodégradables

La production mondiale des polymères biodégradables n'a cessé de croître depuis les années 90, passant de l'échelle pilote à l'échelle industrielle. Ainsi, la production annuelle est passée d'une capacité de 500 tonnes en 1990 à plus de 1500000 tonnes en 2014 [8]. Cette croissance montre clairement l'importance que prennent ces nouveaux matériaux sur le marché. La capacité mondiale de production de bioplastiques devrait passer d'environ 2,05 millions de tonnes en 2017 à environ 2,44 millions de tonnes en 2022. Le marché mondial des bioplastiques devrait croître de 20% au cours des cinq prochaines années. La transition vers une économie circulaire et sobre en carbone, un soutien politique plus fort à la bioéconomie et une sensibilisation accrue des consommateurs aux produits et emballages durables sont les moteurs de cette expansion. On constate également qu'en 2017, le PLA

est le quatrième polymère en termes de capacités de production, avec 10.3 % des capacités mondiales.

### **I.2. Classification des polymères biodégradables.**

Un polymère biodégradable, comme tout polymère, est formé par un ensemble de macromolécules, constitué par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition appelés monomères (motifs) [9]. Il existe plusieurs familles de polymères biodégradables qui peuvent être classées selon divers critères. Parmi les polymères biodégradables, nous pouvons distinguer deux grandes familles: les polymères biodégradables d'origine fossile et les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables [10].

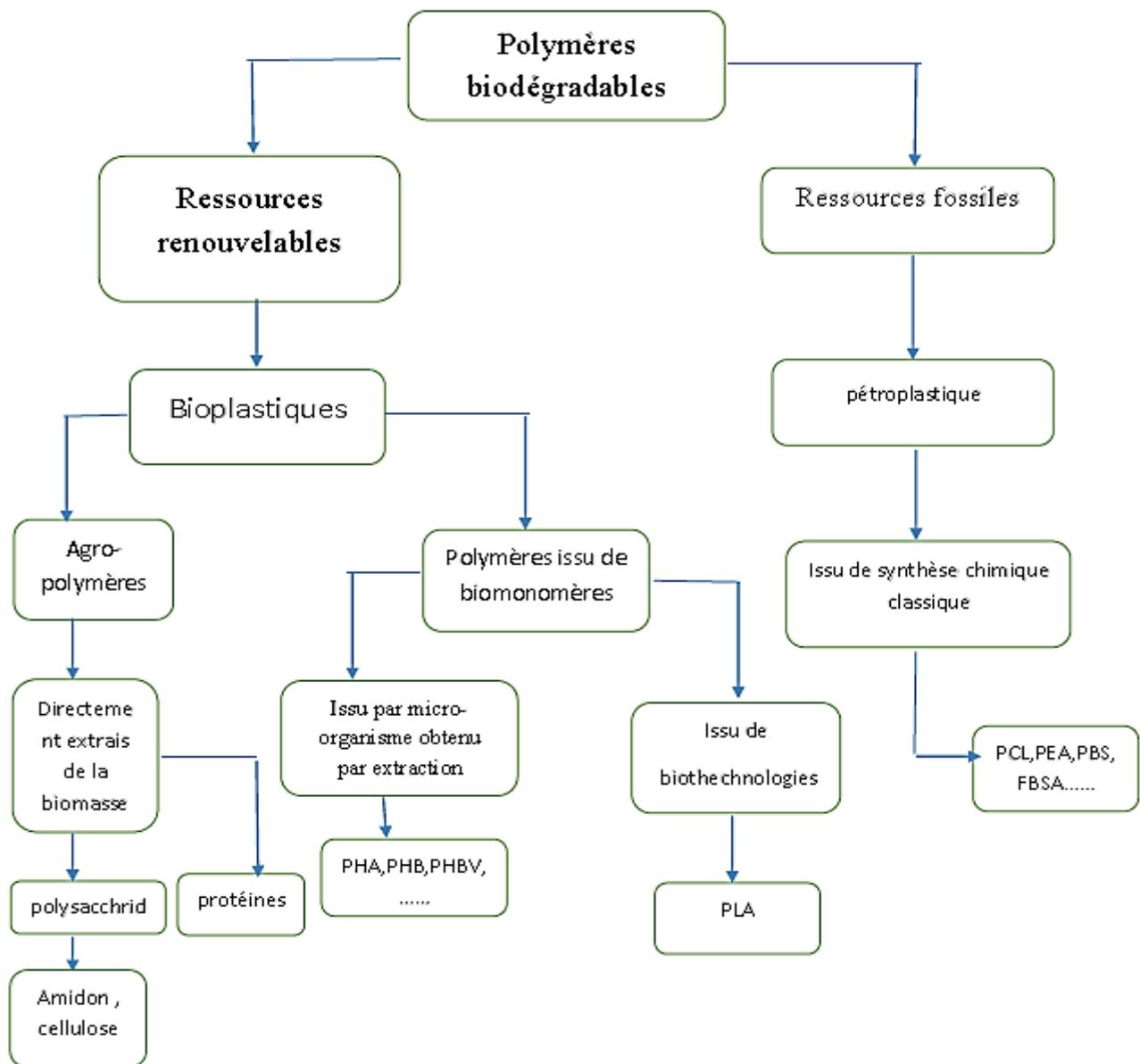
#### ***I.2.1. Bioplastiques issus de ressources fossiles***

Ces polymères sont synthétisés à partir des ressources pétrolières, mais ont la particularité d'être biodégradables à la fin de leur fonctionnalité. Parmi ces polymères, on peut citer Le poly(butylène succinate)(PBS), le polycaprolactone (PCL), et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques.

#### ***I.2.2. Bioplastiques provenant de ressources renouvelables***

Ces bioplastiques sont synthétisés naturellement à partir de sources végétales (plantes) et grâce aux animaux, ou entièrement synthétisés à partir de ressources renouvelables. Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories :

- les polymères d'origine bactérienne comme les lipides de type acide gras tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA);
- les polymères issus directement des ressources végétales, tels que les polysaccharides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques.
- les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse, tels que les polymères dérivés des acides lactiques: le poly acide lactique(PLA)[10].



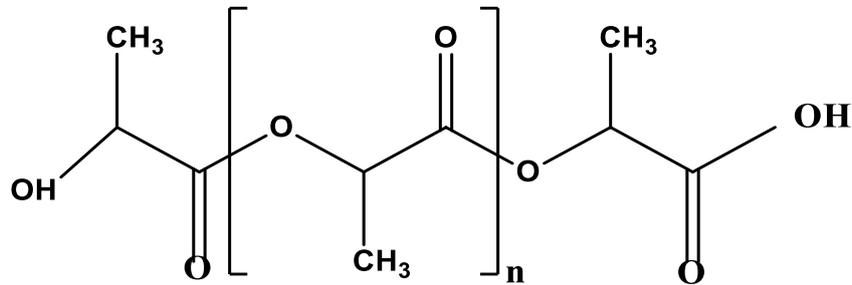
**Figure I.2.** Classification des bioplastiques basés sur leurs gammes de production [11]

## II. POLYACIDE LACTIQUE(PLA)

Le polyacide lactique (PLA) ou polylactide, est le plus prometteur de tous. C'est un bio-polyester synthétique, linéaire et aliphatique. C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tel que le maïs, le blé, la betterave ou la pomme de terre. Sa première synthèse fut réalisée en 1932 par **Carothers** en produisant des PLA de faibles masses molaires. On confond souvent l'acide polylactique et le polylactide, car ils possèdent la même unité

répétitive [12]. La différence entre les deux termes vient du fait que l'acide polylactique est synthétisé directement à partir d'acide lactique alors que le polylactide est produit à partir de lactide.

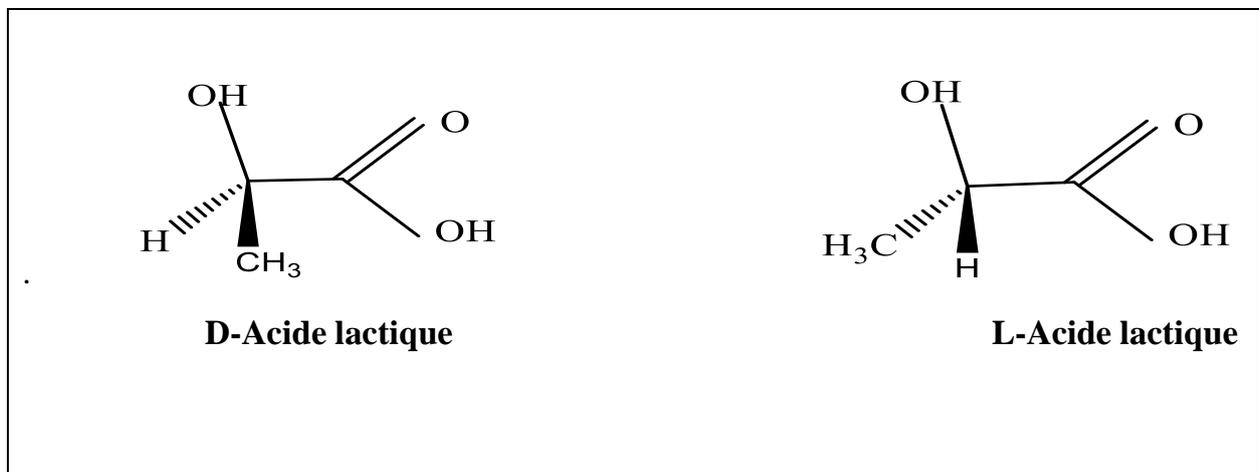
La structure moléculaire est présentée schématiquement dans la figure ci-dessous :



**Figure I.3.** Structure de polylactide PLA

Le monomère de PLA peut être synthétisé par deux méthodes ; soit par voie biologique ou chimique.

Le monomère permettant la synthèse du poly acide lactique existe sous deux formes stéréoisomères: l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (figure I.4).



**Figure I.4.** Structure des isomères de l'acide lactique [13]

Aujourd'hui, la méthode biologique est la plus utilisée puisque la plus grande quantité d'acide lactique produite dans le monde est obtenue par fermentation bactérienne. Cette dernière est basée sur la fermentation de l'amidon et d'autres polysaccharides, lesquels sont disponibles à partir du blé, sucre de betterave, sucre de la canne, pomme de terre et d'autres formes de biomasses [11].

## II.1. Propriétés thermomécaniques du PLA

### II.1.1. Propriétés mécaniques

Généralement, le PLA est un matériau rigide et cassant qui, pour une large utilisation, nécessite d'être renforcé. Sa grande fragilité a incité plusieurs chercheurs à entreprendre des études afin d'améliorer sa résistance mécanique malheureusement, les propriétés mécaniques du PLA sont caractérisées par une faible tenue au choc, ainsi qu'une faible elongation et un comportement fragile (tableau I.1).

**Tableau I.1.** Comparaison des propriétés mécaniques du PLLA, du PS et du PET [14]

Polymères	PLA	PS	PET
Densité	1.26	1.25	1.4
Contrainte à la rupture (MPa)	59	45	47
Module de Young (GPa)	2.0 – 4.0	3.1	2.8 – 4.1
Allongement à la rupture (%)	4-7	3	300
Température maximale d'utilisation (°C)	50 - 60	78	204

Le PLA possède des propriétés mécaniques correctes, mais son allongement à la rupture et sa tenue au choc doivent être améliorés pour pouvoir rivaliser avec les polymères pétrochimiques classiques. Pour ce faire, plusieurs voies ont été étudiées : la plastification, la modification de la structure chimique du PLA et le mélange avec d'autres polymères ou des charges renforçantes.

### II. 2.1. Propriétés thermiques

Le PLA peut être totalement amorphe ou semi-cristallin, avec un taux de cristallinité pouvant aller jusqu'à 40 %. Les PLA contenant plus de 93 % d'acide lactique L sont semi-cristallins alors que les PLA contenant entre 50 et 93 % d'acide lactique L sont totalement amorphes [15].

Le PLA peut cristalliser dans la gamme de température entre 80 à 130 °C, son taux de cristallinité dépend de plusieurs facteurs, comme la masse molaire, l'histoire thermique, le procédé de mise en œuvre ainsi que la température et le temps de recuit.

Le PLA est caoutchouteux si sa température est supérieure à la température de transition vitreuse et dans le cas inverse il devient vitreux et cassant. En effet, les molécules du PLA semi-cristallin présentent un certain arrangement ce qui réduit leur flexibilité et augmente les forces intermoléculaires, ceci a comme conséquence une température de transition vitreuse et de fusion plus élevée, comparées au PLA amorphe. Le PLA présente une  $T_g$

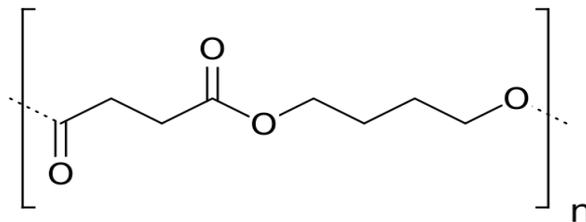
élevée et une  $T_f$  relativement faible par rapport à d'autres matières thermoplastiques [16], dont son point de fusion est généralement entre 170 et 180 °C, et une température de transition vitreuse de 55 à 65 °C. La  $T_g$  du PLA dépend à la fois de la masse moléculaire et la pureté optique, ainsi que de l'histoire thermique du polymère. Les  $T_g$  augmentent avec la masse moléculaire.

On peut également noter que l'apparence du PLA est affectée par le taux de cristallinité. Les

PLA amorphes ou faiblement cristallins sont des matériaux clairs et transparents tandis que le PLA fortement cristallin est un matériau blanc opaque.

### **III -LE POLY(BUTYLENE SUCCINATE) PBS**

Le polybutylène-succinate ou PBS (figure I.5) est un nouveau type de polyester aliphatique biodégradable semi-cristallin dont la structure cristalline est de type monoclinique. Il faut savoir que ce polymère est issu de ressources pétrolières mais est pressenti pour être disponible, dans les années à venir, à base de ressources renouvelables.



**Figure I.5.** Structure du poly(butylène succinate) PBS

#### **III.1. Propriétés thermomécaniques du PBS**

##### ***III.1.1. Propriétés thermiques***

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°C et sa température de fusion entre 112 et 116°C [17].

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline et le degré de cristallinité influent grandement sur les propriétés du matériau telles que les propriétés mécaniques, dont les résistances en traction, à l'impact et la flexibilité, ainsi que la transparence et la dégradabilité. La température de cristallisation est un paramètre important jouant sur la taille et la morphologie des sphérolites formés lors de la

cristallisation [18]. Le PBS cristallise entre 70°C et 90°C. Lorsque le PBS est cristallisé à 70°C, de petits sphéroïdes présentant des bandes biréfringentes circulaires grises et brillantes sont visibles, qui disparaissent lorsque la température augmente et une morphologie plus grossière est alors observée.

Le PBS est stable thermiquement jusqu'à 325°C. Le PBS montre notamment une dégradation thermique lorsqu'il est mis en œuvre à 200°C, mise en évidence par une diminution de la viscosité dans le temps[19].

**III.1.2. 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 polyoléfines. Le module d'Young du PBS est de l'ordre de 300 à 500 MPa et dépend du taux de cristallinité du polymère [20], Il possède de bonnes résistances à la traction et à l'impact comme les polyoléfines. Comparé au PLA, le PBS est un polymère moins rigide, mais qui possède une bonne flexibilité comparée au PLA qui est très fragile.

**Tableau I.2.** Comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d'autres polyesters et les polyoléfines [21]

Polymères	PLA(LACEA)	PBS (Bionolle)	PBSA	PP	HDPE	LDPE
Température de transition vitreuse T <sub>g</sub> (°c)	55	-32	-45	-5	-120	-120
Température de fusion T <sub>f</sub> (°c)	170-180	114	96	163	129	110
Contrainte à la rupture (Mpa)	66	34	19	33	28	10
ChocIzod entaillé(J/m)	29	300	>400	20	40	>400
Allongement à la rupture(%)	4	560	807	415	700	300

Comme le montre le tableau I.2, la masse molaire du PBS peut influencer ses propriétés mécaniques.

La diminution de la masse molaire en nombre  $M_n$  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.

### III .2. Allongeurs de chaînes

Les allongeurs de chaîne traditionnels des polyesters sont des di-anhydrides, des bis-oxazolines ou des di-époxydes qui réagissent avec les groupements hydroxydes ou acides de la macromolécule.

Ces réactifs permettent une augmentation de la masse moléculaire et de la viscosité intrinsèque.

De nombreux auteurs utilisent des allongeurs de chaîne pour réagir avec les fins de chaînes d'un polyester dans l'optique d'augmenter sa masse molaire, et réalisent indirectement un blocage des fins de chaînes [22].

## IV. LE MELANGE DES POLYMERES

Le développement des mélanges de polymères comme nouveaux matériaux est devenu de plus en plus important dans l'industrie. Cependant, la plupart des mélanges sont incompatibles du fait des tensions d'interface élevées qui génèrent une mauvaise adhésion des phases [23].

On appelle un mélange de polymère tout mélange d'au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles [24]. Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant des bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques, offre également l'opportunité pour l'obtention d'une large gamme de caractéristiques et de propriétés en modifiant seulement la composition des polymères combinés. Il offre aussi des bénéfices économiques ; (c'est une nécessité pour plusieurs polymères techniques, soit pour améliorer leur processabilité ou leur résistance au choc. Les objectifs essentiels des matériaux obtenus par l'intermédiaire des mélanges de polymères sont de répondre à plusieurs exigences nécessaires pouvant être liées soit aux produits soit aux producteurs [25].

### IV.1. Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques

La préparation des mélanges de deux ou plusieurs polymères peut être réalisée généralement selon deux voies [26]:

- Mélanges réalisés par voie fondue.
- Mélanges réalisés par voie « solvant casting ».

### ***IV.1.1. Mélange à l'état fondu***

C'est une technique largement employée dans l'industrie afin d'obtenir des nouveaux matériaux plus performants [27]. Dans ce type de mélangeage (malaxage), la température de mélange doit être supérieure à la température de transition vitreuse (polymères amorphes) et/ou à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin pour que la dispersion soit efficace [28].

### ***IV.1.2. Mélange en solution***

Ce procédé exploite la capacité des différents constituants (polymères) d'être solubles dans un solvant commun [28]. La récupération de mélange est obtenue soit par évaporation du solvant, ou par précipitation dans un autre solvant appelé précipitant [26].

## **IV.2. Compatibilité et miscibilité des mélanges**

### ***IV.2.1. Les mélanges miscibles***

Le mélange de polymères se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire, son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. Les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masses molaires étroites, ou bien de nature différente [29].

### ***IV.2.2. Les mélanges non miscibles***

Le mélange mécanique de deux polymères non miscibles, a les propriétés qui dépendent de la technique et des paramètres de transformation. Le contrôle de la morphologie est alors délicat et conditionne les propriétés [29].

### ***IV.2.3. Les mélanges compatibles***

Il s'agit d'un groupe de mélanges de polymères mutuellement non miscibles mais compatibles de telle sorte qu'un malaxage convenable permet de former des structures, dont la taille des domaines de phases miscibles est inférieure aux domaines de phases des polymères incompatibles.

Les propriétés mécaniques, surtout la résistance aux chocs, sont améliorées grâce aux forces d'adhésion interfaciales [30].

### ***IV.2.4. Mélanges de polymères totalement incompatibles***

Cette incompatibilité des composants est due soit à la structure chimique complètement différente, comme dans le cas du mélange PVC/PE, soit à la masse molaire relative très élevée. L'incompatibilité des composants provoque la formation d'une structure

polyphasique composée de grosses particules ou plutôt de petits domaines ayant une mauvaise adhésion interrassiale. Une telle structure donne généralement des propriétés mécaniques médiocres [31].

### IV.3. Mélanges PLA/PBS

Le PLA et le PBS sont deux polyesters aliphatiques avec de bonnes propriétés de biodégradation. Le PBS présente des propriétés différentes du PLA, il a une grande flexibilité, une bonne résistance à l'impact, une bonne résistance thermique et chimique. Le PBS est ajouté au PLA pour améliorer les propriétés mécaniques de ce dernier et faciliter sa mise en œuvre. Il a été mis en évidence que l'ajout d'une quantité de PBS supérieure à 20% permet de diminuer la fragilité de PLA, néanmoins, plus la concentration de PBS augmente, plus le module d'Young diminue [32].

Les deux polymères sont immiscibles. Les analyses thermiques ont montré deux températures de fusion correspondant aux températures des deux polymères lorsque le PBS est en quantité supérieure à 10% dans le mélange [32]. Le PLA agit comme un inhibiteur de cristallisation sur le PBS alors que le PBS entraîne la cristallisation du PLA. Le mélange PLLA / PBS se concentre sur l'amélioration de la fragilité et du faible taux de cristallisation de PLA sans sacrifier le module d'élasticité par le mélange d'une petite quantité de PBS ou PBS [32].

### V. APPLICATIONS DU PLA

L'utilisation du PLA est encore en pleine expansion et s'intègre maintenant dans de nombreux domaines :

#### - *Emballages et sacs*

Le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles...), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes [33].



**Figure I.6.** Film bio polymère d'emballage alimentaire

### - *Imprimante 3D*

Le PLA est utilisé en impression 3D avec la technologie FDM (dépôt de fil), et constitue avec l'ABS un des matériaux standards pour cette technologie. On a souvent tendance à comparer ces matériaux car ce sont les deux alternatives disponibles pour les imprimantes 3D grand public [34].



**Figure I.7.** Filament d'imprimante 3D à base de PLA et ABS

### - *Textile*

Les applications principales des fibres et de non tissé de PLA ne sont pas limitées au vêtement et à l'ameublement mais trouvent leur application dans l'essuie-tout domestique et industrielle, la couche bébé, le vêtement jetable pour les tissus résistants aux UV.



**Figure I.8.** Lin de fibre tissé avec matrice PLA, PP et PA

### - *Domaine médical*

Le PLA est un polymère biodégradable biocompatible. Le polymère a surtout une importance dans le domaine médical pour les sutures, les fixations orthopédiques, dans des applications chirurgicales, osseuses.

### - *Technologie et automobile*

On trouve également des articles à base de PLA (pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges) dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, la construction [35]. Dans le domaine automobile, on peut utiliser de l'amidon comme additif pour la fabrication de pneus et le PLA pour la conception de portières de voitures et de tableaux de bord.

# **CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES**

## CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES

### I. INTRODUCTION

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux de base de l'étude, le PLA pur et le PBS pur ainsi que leur mélange à différentes compositions en PBS. La méthode d'élaboration de ces matériaux a été aussi présentée. Les techniques de caractérisation des mélanges réalisés font partis aussi de ce chapitre et concerne le point de vue mécanique (traction, DMA), rhéologique (rhéométrie), thermique (DSC) et spectroscopie (IRTF).

### II. MATERIAUX UTILISES

#### II.1. Le Polyacide lactique (PLA)

Il existe de nombreux PLA aux caractéristiques très différentes. Le PLA de notre étude est le polyacide lactique 4043D, produit par Nature-Works LLC (Etats-Unis). Ce PLA est conçu pour être utilisé dans la production de films orientés, papier cartonné et arts graphiques.

L'enthalpie de fusion du PLA 100% cristallin est de  $\Delta H_f^0 = 93 \text{ J/g}$ .



**Figure II.1.**PLA en granulée

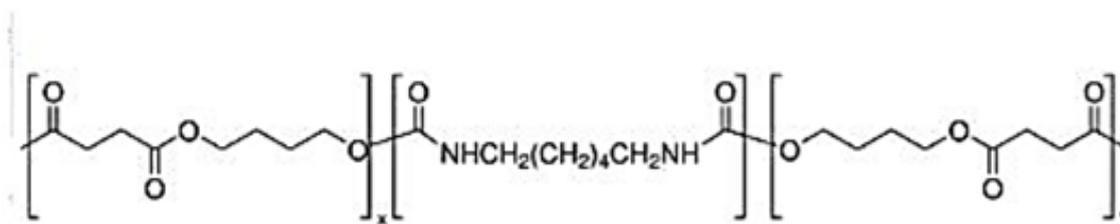
Les principales propriétés du PLA telles qu'elles sont données sur la fiche technique sont regroupées dans le tableau suivante :

**Tableau II.1.** Propriétés physiques de PLA [36]

PLA	4043D
Densité	1.24
$M_n(g.mol^{-1})$	96000
$M_w(g.mol^{-1})$	115000
Indice de fluidité (g/10 min) [190°C, 2,16 kg]	2 à 10
Température de fusion (°C)	145-160
Température de dégradation (°C)	240-250
Température de transition vitreuse (°C)	55-60
L'allongement à la rupture (%)	6

## II.2. Le poly(butylène succinate) PBS

Le poly-butylène-succinate utilisé dans cette étude est le Poly(1,4-butylene succinate) allongé par 1,6-diisocyanatohexane, un grade commercial de la société Sigma-Aldrich (USA). Il se présente sous forme de grains commercialisés, certains auteurs l'appellent aussi le PBSu-DCH. Toutefois, il sera noté PBS dans le manuscrit.



**Figure II.2.** Formule chimique du(PBSu-DCH)[38].

L'enthalpie de fusion du PBS 100% cristallin est de  $\Delta H_f^0 = 110,3 \text{ J/g}$ .



**Figure II.3.** PBS en granulée

Les principales propriétés du PBS de l'étude sont données dans le Tableau ci-dessous.

**Tableau II.2.**Principales caractéristiques du PBS [37]

PBS	PBSu-DHS
Densité	1.3
$M_n(g.mol^{-1})$	500000
$M_w(g.mol^{-1})$	1350000
Température de fusion $T_f$ (°C)	113.1
Température de cristallisation $T_c$ (°C)	-15.5
Température de transition vitreuse $T_g$ (°C)	-41.1
L'allongement à la rupture (%)	400

### II.3. Préparation des mélanges

L'élaboration des différents matériaux, PLA et PBS purs et leurs mélanges PLA/PBS, a été effectuée à l'état fondu. Le mode opératoire est résumé ci-dessous :

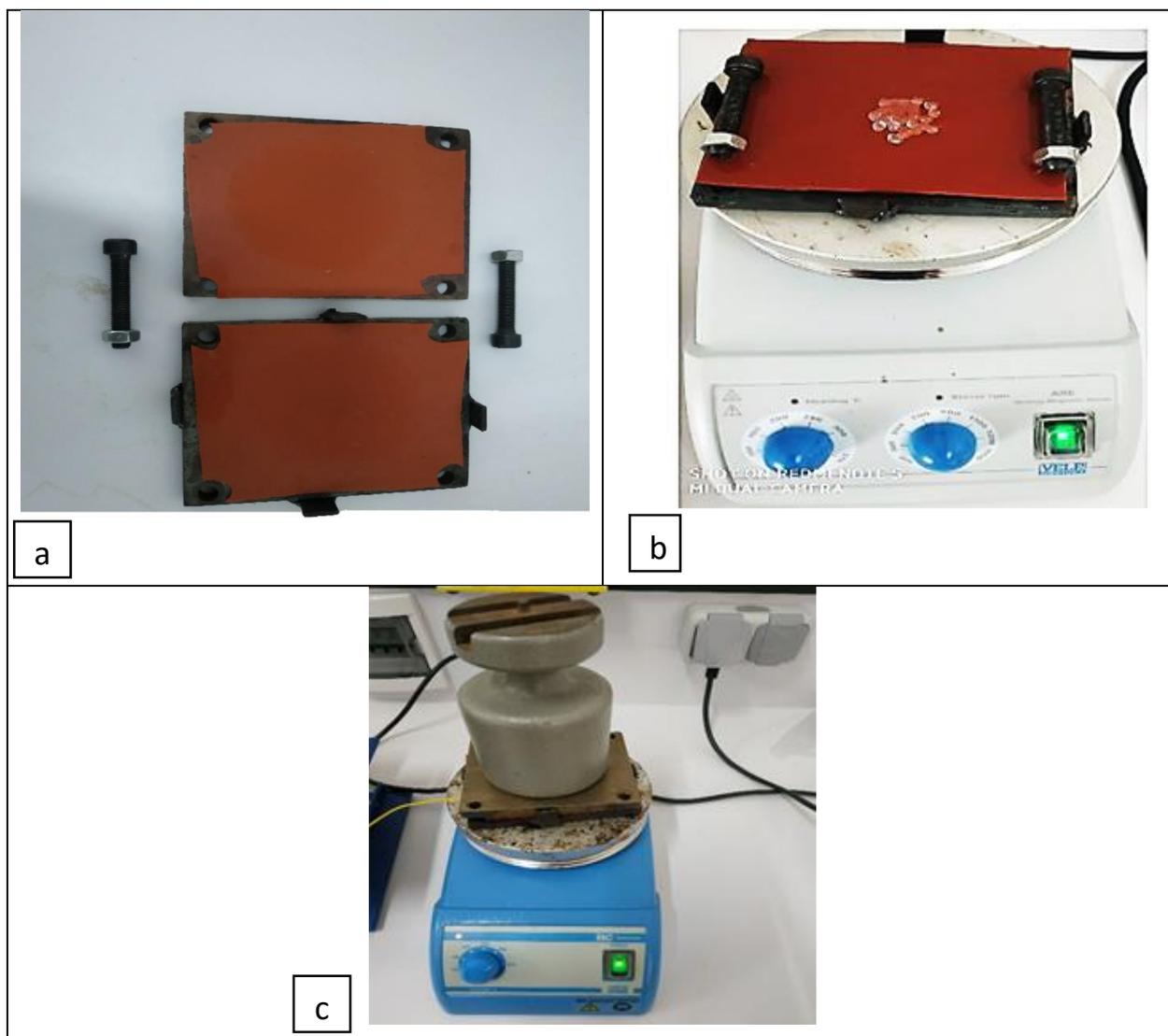
- Les deux polymères (PLA et PBS) ont été séchés à 40°C dans une étuve et ceci pendant 72h.

L'étuve utilisée est de type MEMMERT. Cette opération (étuvage) a pour but d'éliminer l'eau résiduelle adsorbée par ces matières.

Par la suite, on met le PLA et PBS dans un moule métallique (Figure II.4), séparés du métal par une feuille de silicone, dans une plaque chauffante sous une température de 180°C, pendant 15 min puis on mélange les deux polymères avec un moteur rotatif tournant à une vitesse de 72 tr/min pendant 10 min.

Enfin, pour obtenir des échantillons sous la forme de films, le mélange obtenu après le malaxage est placé entre les deux plaques métallique du moule, sous une masse de 10 Kg pendant 15 minutes, ce qui permet d'avoir des films de faible épaisseur. Le dispositif retiré du moule est directement trempé dans une eau froide à 7 °C pendant 1 min (ce qui correspond à une vitesse de refroidissement de 173°C/min).

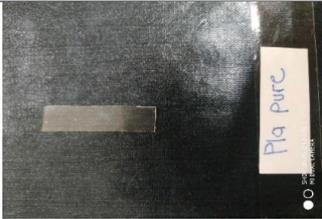
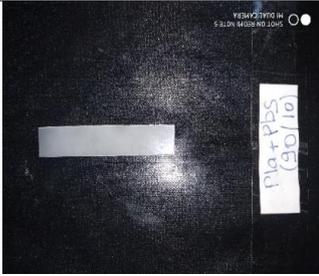
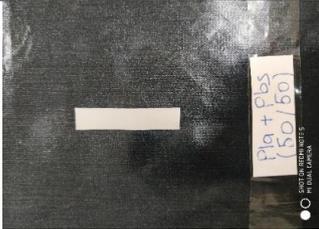
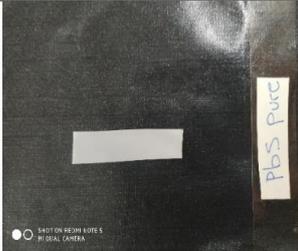
Les films obtenus (Tableau 5) ont une épaisseur compris entre 200 à 650  $\mu m$ .



**Figure II.4.**(a) Moule utilisé pour l'élaboration des échantillons, (b) mélange PLA/PBS fondu à 180 °C et (c) dispositif avec une masse (10kg)

Le tableau II.3 montre les films PLA/PBS élaborés à différentes compositions en PBS.

**Tableau II.3.** Films à différentes compositions en PBS

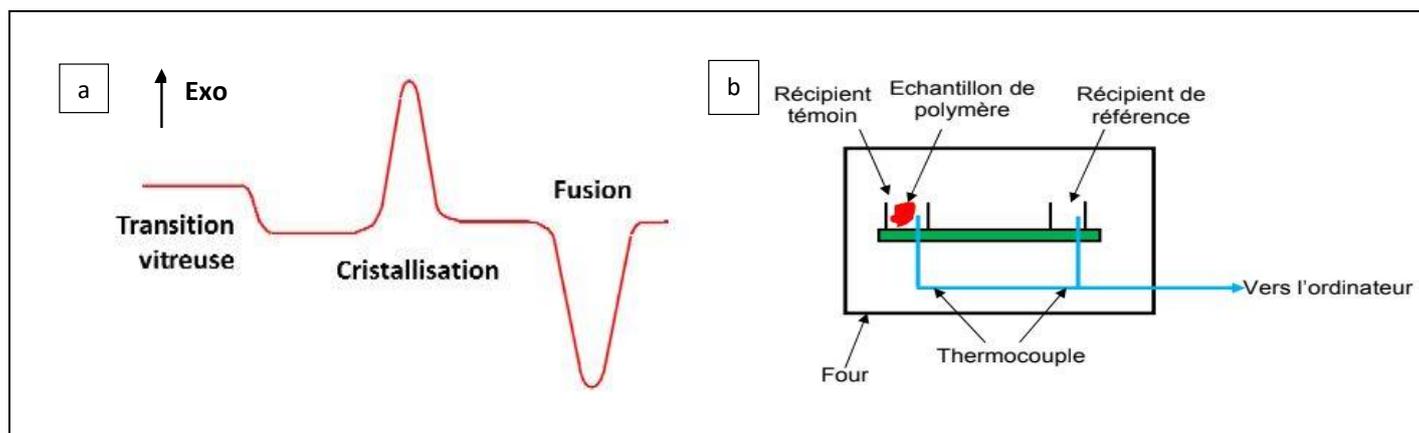
Formulations (% Mass)	m <sub>PLA</sub> (mg)	m <sub>PBS</sub> (mg)	Film obtenu	Epaisseur (μm)
PLA <sub>100</sub>	1025.6	—		430
PLA <sub>90</sub> /PBS <sub>10</sub>	1810.3	214.4		650
PLA <sub>80</sub> /PBS <sub>20</sub>	1621.4	413.7		480
PLA <sub>50</sub> /PBS <sub>50</sub>	1002.0	1005.2		520
PBS <sub>100</sub>	—	1078.9		455

### III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

#### III.1. Analyses calorimétriques

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) permet de déterminer les transitions thermiques d'un polymère telles que les transitions du 1er ordre, à savoir la fusion et la cristallisation ou les transitions du 2ème ordre comme la transition vitreuse (figure II.5 a ). Elle permet également de mesurer la capacité thermique spécifique ou encore d'observer des phénomènes chimiques tels que l'oxydation, la réticulation, la dégradation ou autres types de réactions.

Le schéma de la figure II.5.b montre le principe de fonctionnement de la DSC. Dans l'un des deux, le récipient témoin, on dépose l'échantillon de polymère, l'autre, laissé vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui permet de monter régulièrement en température (10°C/min par exemple). Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.



**Figure II.5.** (a) Transition thermique dans les polymères, (b) Principe de l'analyse enthalpique différentielle d'un polymère.

La DSC peut être résumée à la mesure de la variation du flux de chaleur ( $dQ/dt$ ) entre un échantillon et une référence à pression constante. Elle peut s'exprimer selon l'Équation :

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + \frac{dq}{dt}$$

Où :

$\frac{dQ}{dt}$  : est le flux de chaleur enregistré.

$C_p$  : est la capacité thermique de l'échantillon.

$\frac{dT}{dt}$  : vitesse de chauffe ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

$\frac{dq}{dt}$  : le flux de chaleur absorbée ou libérée lors d'un changement d'état.

Les essais ont été réalisés sur une DSC TA Instruments Q2000 (figure II.6) équipée d'un système de refroidissement « *refrigerated cooling system* » permettant le refroidissement jusqu'à  $-90^{\circ}\text{C}$ .

Des échantillons de chaque film de masse comprise entre 8 et 15 mg ont été placés dans des creusets en aluminium fermés (creuset hermétique) par des couvercles percés puis sertis et analysés.



**Figure II.6.** SC Q2000 de la société TA Instruments (Laboratoire Macromolécules LRM).

Les creusets en aluminium de  $40\mu\text{L}$  sont placés dans un four afin de subir un programme en température suivante :

- Chauffage de  $-50$  à  $180^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ;
- Maintien de l'isotherme à  $180^{\circ}\text{C}$  pendant 2 min ;
- Refroidissement de  $180$  à  $-50^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de refroidissement de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ;
- Fin de cycle 1.
- Chauffage de  $-50$  à  $180^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  .

- Maintien de l'isotherme à 180°C pendant 2 min ;
- Refroidissement de 180 à -50°C avec une vitesse de refroidissement de 10°C/min ;
- Fin de cycle 2.

*Fin de la méthode.*

Les échantillons ont été soumis à un premier chauffage, pour effacer toute l'histoire thermique précédente. Durant la deuxième chauffe, on peut à nouveau visualiser nettement la transition vitreuse ( $T_g$ ) et la fusion ( $T_f$ ). Lors d'une élévation de température, il se produit un phénomène de recristallisation, ou « cristallisation froide ». L'enthalpie de fusion ou de cristallisation est la quantité de chaleur nécessaire pour fondre ou cristalliser le matériau, elle est déterminée à partir de l'aire du pic concerné, normalisée à la masse de l'échantillon. Le degré de cristallinité  $\chi_c$  est calculé à partir des données mesurées en DSC à partir de l'équation suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0}$$

Où :

$\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion,

$\Delta H_c$  est l'enthalpie de cristallisation froide,

$\Delta H_f^0$  est l'énergie nécessaire à la fusion du polymère 100% cristallin.

## **III.2. Analyses mécanique dynamique(DMA)**

### ***III.2.1. Test dynamique***

Au cours de notre étude seront présentés les essais dynamiques permettant de déterminer le comportement viscoélastique des mélanges dans le régime linéaire. Son principe consiste à appliquer une sollicitation sinusoïdale (force ou déformation) de pulsation  $\omega t$  et d'amplitude  $\gamma_0$ , la déformation est de la forme :

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

La réponse en contrainte s'écrit, dans le domaine linéaire :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$$

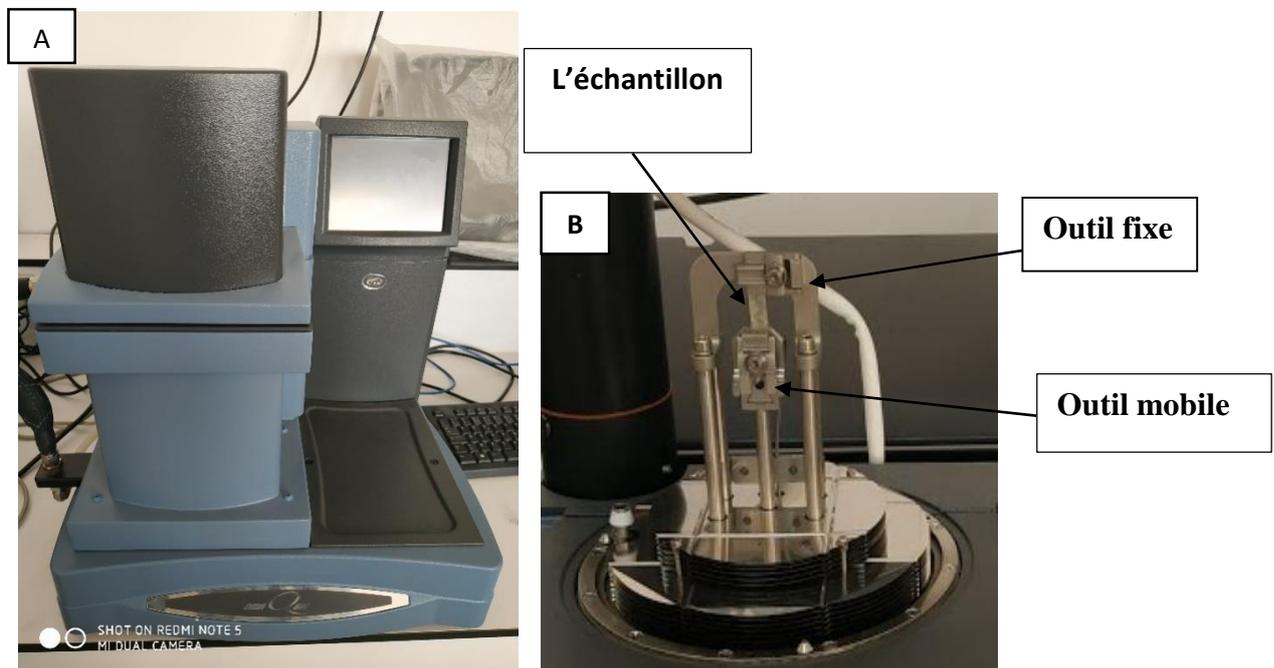
Où :  $\delta$  est l'angle de déphasage, également appelé l'angle de perte  $\delta$ .

Le module de cisaillement complexe (Module dynamique)  $G^*$  est défini par :

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos(\delta) + i\sin(\delta)) = G' + iG''$$

La partie réelle correspond au module élastique  $G'$  (ou module de conservation, module élastique) et sa partie imaginaire au module visqueux  $G''$  (également appelé module de perte, module visqueux).

Les tests dynamiques mécaniques ont été effectués sur une machine, de marque TA Instruments DMA Q800 (figure II.7.a), Un seul mode de sollicitation est utilisé : Température rampe/balayage en fréquence, et mors de type (Tension : Film) (figure II.7.b).



**Figure II.7.** (a) DMA Q800 TA instrument, (b) mors (tension-Film) ; (Laboratoire Macromolécules LRM).

La méthode consiste à travailler en fonction de la température, de 25 à 200°C, à une fréquence fixe de 1Hz), Les échantillons ont été découpés sous la forme rectangulaire de 8 mm de longueur, 4.5 mm de largeur et 0.5 mm d'épaisseur.

### III.2.2. Test de traction

Les essais de traction permettent de déterminer qualitativement si un polymère est fragile ou ductile, rigide ou flexible, ils permettent aussi de quantifier les propriétés mécaniques tels que le module d'élasticité, la résistance maximale ou contrainte au seuil et l'allongement à la rupture en traction.

Le test de traction est effectué sur une machine, de marque TA Instruments DMA Q800 (figure II.7). Un seul mode de sollicitation (DMA Controlled Force) est utilisé avec le mors

de tension ayant une rampe de force variant de 0 à 18N. Un capteur de déformation adapté au matériau mesure la déformation d'allonger l'éprouvette jusqu'à l'allongement maximale. La courbe  $\sigma = f(\epsilon)$  est tracée. Le test nous permet de mesurer la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ), l'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ), le module d'Young (E) et l'énergie de la rupture ( $E_r$ ).

Les éprouvettes sous la forme rectangulaire de 5.8 mm de longueur, 2 mm de largeur et 0.5 mm d'épaisseur, sont soumises à une sollicitation uniaxiale à vitesse constante de 10N/min pour les température 35°C, 80°C et 100°C.

• Déformation ( $\epsilon$ ) :

$$\epsilon(\%) = \frac{L-L_0}{L_0} \cdot 100$$

Où :

L : Longueur finale de l'éprouvette (partie linéaire étroite).

$L_0$  : Longueur initiale de l'éprouvette.

• Module d'Young E :

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

La figure II.8 montre l'aspect des éprouvettes après un essai de traction mécanique.

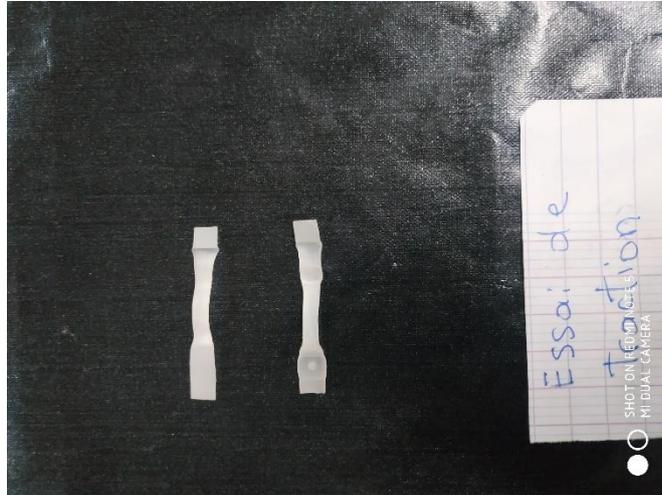


Figure II.8. Aspect d'éprouvettes de traction après l'essai mécanique

### III.3. Caractérisations rhéologiques

Tous les essais rhéologiques ont été réalisés en mode dynamique. Le principe de la rhéologie

dynamique consiste à imposer une déformation oscillatoire sinusoïdale en cisaillement (de pulsation

$\omega$  et d'amplitude  $\gamma_0$ ) à un échantillon et à mesurer la contrainte sinusoïdale  $\sigma$  qui en résulte :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \text{ et } \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \text{ avec } 0 \leq \delta \leq \pi / 2$$

La mesure du couple par le rhéomètre permet de déduire la valeur du déphasage  $\delta$  entre la sollicitation et la réponse. Lorsque  $\delta=0$ , le matériau est purement élastique ; lorsque  $\delta=\frac{\pi}{2}$ , le matériau est purement visqueux et lorsque le déphasage est compris entre ces deux valeurs, le matériau à un comportement viscoélastique [38].

Le module de cisaillement complexe  $G^*$  est défini par le rapport de la contrainte complexe et de la déformation complexe

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

Avec

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta), G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \text{ et } \tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$$

La viscosité de cisaillement complexe  $\eta^*$  est définie par le rapport de la contrainte complexe  $\sigma^*$  et du taux de cisaillement complexe  $d\gamma^*/dt$ . On peut également exprimer les parties réelle et imaginaire de  $\eta^*$  en fonction des modules visqueux  $G''$  et élastique  $G'$ .

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma^*}{i\omega\gamma^*} = \frac{G^*}{i\omega} = \frac{G' + iG''}{i\omega} = \frac{G''}{\omega} - i\frac{G'}{\omega}$$

Avec

$$\eta'(\omega) = \frac{G''}{\omega}, \eta''(\omega) = \frac{G'}{\omega}, |\eta^*| = \frac{\sqrt{G'+G''}}{\omega}.$$

Les mesures en rhéologie à l'état fondu sont réalisées avec un rhéomètre de type (dyscovery,TA instrement) (figure II.9) avec la géométrie plan-plan, Des plans parallèles de 40 mm de diamètre sont utilisés pour toute l'étude



**Figure II.9.** Rhéomètre discovery TA instrement, mode plan-plan ; (Laboratoire Macromolécules LRM).

Avant chaque test, le four est préchauffé à la température de mesure  $T_{mes}=180\text{ °C}$ , puis le disque de

polymère (d'épaisseur 0.6 ou 0.4 mm selon les essais) est placé entre les deux plans parallèles du rhéomètre. Le four est refermé et la température est maintenue à  $T_{mes}$  pendant 1 min pour fondre le polymère ; l'entrefer est alors fixé à 0.5 mm (ou 0.3 mm).

Le temps total écoulé entre l'insertion de l'échantillon de polymère et le démarrage du test rhéologique est précisément de 5 minutes.

Dans un premier temps, un balayage en déformation de 0,1 à 100 % est effectué, à des fréquences de 1 et 100 rad/s, afin de déterminer les limites de viscoélasticité linéaire du matériau étudié (dans le domaine linéaire, les modules dynamiques dépendent uniquement de la fréquence et de la température) Puis la stabilité thermique de l'échantillon au cours du temps est évaluée. Pour ce faire, une déformation de 5 % (restant dans le domaine linéaire) et une fréquence de 10 rad/s sont appliquées pendant une durée d'une heures et demi et à une température 180 °C. Cet essai permet de mettre en évidence les phénomènes de dégradation du matériau au cours du temps sous l'effet de la température. Enfin, un balayage en fréquence est réalisé sur chaque mélange. Cet essai permet de suivre l'évolution

des paramètres rhéologiques du polymère ( $\eta^*$ ,  $G'$ ,  $G''$ ...) sur une gamme de fréquence donnée. Les

mesures sont réalisées sur une plage de pulsations allant de 600 à 0.05 rad/s et à une déformation de

5 %, permettant de rester dans le domaine de linéarité des différents polymères tout au long de l'analyse tout en ayant un couple suffisamment élevé pour être dans le domaine de détection des capteurs du rhéomètre.

### **III.4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier(IR-TF)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier repose sur l'interaction entre la composante électrique de la radiation incidente avec les moments dipolaires des groupements chimiques constituants

l'échantillon, Chaque bande du spectre d'absorption est caractéristique d'un mode de vibration. La spectroscopie infrarouge fournit ainsi des renseignements sur la nature des groupements d'atomes et sur leur environnement chimique.

L'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lamber :

$$A = \varepsilon c l$$

$C$  (en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) : concentration de l'espèce absorbante,  $l$  (en m) : longueur du trajet optique.

$\varepsilon$  (en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$ ) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (IR-TF), modèle « Cary 640 FTIR » (figure II.10) dans un domaine de nombre d'ondes balayé de  $4000$  à  $400 \text{cm}^{-1}$ .



**Figure II.10.** Cary 640 FT ; (Laboratoire Macromolécules LRM)

# **CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION**

## CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

### I. INTRODUCTION

Le PLA est un matériau rigide et cassant qui, pour une large utilisation, nécessite d'être renforcé. Malheureusement, les propriétés mécaniques du PLA sont caractérisées par une faible tenue au choc, ainsi qu'une faible élongation et un comportement fragile. L'amélioration de ses propriétés peut se faire par un mélange avec d'autres matériaux en l'occurrence le PBS qui présente, comme le PLA, de bonnes propriétés de biodégradation. Le PBS présente des propriétés différentes du PLA, il a une grande flexibilité, une bonne résistance à l'impact, une bonne résistance thermique et chimique.

Les propriétés des mélanges PLA/PBS sont étudiées avec pour objectif l'obtention de meilleurs propriétés. Les interactions entre ces polymères en phase cristalline, en phase amorphe et à l'état fondu seront également évaluées.

Après avoir déterminé les conditions opératoires optimales pour la réalisation des mélanges de PLA et de PBS (déjà discuté dans le chapitre 2), nous étudierons les propriétés rhéologiques, thermiques, mécaniques et spectroscopiques des mélanges pour les compositions 0, 10, 20, 50 et 100 % en poids de PBS.

### II. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)

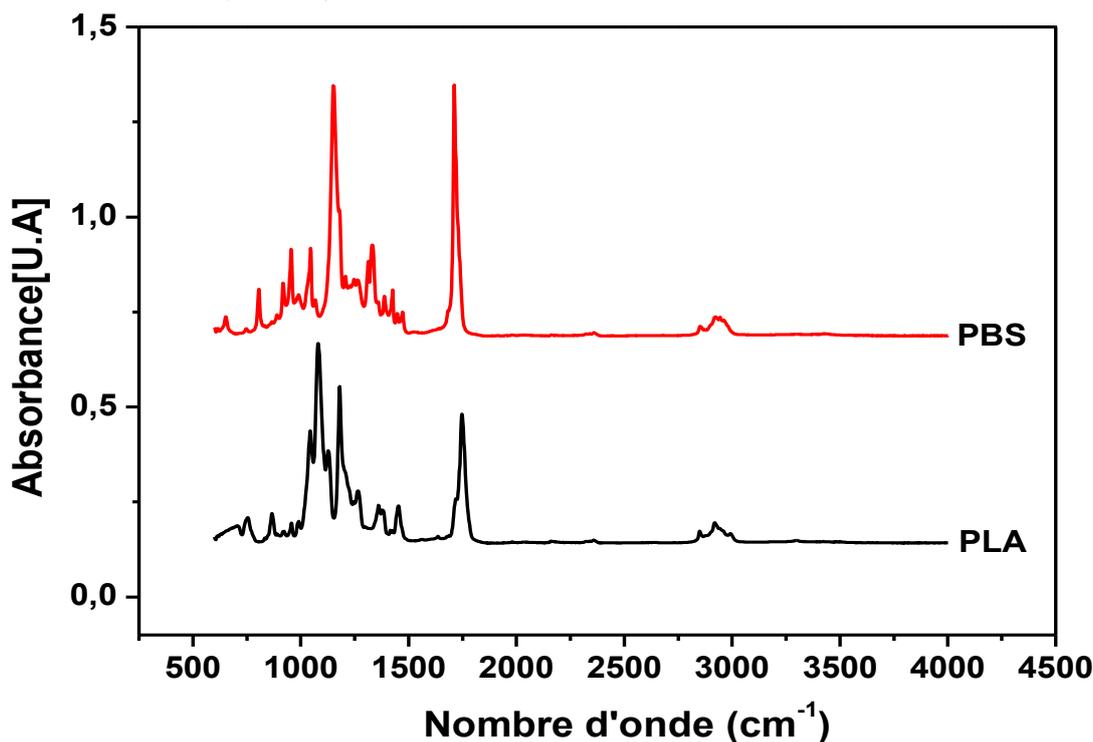
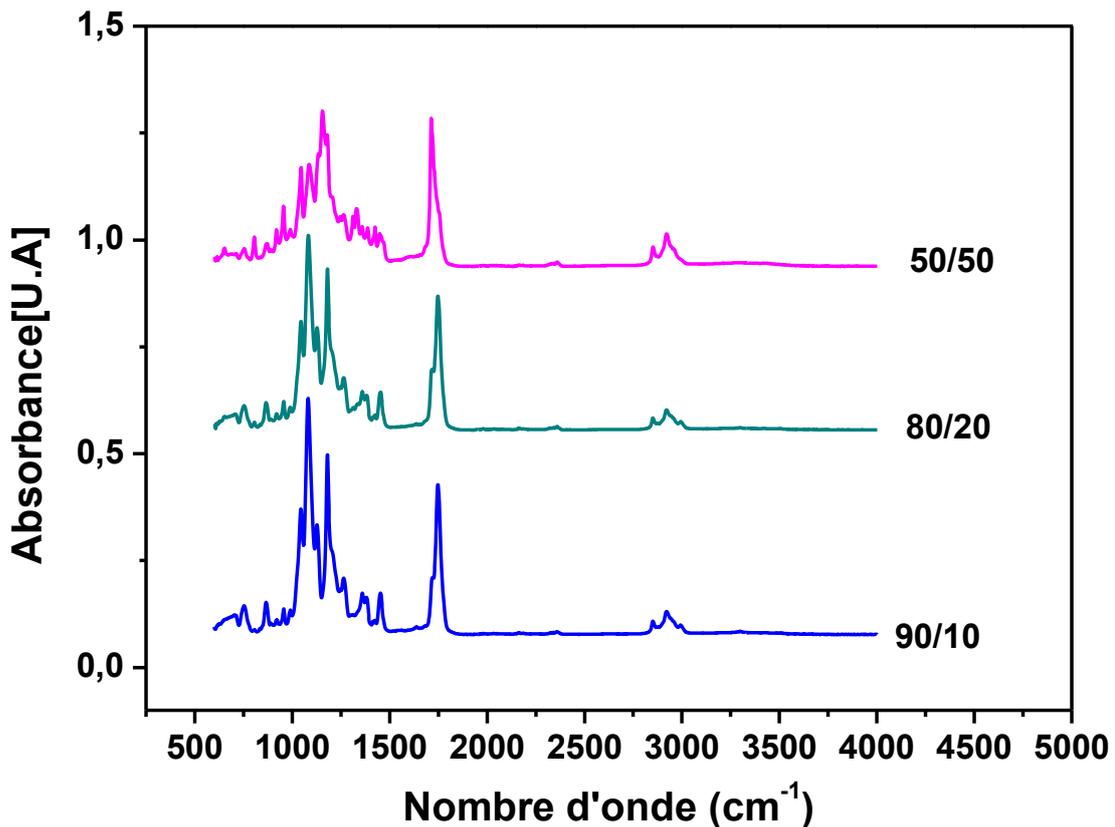


Figure III.1. Spectres infrarouges du PLA pur, du PBS pur

La figure III.1 représente les spectres infrarouges du PLA pur et du PBS pur. A partir de cette figure nous constatons ce qui suit :

- Dans la zone entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ , ce sont les bandes de vibration d'élongation des C-H. Le PLA et le PBS présente une bande d'absorption avec une faible intensité bien définie, alors que dans le cas du PBS les pics sont moins bien définis dans cette zone.
- Dans la zone entre 1750-1710  $\text{cm}^{-1}$ , ce sont les bandes de vibration d'élongation de la liaison C=O (1750-1710  $\text{cm}^{-1}$ ) avec une forte intensité pour le PBS (1712.12)  $\text{cm}^{-1}$  et moyenne intensité pour le PLA(1747  $\text{cm}^{-1}$ ).
- La zone entre 1152-1045  $\text{cm}^{-1}$  représente les bandes des vibrations d'élongation de la liaison C-O ester deux bandes(moyenne/forte) pour le PBS et deux bandes fortes (1179-1081  $\text{cm}^{-1}$ ) aux celle du PLA pur.



**Figure III.2.** Spectres infrarouges des différents mélanges 90/10, 80/20 ,50/50.

D'après la figure III.2 on peut caractériser les formulations par :

- La zone entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérise les bandes de vibrations d'élongation des C-H. Les mélanges de composition 90/10, 80/20 et 50/50 présentent une bande d'absorption avec une faible intensité bien définie.

- Une bande d'absorption à  $1745\text{ cm}^{-1}$  est commune aux deux polymères, elle correspond aux vibrations d'élongation des groupements C=O.

- Dans la zone entre  $1050$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$ , deux bandes sont observées, une bande forte et moyenne pour les mélanges 90/10, 80/20 et une bande moyenne pour le mélange 50/50 qui correspondent à aux vibrations d'élongation des groupements C-O d'esters.

Sur les différents spectres des mélanges, il est possible d'identifier les spécificités de chaque polymère présent. La prédominance du PLA se retrouve dans le mélange au composition 90/10, 20/80, puis avec l'augmentation de la quantité de PBS, des caractéristiques liées à ce polymère apparaissent dans les mélanges pour devenir prédominantes dans le mélange au composition 50/50.

Les spectres FTIR ne montrent aucune dégradation thermique lors de l'élaboration des échantillons PLA et PBS purs et leurs mélanges.

### III. ETUDE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MELANGES

Les figures III.3 et III.4 représentent l'évolution du module élastique  $G'$  et du module de perte  $G''$  aux fréquences angulaires 1, 10 et 100 rad/s.

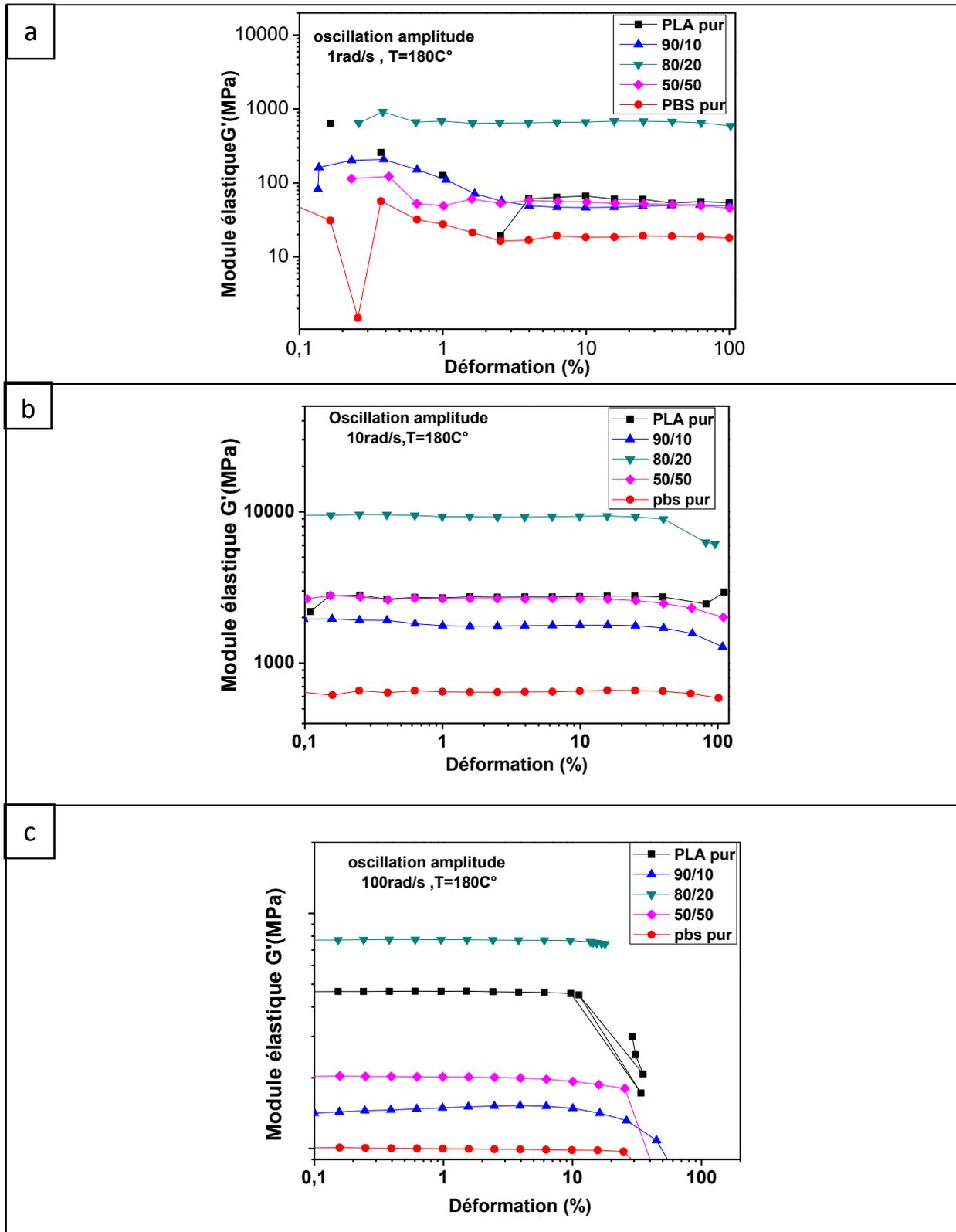
Ce balayage permet de déterminer l'étendue du domaine de la réponse linéaire de viscoélasticité (DVEL) qui est caractérisée par la déformation critique  $\gamma_c$ , à partir de laquelle les modules commencent à diminuer.

Le PLA et le PBS ont certaines propriétés spécifiques telles qu'une stabilité thermique réduite et une sensibilité importante à l'humidité. Dans un premier temps, les propriétés rhéologiques des polymères « purs » ont été étudiées afin de déterminer les conditions opératoires adéquates pour la réalisation des mélanges. La connaissance des propriétés des composants initiaux est nécessaire pour interpréter correctement les résultats obtenus pour les mélanges.

#### III.1 Balayages en déformation

Afin de déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire (DVEL) du PLA, du PBS et leurs mélanges, des balayages en déformation de 0,1 à 100 % ont été effectués pour des pulsations de 1, 10 et 100 rad/s à une température de  $180^\circ\text{C}$ . Pour la fréquence 1 rad/s et pour la déformation comprise entre 3% et 100%, le PLA, le PBS et leurs mélanges se trouvent dans le domaine linéaire. A la pulsation de 10 rad/s, la déformation critique  $\gamma_c$  est située vers 30% au-delà de laquelle on entre dans le domaine de viscoélasticité non linéaire.

Dans le cas de la pulsation 100 rad/s le domaine devient non linéaire au-delà de 10 % de la déformation.



**Figure III.3.** Module de stockage  $G'$  des mélange PLA/PBS en fonction de la déformation à  $180^\circ\text{C}$

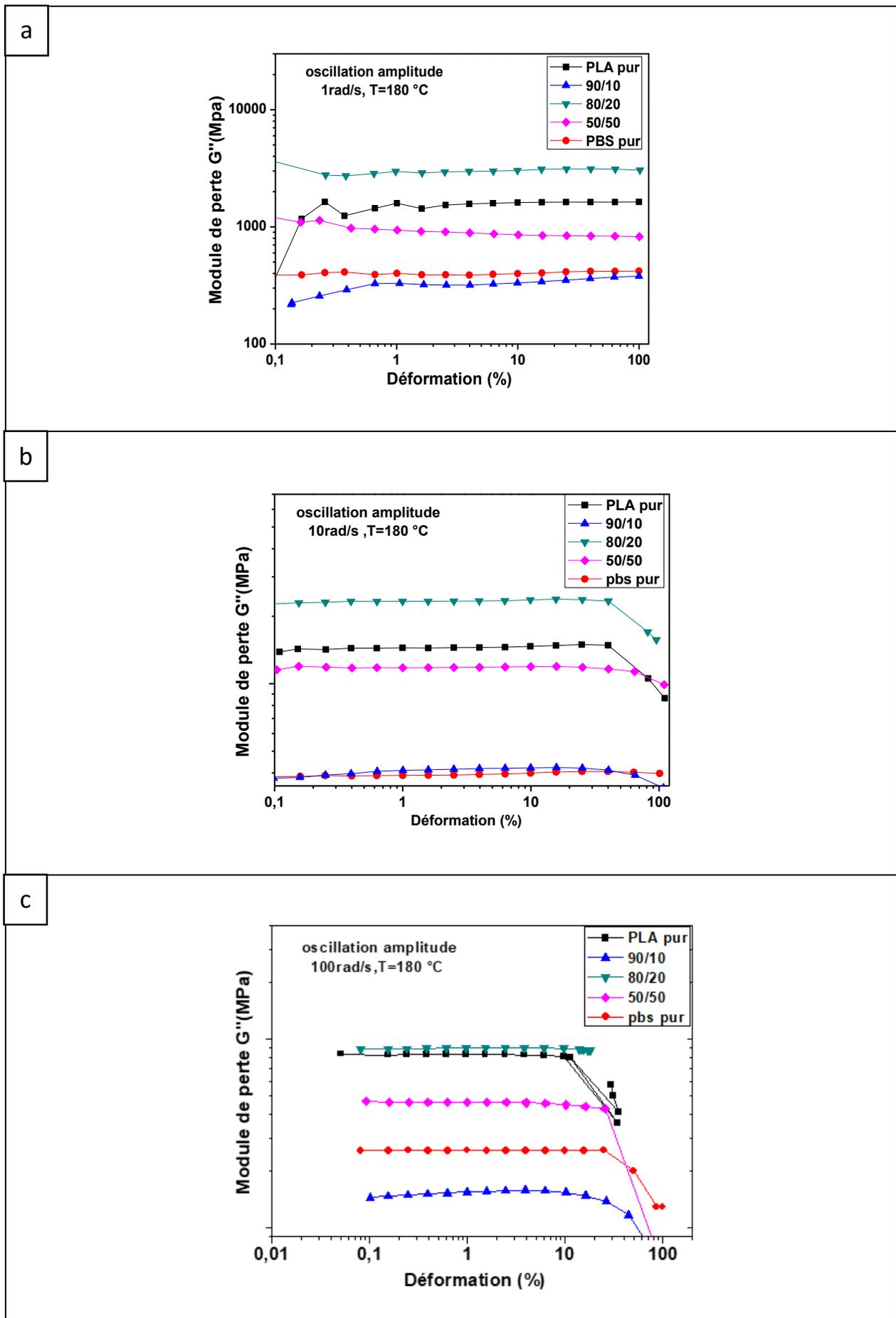
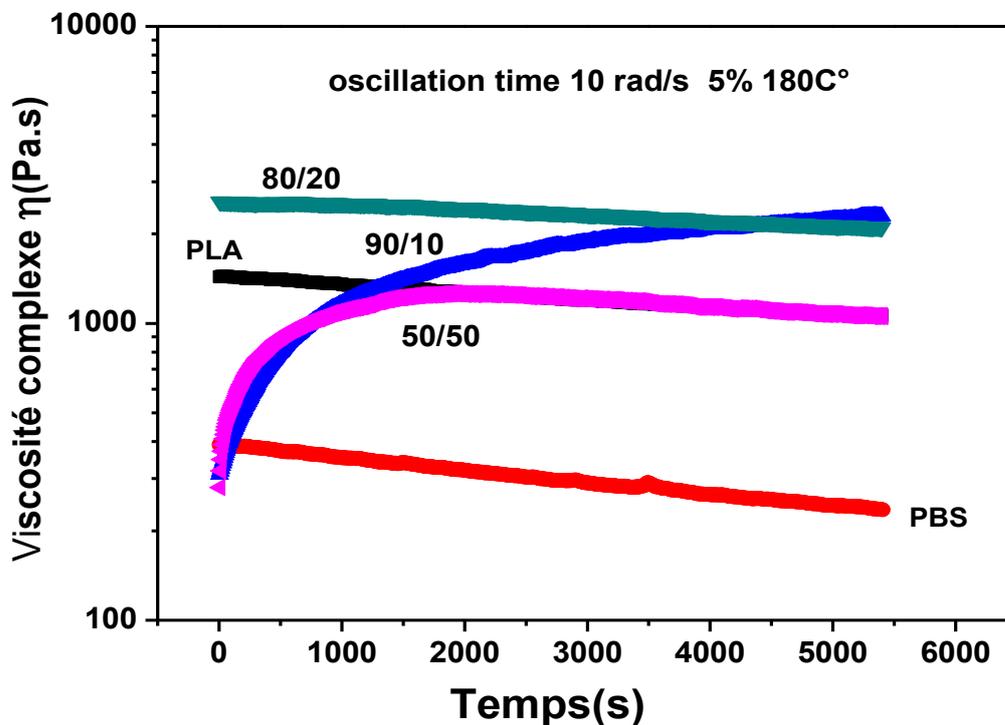


Figure III.4. Module de perte  $G''$  des mélange PLA/PBS en fonction de la déformation à 180 °C.

### III.2 Stabilité thermique

Le PLA et PBS ont certaines propriétés spécifiques telles qu'une stabilité thermique réduite et une sensibilité importante à l'humidité. Afin de déterminer les conditions opératoires adéquates pour la réalisation des mélanges et les précautions nécessaires à prendre avant et pendant l'étude de leurs propriétés, l'évolution de la viscosité complexe à une fréquence angulaire de 10 rad/s, une déformation de 5% et une température de 180°C, a été suivie au cours d'une heure et demie. La stabilité thermique est relatée par la figure III.5 à travers l'évolution de la viscosité complexe dans le temps.



**Figure III.5.** Viscosité complexe des différents mélanges PLA/PBS en fonction du temps à 180°C du PLA, PBS et leur mélanges PLA/PBS 90/10, 80/20 et 50/50

Une chute monotone de la viscosité complexe d'environ 40, 26 et 17% est observée durant un temps d'une heure et demi, respectivement pour le PLA pur, le PBS pur et le mélange 80/20. Deux effets peuvent causer cette chute de viscosité, la dégradation thermique et le déenchevêtrement des chaînes moléculaires.

Plusieurs auteurs [39], [40], [41] ont montré que le déenchevêtrement est caractérisé principalement par une chute de la viscosité. Les résultats expérimentaux montrent qu'un cisaillement préalable est susceptible de modifier les propriétés rhéologiques d'un polymère. Cette modification du comportement rhéologique est généralement décrite par le déenchevêtrement et réenchevêtrement des chaînes moléculaires du terme anglais de

"shear refinement". Nous considérons que la chute de la viscosité est due seulement au phénomène du déenchevêtrement vu que l'analyse FTIR n'a pas montrée de dégradation lors de l'élaboration des échantillons étudiés.

Iwata [39], Yamazaki et al. [40] et Psarsky et al. [41] attribuent le phénomène de "shear refinement" à la modification des enchevêtrements, qui sont des nœuds topologiques intra- et intermoléculaires. Ils admettent implicitement que la conformation obtenue par le traitement thermomécanique sera conservée lors de la cristallisation, puis de la fusion ultérieure du matériau. Lors de la fusion, le réenchevêtrement des chaînes à partir d'un état initialement désenchevêtré peut-être un processus très lent. Ce comportement « shear refinement » été mis en évidence à partir d'un échantillon totalement enchevêtré et qui se décrit par de l'évolution de la viscosité dans le temps comme suit;

- les temps courts ; la viscosité montre une augmentation-diminution–plateau (déenchevêtrement)
- les longs temps ; la viscosité montre une diminution–plateau (réenchevêtrement)

Parmi le protocole de mesure, les effets influençant la modification de la viscosité sont :

- le temps de cisaillement ;
- le taux de cisaillement ;
- la température de fusion.

Tous les échantillons utilisés dans cette étude sont obtenus directement par la fusion du matériau suivi d'une trempe dans l'eau froide sans recuit préalable, les échantillons se trouvent ainsi dans un état amorphe. Une diminution lente de la viscosité est observée durant un essai de 5400 s pour le PLA, le PBS ainsi que les composants 50/50 et 80/20. Ce pseudo plateau de la viscosité caractérise le déenchevêtrement et la perte de viscosité peut représenter un déenchevêtrement des résidus des enchevêtrements résultant de l'élaboration.

La forte chute (40%) de la viscosité du PBS s'explique éventuellement par une dégradation causée par la température de l'élaboration (180°C) qui est largement plus grande que sa température de fusion (115°C). Le fait le plus plausible est la grandeur et le temps d'application du pré-cisaillement de 10 s<sup>-1</sup> durant 5 mn. Aussi, vu que notre échantillon de référence est obtenu directement par une trempe dans l'eau froide et qui n'a pas reçu de recuit, cette perte de viscosité peut représenter un déenchevêtrement des résidus des enchevêtrements résultant de l'élaboration.

D'autre part on constate une augmentation très importante de la viscosité complexe (de 300 à 2800 Pa.s) pour le mélange de composition 90/10, due éventuellement l'augmentation de la densité d'enchevêtrement dans l'état fondu. Cela veut dire tout simplement qu'on est toujours dans le domaine de montée de la viscosité dans le temps et que le plateau de déenchevêtrement est au-delà d'une heure et demi, limite de notre expérimentation.

Dans le cas du mélange 50/50 la viscosité complexe augmente fortement (de 300 à 1200 Pa.s) pendant les vingt-cinq premières minutes, ensuite se confond avec celle du PLA pur. Ceci s'explique par le même phénomène d'enchevêtrement et déenchevêtrement entre les chaînes polymères qui commence avec la diminution lente de la viscosité durant le temps restant.

Notons que les principaux paramètres qui peuvent influencer cette perte de viscosité sont le pré-cisaillement, le temps de résidence du matériau à une température donnée, la température de fusion, le phénomène déenchevêtrement-déenchevêtrement « shear refiment ».

### III.3. Balayages en fréquence

Des balayages en fréquence ont été effectués à la température de 180°C pour une déformation de 5 %.

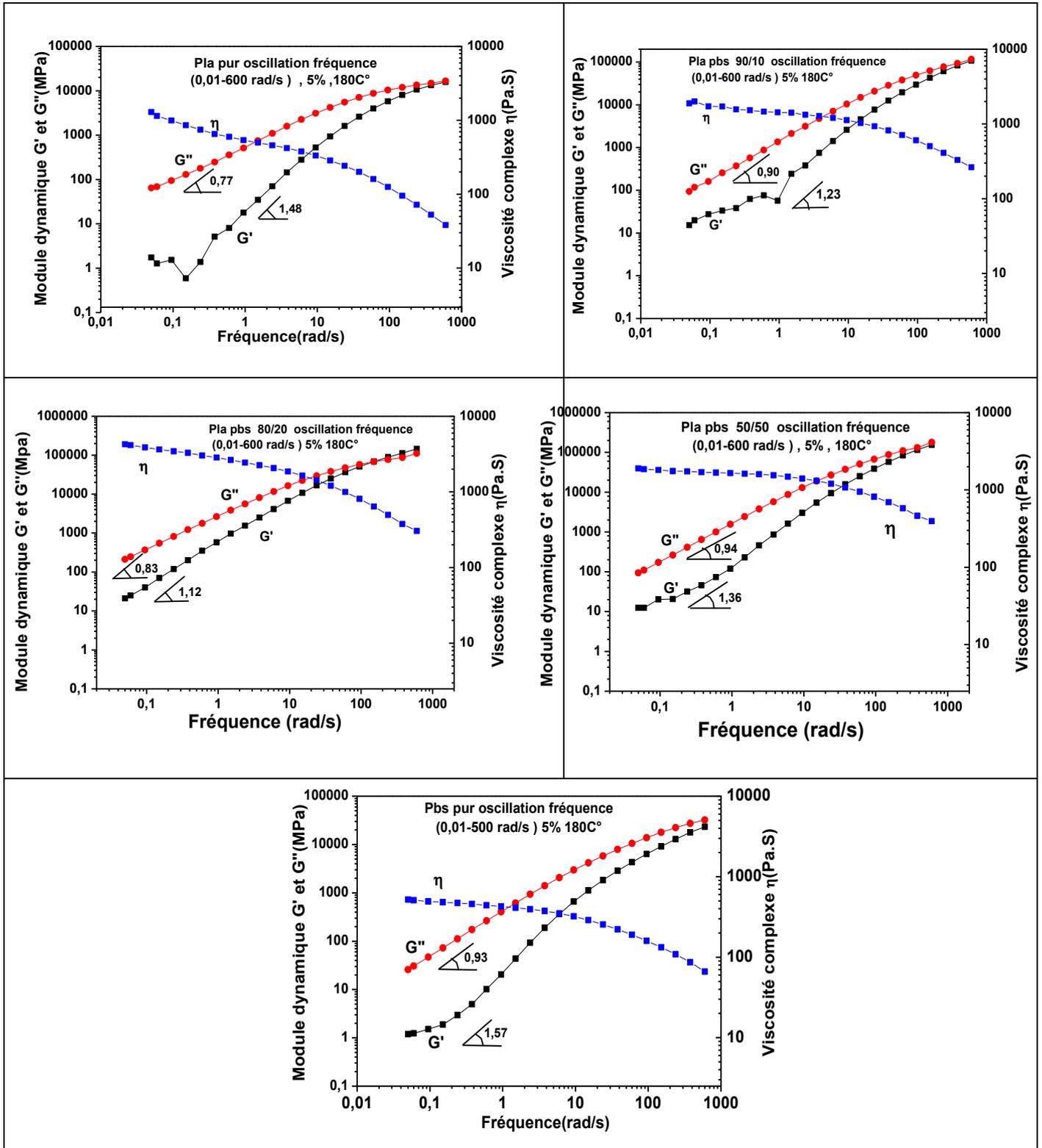


Figure III.6. Evolution du module dynamique et de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire pour PLA et PBS et leurs mélanges à T = 180°C

Les mesures ont été réalisées sur une plage de pulsations allant de 600 à 0.01rad/s, en raison de la dégradation du polymère au cours des longs temps (ou faibles fréquences). Les résultats de l'étude rhéologique en régime dynamique sont illustrés dans la figure III.6. Cette figure montre le module de conservation, le module de perte et de la viscosité complexe des homopolymères et des mélanges en fonction de la fréquence angulaire à 180 °C. Pour toutes les compositions, le module de conservation augmente avec l'augmentation de la fréquence. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'aux faibles fréquences, les chaînes macromoléculaires peuvent se réorganiser, mais, au fur et à mesure que la fréquence augmente, elles auront moins de temps pour se relaxer. Il peut être aussi noté que le PBS pur possède un module de conservation beaucoup plus élevé que celui du PLA ce qui indique que le PBS est beaucoup plus élastique que le PLA pour les hautes fréquences dû à la plus grande masse moléculaire du PBSU-DCH.

Pour les mélanges, les valeurs du module de conservation augmentent avec l'augmentation de la teneur en PBS. Ce résultat montre que les mélanges deviennent plus élastiques avec l'incorporation du PBS.

L'évolution du module de perte est similaire à celle du module de conservation pour les différentes formulations. Pour les faibles fréquences (<1 rad/s), le PLA et les mélanges possèdent des modules de perte supérieurs à celui du PBS, cependant, pour des fréquences supérieures à 10 rad/s, l'inverse est observé où le PBS et les mélanges exhibent les valeurs les plus élevées.

A partir de ces résultats, il peut être également constaté que le module de perte est supérieur au module de conservation pour toutes les formulations (PLA, PBS et les mélanges), ainsi l'énergie dissipée est plus élevée que l'énergie conservée surtout aux basses fréquences.

La figure III.6 montre une diminution de la viscosité complexe avec l'augmentation de la fréquence pour toutes les compositions indiquant ainsi un comportement rhéofluidifiant vers les hautes fréquences. Le PBS pur et le mélange 50/50 présente un plateau newtonien avec des pentes pour  $G'$  et  $G''$  de 1.57 et 0.93 pour le PBS et (1.36 et 0.94) pour PLA/PBS 50/50%. Alors que le PLA pur, le mélange 90/10 et 80/20 ne présentent pas de tel plateau et leur viscosité augmente vers les basses fréquences. Le PLA pur et les mélanges ont des viscosités plus élevées que celle du PBS pur pour les fréquences (<40 rad/s), mais à des fréquences supérieures à 40 rad/s, le mélange 50/50 est plus visqueux.

La figure III.7 récapitule l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence du PLA et du PBS ainsi que leur mélange. Le plateau newtonien s'étend jusqu'à 10 rad/s

environ. L'augmentation de la viscosité complexe vers les basses fréquences est la conséquence du phénomène de « shear refinement ». Dans d'autres cas une baisse de viscosité peut être aussi dû éventuellement à la dégradation thermique les balayages en fréquence sont effectués des hautes pulsations vers les faibles pulsations : les valeurs correspondant aux faibles pulsations (qui sont les plus longues à mesurer) sont donc mesurées en dernier, d'où la plus faible viscosité enregistrée. Donc nous pouvons dire que dans ce domaine de faibles fréquences il y a une compétition entre ces deux phénomènes « la dégradation et l'enchevêtrement des chaînes » qui sont souvent très difficilement découplés.

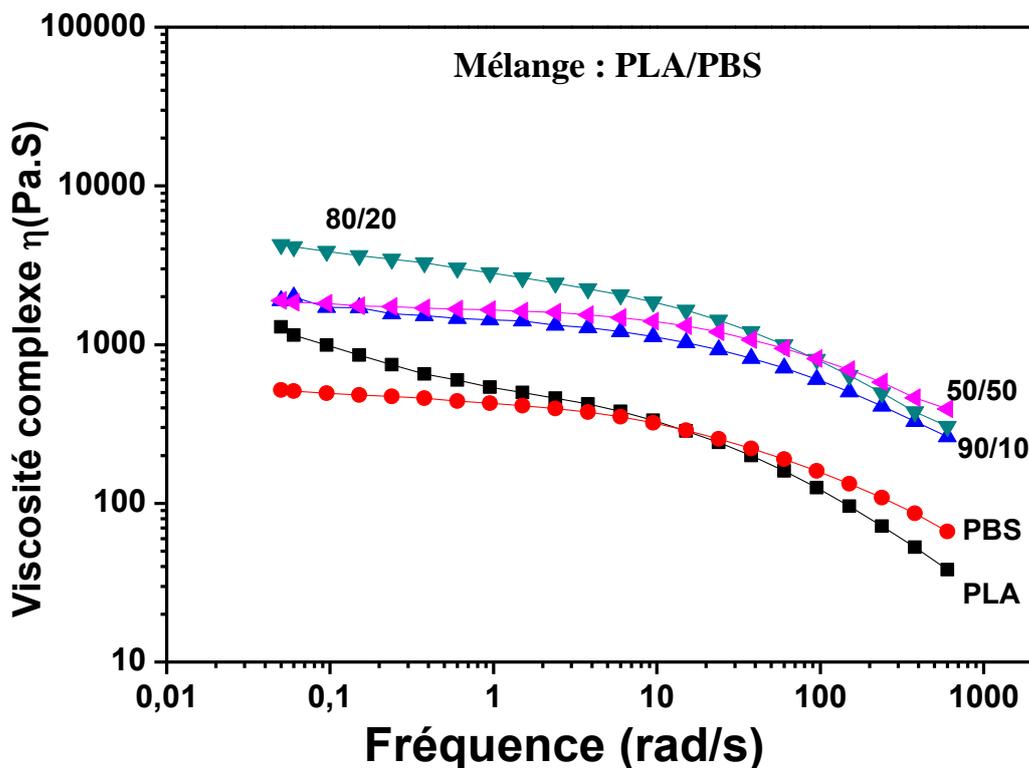
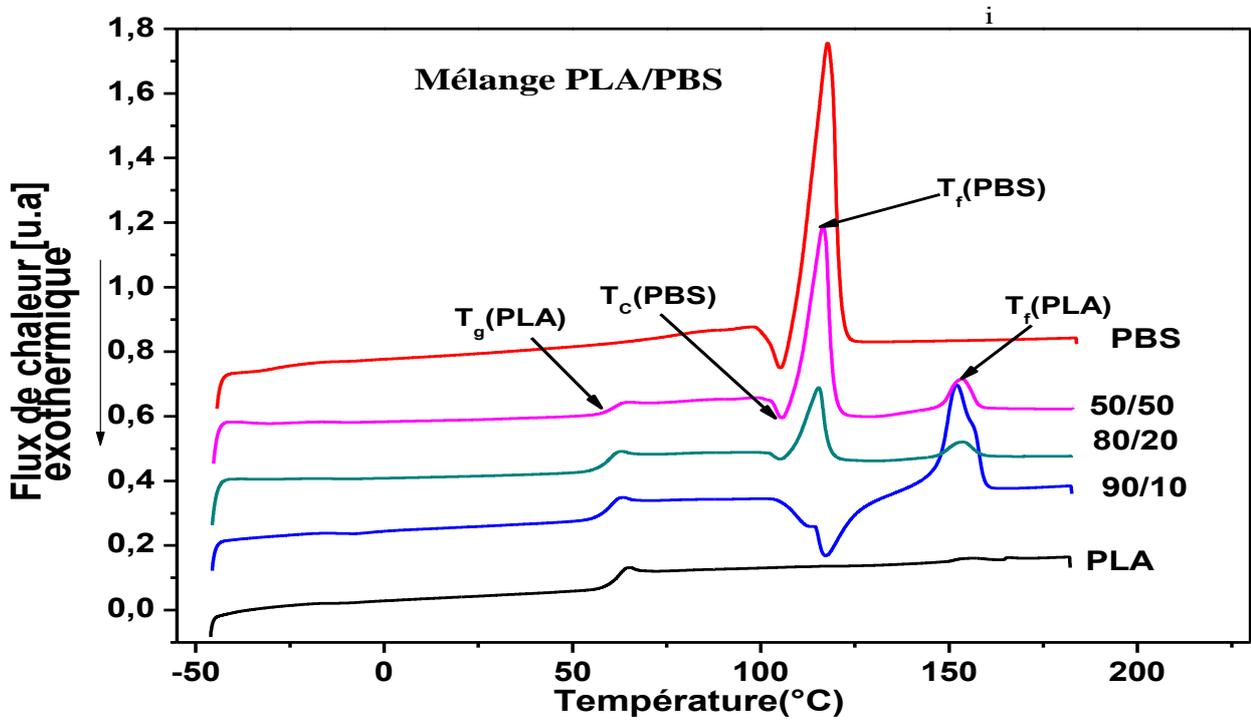


Figure III.7. Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire à T = 180°C pour les différentes formulations (PLA,PBS,les mélanges)

#### IV. PROPRIETES THERMIQUES

La figure III.8 représente les différents thermogrammes enregistrés lors de la deuxième chauffe, du PLA, du PBS et les mélanges PLA/PBS de différentes compositions 90/10,80/20 et 50/50.



**Figure III.8.** Thermogrammes de mélanges PLA/PBS de différentes compositions obtenus lors de la deuxième chauffe de -60 à 180°C à la vitesse de 10°C/min

Le Tableau 5 récapitule les données en DSC pour les différentes transitions thermiques (température de la transition vitreuse  $T_g$ , température de fusion  $T_f$ , température de cristallisation  $T_c$ , les enthalpies de fusion et de cristallisation).

**Tableau III.1.** Propriétés thermiques des mélanges PLA/PBS

Mélange PLA/PBS	$T_g^{PLA}$ (°C)	$T_c^{PLA}$ (°C)	$T_f^{PLA}$ (°C)	$\Delta H_f$ (j/g)	$\Delta H_c$ (j/g)	$\chi_c^{PLA}$ (%)
<i>PLA pur</i>	59.70	–	152.39	0.33	0	0,35
<i>PLA/PBS(90/10)</i>	56.33	113.87	148.65	18.89	11.64	7,80
<i>PLA/PBS(80/20)</i>	56.84	114.72	149.11	12.00	05.43	7,07
<i>PLA/PBS(50/50)</i>	57.97	–	151.01	06.12	–	6,58
<i>PBS pur</i>	–	–	–	–	–	–
	$T_g^{PBS}$ (°C)	$T_c^{PBS}$ (°C)	$T_f^{PBS}$ (°C)	$\Delta H_f$ (j/g)	$\Delta H_c$ (j/g)	$\chi_c^{PBS}$ (%)
	–	–	–	–	–	–
	–	–	–	–	–	–
	-32.35	–	111.64	4,607	0	0.83
	-35.39	102.57	113.40	17,42	1.08	7.41
	-33.38	100.72	113.20	37,35	3.32	30.8

Le taux de cristallinité dans un mélange de polymère est déterminé par les équations suivantes :

$$\chi_C^{PBS} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^\circ \times W\%} \times 100\%$$

$$\chi_C^{PLA} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^\circ \times W\%} \times 100\%$$

Où :

$W_{PLA}$  et  $W_{PBS}$  sont les fractions massiques de PLA et de PBS dans le mélange.

$\Delta H_f^\circ(PLA)$  et  $\Delta H_f^\circ(PBS)$  sont les enthalpies de fusion du PLA et du PBS 100% cristallin.

$\Delta H_f(PLA)$  et  $\Delta H_f(PBS)$  sont les enthalpies de fusion du PLA et du PBS

$\Delta H_c$  est l'enthalpie de cristallisation froide du PLA et PBS.

Le PLA pur est amorphe et présente une seule  $T_g$  égale à  $59.8^\circ$ , le PBS est semi cristallin avec une  $T_g$  de  $-33.4^\circ C$ , une  $T_c$  de  $100.7$  et une  $T_f$  de  $113^\circ C$ . Le mélange 90/10 a un pic de fusion, un pic de cristallisation et une seule  $T_g$  confirmant ainsi la miscibilité de ce mélange. Dans le cas des mélanges aux ratios (80/20) et (50/50) nous observons deux  $T_g$  et deux  $T_f$ . La présence de deux  $T_g$  distinctes montre l'immiscibilité du PLA et du PBS. Nous remarquons d'une manière générale, dans le cas des mélanges, les pics de fusion et les  $T_g$  observées varient en fonction de la composition du mélange.

Au dessus de la composition PLA /PBS 90/20, la  $T_g$  commence à augmenter du fait de la cristallisation du PBS.

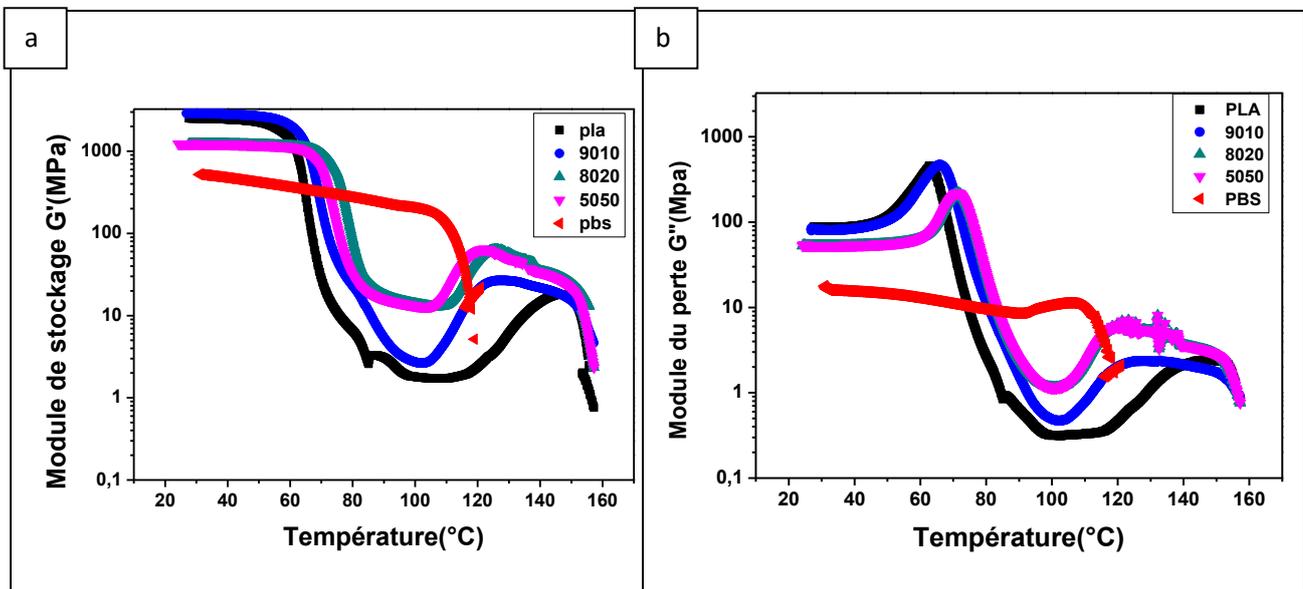
### Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité de tous les composants des mélanges à base de PLA augmente légèrement de 0.35 à environ 7% en fonction du taux d'incorporation de PBS. Pour le mélanges 50/50 à base de PBS et d'une manière générale au-delà de l'inversion de phase du mélange,  $\chi_c$  (PBS) reste constant. Cela pourrait être relié au fait que le PLA cristallise à des températures supérieures à celle du PBS, limitant ainsi la mobilité des chaînes de PBS, ce qui est particulièrement plausible lorsque le PLA est la phase continue du mélange.

## V. PROPRIETE MECANIQUE ET DYNAMIQUE

### V.1. Test dynamique

La figures III.9 représente le module de conservation  $G'$  et le module de perte  $G''$  en fonction de la température pour le PLA, le PBS et leurs mélanges. Le module de conservation (figure III.9.a) à l'état vitreux (module vitreux) du PLA pur est de l'ordre de 2.5 GPa, celui des mélanges PLA/PBS est de 3 GPa pour 90/10, 1.3 GPa pour 80/20 et 1.1 GPa pour le mélange 50/50. Les valeurs sont tout à fait classiques pour un polymère vitreux. Une diminution du module vitreux est observée pour le PLA pur et le mélange 50/50 d'environ 2GPa. Le PBS pur, dans la même gamme de température (35°C à 60°C) est dans un état caoutchouteux avec un module plateau  $G_0$  d'environ 350 MPa.



**Figure III.9.** Evolution du module dynamique  $G'$  et  $G''$  en fonction de la température à  $f = 1$  Hz ; (a) Module de conservation  $G'$ ; (b) module de perte  $G''$

Une chute du module  $G'$  se produit autour de 60-80°C qui correspond à la relaxation principale  $\alpha$  du matériau qui est une image de la température de la transition vitreuse, c'est à dire son passage de l'état vitreux à l'état -caoutchouteux.

L'augmentation des modules  $G'$  au-delà de 80°C caractérise la cristallisation du matériau (représentée par la température  $T_c$ ) qui donne un peu plus de cohésion au matériau.

Le PLA pur montre une cristallinité vers 120°C tandis que celles des mélanges 90/10 et 80/20 elles sont aux alentours de 104 et 112°C. La technique DSC a montré des  $T_c$  égales à 113 et 114°C pour ces deux derniers mélanges. Pour le PLA pur la DSC n'a pas montré de cristallinité, ceci est dû éventuellement aux techniques qui sont différentes et

l'apparition de cristallinité induite dans le cas de la DMA et une vitesse de chauffe différente.

Le module de perte  $G''$  en fonction de la température dans la figure III.9.b fournit des informations sur la dispersion et la distribution du PBS dans la phase amorphe du PLA. Nous pouvons également noter que l'aire du pic de  $G''$ , liée à l'énergie nécessaire pour activer les mobilités moléculaires au sein du matériau, est différente suivant les compositions.

Il semble donc que les mobilités moléculaires au sein du mélanges 90/10 sont plus facilement activables que celles au sein du PLA pur et les mélanges 80/20, 50/50. Dans leurs travaux sur les phénomènes de mobilité moléculaire David et al. [42] ont montré que l'énergie nécessaire à l'activation des mobilités moléculaires d'un matériau diminue avec l'augmentation de l'ordre de celui-ci.

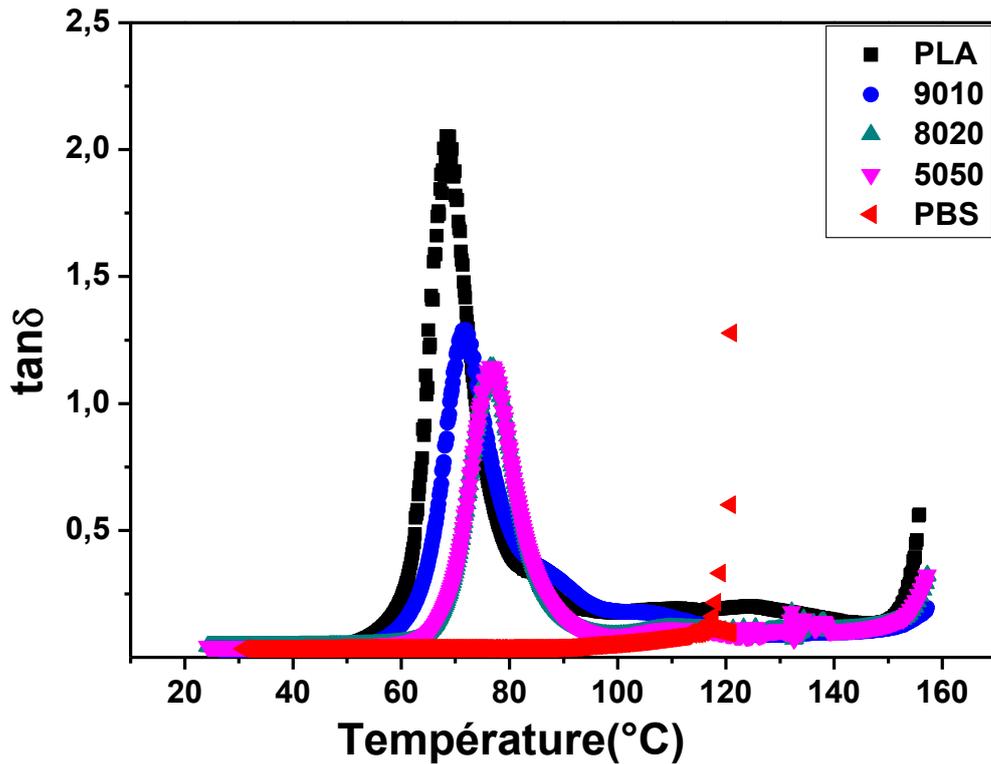
#### ***Comportement thermomécanique au voisinage de la température de transition alpha ( $T\alpha$ )***

L'un des critères intéressants pour évaluer la compatibilité en phase amorphe des polymères en mélange est le suivi de leur  $T_g$ . Dans les mélanges miscibles, un mélange intime à une échelle moléculaire est obtenu et une seule  $T_g$  est observée, dont la valeur est intermédiaire de celles des composants purs. Lorsqu'un mélange possède deux  $T_g$  ayant les mêmes valeurs que celles des composants, le système est complètement immiscible en phase amorphe. Cependant, les  $T\alpha$  de mélanges complètement immiscibles peuvent également varier en fonction de la composition du mélange.

Les figures III.10 donnent le suivi de la  $\tan\delta$  des mélanges à proximité des  $T_g$  du composé PLA pur. Par contre, vu l'indisponibilité de l'azote liquide pour accéder aux basses températures, nous ne pourrions pas décrire le suivi de la  $\tan\delta$  des mélanges à proximité des  $T_g$  du composé PBS pur.

Le Tableau III.2 résume les valeurs des  $T\alpha$ , la relaxation principale, mesurées à partir des pics de la  $\tan\delta$ .

La  $T\alpha$  du PLA pur est de 68.88°C. Le mélange 90/10 a une seule  $T\alpha$  égale à 70.9°C prouvant que le mélange PLA/PBS est miscible.



**Figure III.10.**Tangente de perte des mélanges PLA/PBS de différentes compositions.

On observe pour les mélanges PLA/PBS 80/20 et 50/50 deux  $T_{\alpha}$  suggérant que les polymères ne sont pas miscibles en phase amorphe. La  $T_g$  aux alentours du PLA augmente avec la composition du PBS avec une diminution de l'intensité du pic ce qui est due à l'augmentation de la cristallinité du PBS comme le montre le tableau suivant.

**Tableau III.2.**Température de transition vitreuse aux alentours du PLA et PBS pour les différents mélanges.

Mélange PLA /PBS	Relaxation de type $\alpha$ ( $T_g$ ) (DMA) $T_g$ (°C) aux alentours du PLA	$T_g$ (°C) aux alentours du PBS (données DSC, non accessibles par la DMA)
PLA pur	68.88	—
90/10	70.90	—
80/20	77.48	-32.35
50/50	77.48	-35.39
PBS pur	—	-33.38

**V.2. Test de traction**

Les Figures 27 donnent l'évolution des courbes contraintes-déformations en traction des mélanges PLA/PBS, pour les températures 35, 80 et 100°C. Les limites techniques de la machine de la Q800 ne permettent pas de suivre la contrainte au seuil et les propriétés à la rupture des échantillons. Nous nous intéressons donc particulièrement à l'évolution du module d'Young en traction en fonction de la composition des mélanges de PBS pour les températures 35, 80 et 100°C, relatée dans le tableau 7.

**Tableau III.3.**Module de Young des mélanges (PLA/PBS) pour les température 35°C, 80°C et 100°C.

Température	Module de Young (MPa)		
	35°C	80°C	100°C
PLA pur	2204,00	2,00	1,00
PLA/PBS (90/10)	1353,00	16,00	14,00
PLA/PBS (80/20)	782,00	10,00	9,00
PLA/PBS (50/50)	403,00	57,00	34,00
PBS pur	383,00	137,00	88,00

Aux alentours de la température ambiante (35°C), bien au-dessous de la transition vitreuse du PLA, il ressort clairement de la figure III.11 que le module de Young (2204 MPa pour PLA pur) a diminué d'environ 80% pour le mélange 50/50 (403 MPa). Cette tendance à la baisse du module (plastification), est en bon accord avec les travaux de McCarthy [43]. Pour les échantillons étirés à 80 et 100°C, la zone d'étirement est bien au-dessus de la transition vitreuse du PLA et caractérisée par une forte élasticité combinée avec les différentes cristallinités du PLA et du PBS. Il est tout à fait logique d'avoir un très faible module de Young pour les PLA pur pour ces deux températures (80 et 100°C). Ce qui est paradoxale c'est au lieu d'avoir chute du module (plastification), nous avons une augmentation, cela peut s'expliquer tout simplement par le fait que le PLA cristallise largement après le PBS qui empêche la mobilité des chaînes. Le durcissement du matériau induit par le mode de traction longitudinal est un autre phénomène de cristallisation induite (écrouissage) qui fait aussi augmenter le module de Young.

Les Figures III.12 donnent l'évolution des modules de Young des mélanges PLA/PBS en fonction de la composition en PBS, pour les températures 35, 80 et 100°C. On peut voir à partir de la figure III.12 que, pour la température 35°C, jusqu'à la composition de mélange 90/10 (PLA / PBS), le module est proche de la ligne de la règle de mélange, ce qui signifie que le PLA et le PBS présentent une compatibilité, ce qui a été aussi vérifié par les analyses DSC et DMA. A partir de la composition 80/20 le mélange s'éloigne de la loi de mélange et le système devient immiscible, ce qui a été aussi prouver par les analyses DSC et DMA avec deux Tg.

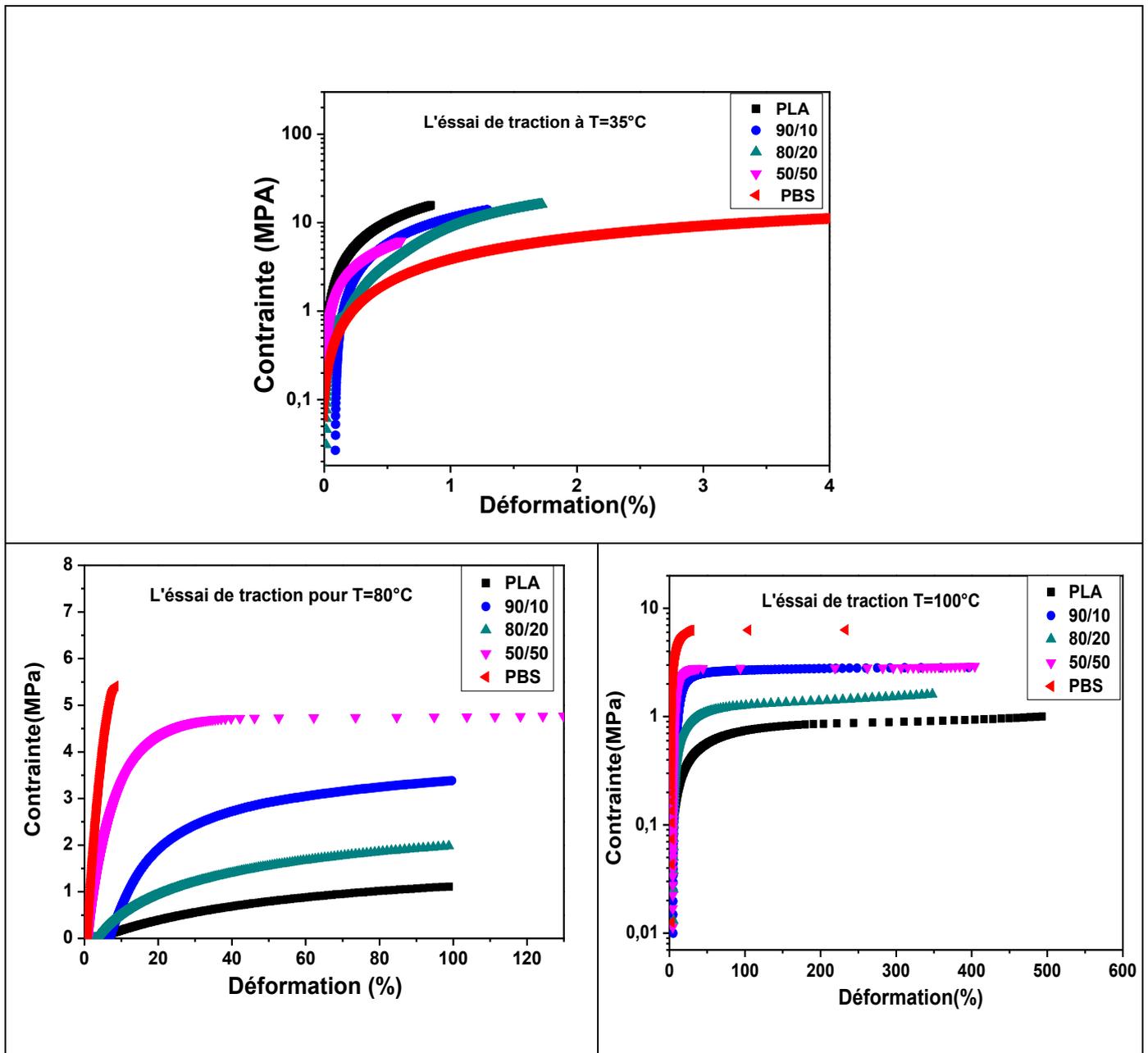


Figure III.11. Courbes de traction des mélanges PLA/PBS à une vitesse de force 10N/min Pour des températures 35°C,80°C,100°C.

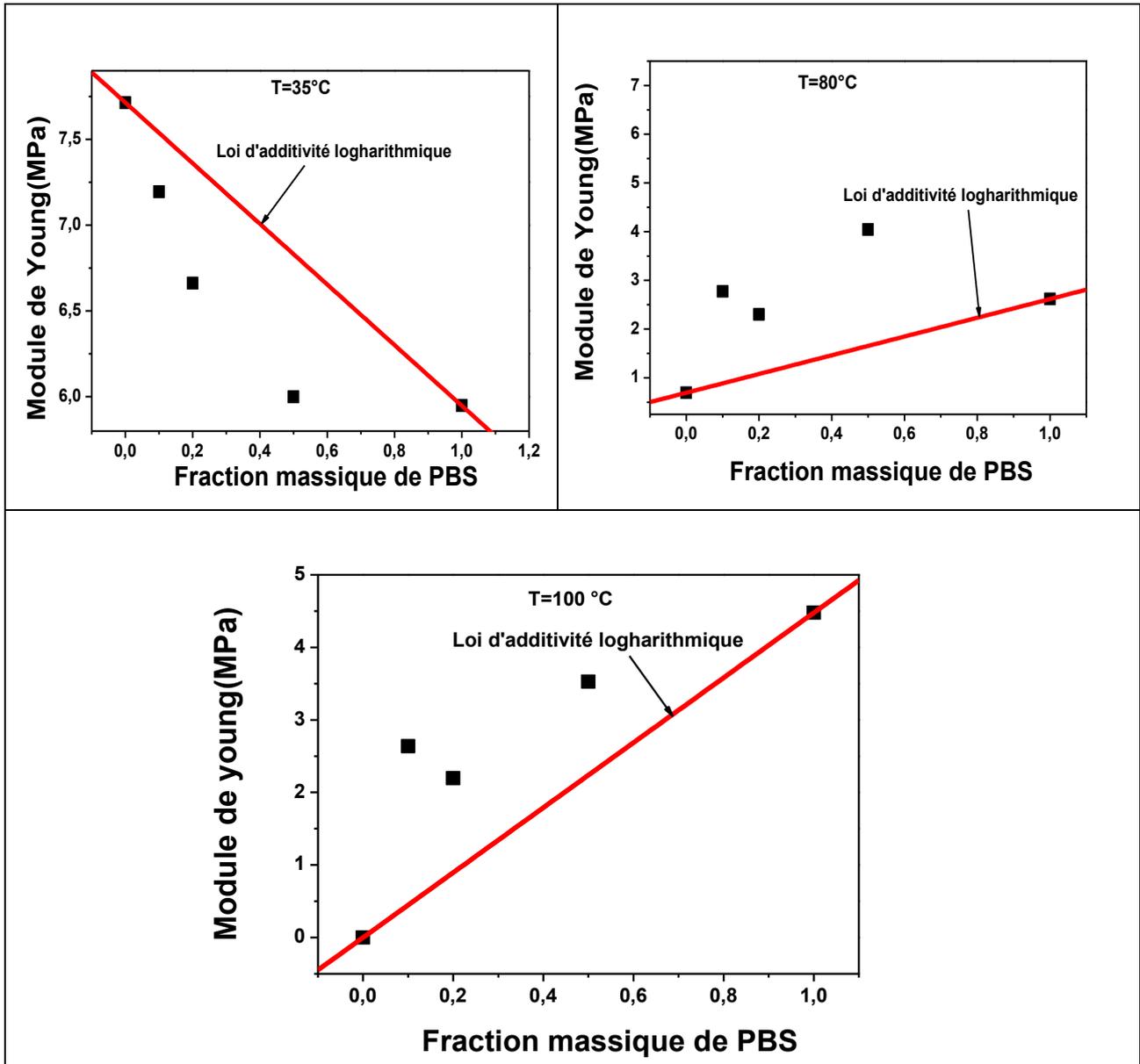


Figure III.12. Module de Young en fonction de la composition en PBS pour les mélanges (PLA/PBS)

# *Conclusion générale et* **Perspectives**

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette étude a permis de développer les mélanges à base d'un polyester biodégradable issu de ressources renouvelables, le poly(actide lactique) (noté PLA) et de ressource fossile, le poly(butylène succinate) (PBS). L'objectif de cette étude était :

- d'améliorer les propriétés mécaniques tel que la tenue au choc et l'allongement à la rupture du poly (acide lactique) PLA ,
- l'obtention de bonne propriétés thermiques du PLA comme la résistance thermique (stabilité) et la cristallinité.

Après avoir obtenus les paramètres optimaux, tels que l'étuvage des grains, la température de fusion, le temps de malaxage, le temps de presse, les mélanges PLA/PBS de différentes compositions 100/0, 90/10, 80/20, 50/50, 0/100, ont été élaborés. Différentes techniques d'analyses, la spectroscopie FTIR, la rhéométrie, la DMA et la DSC ont permis d'avancer les conclusions suivantes :

Les spectres infrarouges de tous les mélanges n'indiquent aucune formation de liaisons chimiques entre les composants du mélange et ont montré qu'il n'y a aucun changement dans la structure des mélanges avec l'augmentation du taux de PBS, ceci vérifie l'absence de la dégradation thermique des mélanges.

L'étude des propriétés rhéologiques des mélanges à l'état fondu a mis en avant des comportements différents :

- le mélange 80/20 est le plus stable thermiquement et le mélange PLA/PBS au ratio 50/50 a une stabilité proche de celui du PLA pur.
- la variation de la viscosité complexe pour toutes les formulations en fonction de la fréquence indique un comportement rhéofluidifiant pour les régions de fortes fréquences. Le PBS pur et le mélange 50/50 présentent un plateau newtonien, alors que le PLA pur, le mélange 90/10 et 80/20 ne présentent pas de tel plateau et leur viscosité augmente vers les basses fréquences confirmant ainsi le phénomène d'enchevêtrement - déenchevêtrement ("shear refinement").

Les essais de DSC ont montré une miscibilité des deux polymères pour le mélange de 10% en poids de PBS qui présente une seule Tg. Au-delà de 10% les mélanges présentent deux Tg séparées confirmant ainsi l'immiscibilité des deux polymères. Ces résultats sont en accord avec ceux décrits dans la littérature [32]. 2.

- L'analyse DSC permet de vérifier que l'augmentation de la Tg du PLA est due à la cristallinité du PBS. Cet effet peut s'expliquer par la phase cristalline du PBS qui restreint la mobilité des chaînes du PLA. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par l'analyse mécanique dynamique (DMA). Les pics correspondant à la relaxation de type  $\alpha$  (température de transition vitreuse) de tous les mélanges se décalent vers les hautes températures avec une diminution de leur intensité. Ceci est en contradiction avec la littérature [32] qui montre une diminution de la Tg, ceci est dû à la nature du grade de PBS de notre étude qui a une forte masse moléculaire par rapport au PBS classique et modifié par des allongeurs de chaînes.

Une conclusion supplémentaire est que la résistance à la température du PLA peut être améliorée par l'ajout de PBS grâce à une augmentation de la température de transition vitreuse du matériau au-delà de 10% en poids de PBS. Cet effet a été confirmé par l'analyse mécanique dynamique (DMA).

L'essai de traction montre que le module de Young dépend énormément de la température. Le mode de l'essai de traction dans la machine du DMA n'atteint pas la rupture de l'échantillon car la force de traction et l'allongement reste limité à 18 N et 2.6 cm. La résistance à la traction et le module de

Young E des mélanges diminuent avec la teneur en PBS pour la température 35 °C mais suivent approximativement la règle de mélange pour les mélanges à 90/10 et 80/20 (PLA/PBS) prouvant ainsi la compatibilité du mélange pour ces compositions. Pour la température 35°C le module de Young diminue et la ductilité augmente avec la teneur en PBS mais l'effet inverse est remarqué à 80°C et 100°C. Dans ces deux derniers cas le module augmente et la ductilité diminue par l'ajout de PBS, ceci est due à l'effet de la cristallinité du PBS et la cristallisation induite par l'effet de la traction uniaxiale.

## Perspectives

- Nous suggérons des techniques sophistiquées pour l'élaborations des mélanges en l'occurrence l'utilisations de mélangeurs internes ou d'une mini-extrudeuse pour le malaxage des polymères.

- Les biomatériaux sont en général très sensibles à l'humidité et aux rayonnements UV, gamma... et se dégradent facilement en leur présence. Ils doivent être par conséquent soumis à des traitements particuliers comme l'étuvages à vide des produits. Pour de meilleurs résultats une ambiance inerte est aussi suggérée.

- La méthode d'élaboration par la voie de fusion, utilisée dans cette étude, peut être comparée à d'autres méthodes comme la voie de dissolution dans un solvant « solvant-casting » et la voie mixte dissolution –fusion.

- Le mélange (PLA/PBS), vu la biodégradabilité de ses deux composants, est un mélange très prometteur tant du point de vue scientifique qu'industriel. Ce mélange est généralement immiscible mais présente souvent une compatibilité pour des compositions spécifiques. Une miscibilité partielle est souvent établie pour ce type de mélange par des techniques de caractérisation très fines couplées avec des théories adéquates.

# LISTE DES RÉFÉRENCES

- [1] J.-C. Huang, A. S. Shetty, et M.-S. Wang, « Biodegradable plastics: A review », *Adv. Polym. Technol.*, vol. 10, n° 1, p. 23- 30, 1990.
- [2] P. Galli, S. Danesi, et T. Simonazzi, « Polypropylene based polymer blends: Fields of application and new trends », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 24, n° 8, p. 544- 554, 1984.
- [3] H. K. Webb, J. Arnott, R. J. Crawford, et E. P. Ivanova, « Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate) », *Polymers*, vol. 5, n° 1, p. 1- 18, mars 2013.
- [4] J. F. Kennedy et C. J. Knill, « Biodegradable plastics and polymers. (Studies in Polymer Science, 12), edited by Y. Doi and K. Fukuda. Elsevier Science, Amsterdam, 1994. pp. xvii+627. price US\$283.00. ISBN 0-444-81708-5 », *Polym. Int.*, vol. 36, n° 3, p. 299- 299, 1995.
- [5] A. Bhatia, R. Gupta, S. Bhattacharya, et H. Choi, « Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application », *Korea-Aust. Rheol. J.*, vol. 19, n° 3, p. 125- 131, 2007.
- [6] U. Pagga, D. B. Beimborn, et M. Yamamoto, « Biodegradability and compostability of polymers—test methods and criteria for evaluation », *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 4, n° 3, p. 173- 178, juill. 1996.
- [7] Richard Lapointe, « BIOPLASTIQUES BIODÉGRADABLES, COMPOSTABLES ET BIOSOURCÉS POUR LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES, DISTINCTIONS SUBTILES MAIS SIGNIFICATIVES », Sherbrooke, Québec, Canada, 06-sept-2012.
- [8] Marienstraße 19-20, « European Bioplastics, 2017 ». .
- [9] M.R. Murali, V. Singaravelu, M. Manjusri, K.B. Sujata, K.M. Amar, « Progress in Polymer Science », 38, , 2013-1653.
- [10] K.ISSAADI, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE A.MIRA BEJAIA, 2015.
- [11] L. Azouz, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane MiraBejaia, 2011.
- [12] K. Sonomoto et A. Yokota, *Lactic Acid Bacteria and Bifidobacteria: Current Progress in Advanced Research*. Horizon Scientific Press, 2011.
- [13] A. P. Gupta et V. Kumar, « New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique », *Eur. Polym. J.*, vol. 43, n° 10, p. 4053- 4074.
- [14] A. Södegard, « Lactic acid based polymers for packaging materials for the Food Industry », août 2000.
- [15] R. Auras, B. Harte, et S. Selke, « An overview of polylactides as packaging materials », *Macromol. Biosci.*, vol. 4, n° 9, p. 835- 864, sept. 2004.
- [16] L. T. Sin, *Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications*. William Andrew, 2012.
- [17] E. S. Yoo et S.-S. Im, « Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 37, p. 1357- 1366, juill. 1999.
- [18] M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, T. Satou, et K. Iura, « Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). II. Thermal analysis of isothermal crystallization and melting process », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, p. 2039- 2047, août 2005.
- [19] G. G.-Q. Chen, Éd., *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [20] J. Xu et B.-H. Guo, « Poly(butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization », *Biotechnol. J.*, vol. 5, n° 11, p. 1149- 1163, nov. 2010.

- [21] J. Xu et B.-H. Guo, « Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications », *Plast. Bact.*, p. 347- 388, 2010.
- [22] V. Berthé, « Développement de mélanges à base de polylactide à durée de vie contrôlée. Étude des relations microstructure / propriétés / mise en œuvre », déc. 2010.
- [23] L. LEIBLER, *Thermodynamique des mélanges de polymères - Aspect théorique - Diagramme de phase*. Paris, 2003.
- [24] L. A. Utracki, « Melt flow of polymer blends », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 23, n° 11, p. 602- 609, 1983.
- [25] L. A. Utracki, *Commercial Polymer Blends*. Springer US, 1998.
- [26] M. Nobelen, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine, 2006.
- [27] R. Dell’Erba, G. Groeninckx, G. Maglio, M. Malinconico, et A. Migliozi, « Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: Thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends », *Polymer*, vol. 42, p. 7831- 7840, août 2001.
- [28] AMOURA Sid Ali et MANSER Abdelghani, « 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 », MASTER, Université A. MIRA – BEJAIA, 2014.
- [29] Mr. OUARTI Abdelmadjid, Mr. NAIT MOHAND Abdelamine ., « Vieillessement des biopolymères à base de PHA et PLA en milieu marin », Master II, A.MIRA DE BEJAIA, 2015.
- [30] O. Olabisi, L. M. Robeson, et M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*. 1979.
- [31] S.-K. Kim, J. T. Kim, H.-C. Kim, K.-Y. Rhee, et J. Kathi, « Miscibility of Solution Blends of Unsaturated Polyester Resin with Polystyrene and Polycarbonate », *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 49, n° 4, p. 750- 756, juin 2010.
- [32] M. Shibata, Y. Inoue, et M. Miyoshi, « Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(l-lactide) with poly(butylene succinate-co-l-lactate) and poly(butylene succinate) », *Polymer*, vol. 47, n° 10, p. 3557- 3564, mai 2006.
- [33] N. JARROUX, « Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications », Paris 2012.
- [34] J.-C. Fricain *et al.*, « Impression 3D en médecine régénératrice et ingénierie tissulaire », *médecine/sciences*, vol. 33, n° 1, p. 52- 59, janv. 2017.
- [35] Maiza Mounira, « Formulation et caractérisation des matériaux biodégradables à base de l’acide polylactique-Plastifiants », Doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF 1, 2016.
- [36] Erfan Dabaghi Zadeh, « Développement et caractérisation de films biodégradables à base d’acide polylactique et de chitosane », Université LAVAL, Québec, Canada, 2018.
- [37] B. P. Calabria *et al.*, « Biodegradable Poly(butylene succinate) Composites Reinforced by Cotton Fiber with Silane Coupling Agent », *Polymers*, vol. 5, n° 1, p. 128- 141, mars 2013.
- [38] T. Gérard, « Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) », août 2013.
- [39] K. Iwata, « Role of entanglement in crystalline polymers 1. Basic theory », *Polymer*, vol. 43, p. 6609- 6626, nov. 2002.
- [40] S. Yamazaki, F. Gu, K. Watanabe, K. Okada, A. Toda, et M. Hikosaka, « Two-step formation of entanglement from disentangled polymer melt detected by using nucleation rate », *Polymer*, vol. 47, p. 6422- 6428, août 2006.
- [41] M. Psarski, E. Piorkowska, et A. Galeski, « Crystallization of Polyethylene from Melt with Lowered Chain Entanglements », *Macromolecules*, vol. 33, n° 3, p. 916- 932, févr. 2000.

- [42] L. David, R. Quinson, C. Gauthier, et J. Perez, « The role of anelasticity in high stress mechanical response and physical properties of glassy polymers », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, n° 10, p. 1633- 1640, 1997.
- [43] M. Sheth, R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross, et S. P. McCarthy, « Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol) », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 66, n° 8, p. 1495- 1505, 1997.

## Résumé

Dans ce travail, le poly(acide lactique) PLA a été mélangé avec le poly (butylène succinate) PBS afin d'améliorer les propriétés thermomécaniques du PLA. Le mélange du PLA et du PBS a été réalisé par la loi fondue des mélanges PLA/PBS avec diverses compositions. L'effet du PBS sur les propriétés du PLA a été étudié par la spectroscopie infrarouge IRTF, la rhéologie, la DMA et la DSC.

La traction a montré que le module des mélanges diminue avec l'augmentation de la teneur en PBS qui pourrait améliorer la ductilité et rend le mélange mou et souple. La technique DSC a montré une miscibilité du mélange PLA / PBS avec l'addition de 10% en poids en PBS, alors que d'autres contenus de PBS présentaient une séparation de phase dans les mélanges. Les résultats rhéologiques ont montré que le mélange 80/20 est le plus stable thermiquement. La compatibilité des mélanges PLA/PBS est confirmée par la DSC et la DMA par l'augmentation de la  $T_g$  ce qui améliorera la résistance thermique du PLA.

**Mots clefs :** poly(acide lactique), poly (butylene succinate), PLA, PBS, propriétés thermomécaniques, rhéologie.

## Abstract

In this work, PLA poly (lactic acid) was mixed with poly (butylene succinate) PBS to improve the thermomechanical properties of PLA. The mixture of PLA and PBS was made by melt mixing PLA / PBS mixtures with various compositions. The effect of PBS on the properties of PLA has been studied by infrared spectroscopy FTIR, rheology, DMA and DSC. Tensile testing has shown that the modulus of blends decreases with increasing PBS content that could improve ductility and make the blend soft and flexible. DSC technique showed a miscible mixture of PLA / PBS with the addition of 10 wt.% PBS, while other PBS contents exhibited phase separation in the blends. The rheological results showed that the blend 80/ 20 is the most thermally stable. The compatibility of PLA / PBS mixtures is confirmed by DSC and DMA by the increase of  $T_g$  which will improve the thermal resistance of PLA.

**Keyword :** poly (lactic acid), poly (butylene succinate), PLA, PBS, thermomechanical properties, rheology.

## الملخص

تختص هذه الدراسة في تحسين الخواص الحرارية والميكانيكية لمتعدد حمض اللاكتيك الذي يرمز له بـ (PLA) ، وذلك عن طريق مزجه مع مبلر متعدد البوتيلين السكسينيك (PBS). تم مزج الخليط (PLA/PBS) باستعمال طريقة الانصهار بمختلف التركيبات ، لدراسة تأثير PBS على خواص PLA، نستعمل طرق التحليل الطيفي باستعمال طيف الأشعة تحت الحمراء والدراسة الريولوجية تمت بواسطة الريوميتر والتحليل الحراري والميكانيكي الذي تم بـ DSC و DMA ، أجريت دراسة تأثير PLA بواسطة PBS على السلوك الميكانيكي بواسطة التحليل الميكانيكي الديناميكي (DMA)، مقاومة الشد و معامل يونغ يتناقصان بدلالة زيادة كتلة PBS و بالتالي يحسن في ليونة المزيج، طريقة (DSC) بينت أن الخليط PLA/PBS يكون كور واحد فيما لما نمزج PBS بنسبة كتلية قدرها 10% أو أقل ونستنتج من خلال نفس التحليل أن الخليط ينفصل الى طورين بعد هذه النسبة. الدراسة الريولوجية بينت أن المزيج 80/20 هو الأكثر استقرارا حراريا و كل الخلائط تملك خاصية الميوعة في تواترات عالية ، تم تأكيد توافق الخلائط (PLA / PBS) من قبل DSC و DMA من خلال زيادة  $T_g$  ، مما أدى إلى تحسين المقاومة الحرارية لل PLA .

**الكلمات المفتاحية :** متعدد حمض اللاكتيك ، متعدد البوتيلين السكسينيك ، PLA ، PBS ، الخواص الحرارية والميكانيكية، الدراسة الريولوجية.