



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Des Polymères

Par :

Mr. BENAMAR Welid

Sur le thème

Vieillessement thermique des composites biodégradables polylactide (PLA)/ fibres Alfa

Soutenu publiquement le 29 juin 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BERRAYAH Abdelkader	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme ZAIR Latifa	MCB	Université de Tlemcen	Encadrante
Mr MECHERNENE Lahcene	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
Mme ARABECHE Khadidja	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2020 ~ 2021

Dédicaces

À celle qui envers la quelle je ne peux trouver un moyen de réussir dans la vie sans son consentement à toi, Ma Mère.

À qui je porte son nom avec fierté, et qui a toujours cru en moi, pour toi, Mon Père. Puisses-tu être toujours fier de moi.

Mon succès n'est que le fruit de votre éducation.

À mon petit frère qui fait mon bonheur au quotidien.

Ma joie ne serait pas accomplie sans votre présence et vos encouragements. Merci d'avoir été toujours là pour moi, cher grande famille, Amis et collègues.

En la mémoire de tous ceux qui nous ont quittés trop tôt et qui seraient aussi fier de moi aujourd'hui que vous.

Welid

Remerciements

Mon travail de mémoire a été effectué au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, à l'université Abou BekrBelkaid de Tlemcen. Je tiens à remercier le Professeur BERRAYAH Abdelkader, directeur du laboratoire.

Mes premiers remerciements vont au bon dieu qui m'a donné la force, le courage et la patience pour réaliser ce travail.

*Mon travail de mémoire a été effectué sous la direction de Madame **ZAIR Latifa**, Maitre de conférences B à l'Université Aboubakr Belkaid de Tlemcen, sans qui ce mémoire n'aurait pas vu le jour sans sa direction rigoureuse. Je tiens donc à lui exprimer mes sincères remerciements et respects pour, sa disponibilité, sa modestie, ses judicieux conseils, son suivi, sa patience, son encouragement, et surtout pour le partage de son savoir-faire, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Je le prie de croire à ma sincère reconnaissance.*

*Je tiens à remercier, particulièrement encore une fois, Monsieur le Professeur **BERRAYAH ABDELKADER** de l'université Aboubakr Belkaid de Tlemcen, pour ses conseils judicieux et pour avoir bien voulu présider le jury de ce mémoire, que cette personne sache qu'il a tous mes respects.*

*Je remercie également Professeur **MECHERNENE Lahcene**, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté d'être l'examineur de ce travail.*

*J'exprime ma gratitude envers Docteur **ARABECHE Khadidja**, Maitre de conférence A à l'Université Aboubakr Belkaid de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle m'a fait d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Je témoigne également mes profonds remerciements à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation et à tous ceux qui m'ont permis d'avancer et d'aboutir à ce modeste travail.

*Mes remerciements s'adressent aussi aux membres de Laboratoire, en particulier monsieur **Sid Ahmed BENABDELLAH**, ingénieur de laboratoire, pour son soutien généreux durant toute l'année, sans oublier mes demoiselles **ZENNAKI Assia** et **MAHI Wafaa**, doctorantes en physique de polymères pour leur aide.*

Enfin, Je veux montrer ma sympathie à tous les membres de Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM et je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction Générale	01
Références bibliographiques.....	03

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.1. Polymères biodégradables.....	06
I.2. Biocomposites.....	07
I.2.1. Polymères issus de ressources pétrochimiques.....	08
I.2.2. Polymères issus de ressources renouvelables.....	08
I.3. Le Polylactide(PLA).....	10
I.3.1. Synthèse.....	11
a) Polycondensation directe de l'acide lactique.....	12
b) Polymérisation par ouverture de cycle.....	12
I.3.2. Propriétés du PLA.....	13
a) Propriétés mécaniques.....	13
b) Propriétés thermiques.....	14
c) Cristallisation.....	14
d) Biodégradabilité.....	15
I.4. Fibres d'Alfa.....	16
I.4.1. Composition chimique.....	17
a) La lignine.....	18
b) La cellulose.....	20
c) L'hémicellulose.....	20
d) Les pectines.....	21
e) Les cires.....	21
I.4.2. Domaines d'applications.....	21
I.5. Phénomène de vieillissement.....	23
I.5.1. Vieillissement physique.....	24
a) Relaxation structurale.....	24
b) Plastification par l'eau.....	24
I.5.2. Vieillissement mécanique.....	25
I.5.3. Vieillissement hydrolytique.....	25

I.5.4. Vieillissement thermique	26
I.5.5. Effet du vieillissement sur les propriétés des polymères.....	27
Références bibliographiques.....	38

CHAPITRE II : Matériaux et techniques de caractérisation

II.1. Matériaux utilisés.....	33
II.1.1. La matrice PLA.....	33
II.1.2. Fibres Alfa.....	34
a) Extraction des fibres d'Alfa et traitement à la soude.....	34
b) Propriétés mécaniques.....	35
II.2. Elaboration des échantillons.....	36
II.3. Méthodes de caractérisations.....	38
II.3.1. Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	38
II.3.2. Analyse Calorimétrique différentielle (DSC).....	40
II.3.3. Analyse Mécanique Dynamique (DMA).....	42
II.3.4. Rhéomètre (Discovery Hybrid DHR2).....	45
Références bibliographiques.....	48

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Propriétés structurales des composites PLA /Alfa.....	50
III.2. Propriétés thermiques des composites.....	54
III.4.Comportement mécanique des composites PLA/Alfa.....	57
III.4.Caractérisation rhéologique.....	58
Références bibliographiques.....	68
Conclusion Générale.....	70

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Classification des biopolymères.....	6
Figure I.2: Production mondiale de polymères biosourcés et / ou biodégradables en 2018...10	10
Figure I.3: Structure de L et D-acide lactique.....	11
Figure I.4: Cycle de vie du PLA.....	12
Figure I.5: La cristallinité relative en fonction du temps pour différentes vitesses de refroidissement 1°C/min, 1.5°C/min et 2°C/min.....	15
Figure I.6: Cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante (a) et d'une bouteille vieillie dans les conditions d'un compost industriel (b) pendant 30 jours.....	16
<i>Figure I.7:</i> Illustrations de la plante d'Alfa et sa gaine foliaire.....	17
Figure I.8: Les principaux monomères constituant la lignine et sa structure de base.....	19
Figure I.9: Structures possibles de lignine.....	19
Figure I.10 : Représentation schématique de la cellulose.....	20
Figure I.11: Illustrations de la pâte d'Alfa commercialisée par la SNCPA.....	23
Figure I.12: Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters.....	26
Figure II.1: PLA en granulés.....	33
Figure II.2: Les différentes étapes d'extraction des fibres Alfa.....	35
Figure II.3: Exemples du Film PLA et composite PLA/15% Alfa.....	37
Figure II.4: L'étuve sous vide.....	37
Figure II.5: Composites PLA/Alfa recuits à différentes températures pour différents taux de renforts.....	38
Figure II.6: Principe de spectroscopie infrarouge.....	39
Figure II.7: Spectromètre a TF (De type cary 640 FTIR – Agilent technologies).....	40
Figure II.8: Analyse Calorimétrique Différentielle DSC Q2000.....	41
Figure II.9: Courbe type du polyacide lactide observé avec la DSC.....	41
Figure II.10: Analyse mécanique dynamique Q800 TA Instruments.....	44
Figure II.11: Spectres viscoélastiques des modules de conservation des films PLA/Alfa.....	45
Figure II.12: Spectres viscoélastiques des facteurs de perte des films PLA/Alfa.....	46

Figure II.13: Rhéomètre (Discovery Hybrid HR-2).....	45
Figure III.1: Spectres IR des films composites PLA/Alfa contenant 5, 10 et 15% en fibres à différentes températures.....	51
Figure III.2: Spectres IR des films PLA et PLA/Alfa (15%) pendant 24h, 4 jours et 8 jours à 120 °C.....	52
Figure III.3: Thermogrammes DSC des films PLA recuits à 80, 100 et 120 °C.....	54
Figure III.4: Thermogrammes DSC des films PLA/15% Alfa recuits à 80, 100 et 120 °C.....	55
Figure III.5 : Evolution du module élastique des composites PLA/Alfa à leur état brut.	57
Figure III.6: Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire des films PLA (a) et PLA/5%Alfa (b) recuits à différentes températures pour une déformation $\epsilon=5\%$ et T=180°C.....	59
Figure III.7: Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire des films PLA/10%Alfa (a) et PLA/15%Alfa (b) recuits à différentes températures pour une déformation $\epsilon=5\%$ et T=180°C.....	60
Figure III.8: Variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA/Alfa recuits à différentes températures pour une déformation $\epsilon=5\%$ et T=180°C.....	62
Figure III.9: Evolution de module de conservation G' en fonction du module de perte G'' des composites PLA/Alfa à l'état brut et après vieillissement.....	63
Figure III.10: Variation du module G' en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA/Alfa à différentes concentrations pour une déformation $\epsilon=5\%$ et T=180°C.....	65
Figure III.11 : Variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire des films PLA et composites PLA/Alfa (15%) à différentes concentrations pour une déformation $\epsilon=5\%$ et T=180°C.....	66

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Propriétés du PLA comparés aux polymères traditionnels.....	13
Tableau I.2: La composition d'alfa selon différents travaux.....	18
Tableau II.1: Propriétés mécaniques de quelques polymères.....	34
Tableau II.2: Propriétés mécaniques des fibres Alfa.....	36
Tableau III.1: Indice de carbonyle, hydroxyle et vinyle du PLA et des différents composites (PLA/Alfa)	53
Tableau III.2: Propriétés thermiques des mélanges PLA et PLA/Alfa 15% à différentes températures obtenues par analyse DSC lors de la deuxième montée.....	56
Tableau III.3: Temps de relaxation et pulsation critique des composites PLA/Alfa.....	66

Liste des abréviations

PLA : le poly (acide lactique)

DPLA : poly (D-lactique)

PLLA : poly (L-lactique)

PE : bio-polyéthylène

PBS : poly (butylènesuccinate)

PBSA : poly (butylènesuccinateadipate)

PET : Poly (éthylène téréphtalate)

PEA : le poly (ester amide)

(PBAT) : le poly (butylène adipate téréphtalate)

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

FTIR : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

DSC : Analyse Calorimétrique différentielle

DMA : Analyse Mécanique Dynamique

G' : module de conservation en cisaillement

G'' : module de perte en cisaillement

E' : le module de conservation

E'' : le module de perte

t : Le temps

Tan δ : facteur d'amortissement

T_f : température de fusion

T_g : température de transition vitreuse

ϵ_0 : L'amplitude du cycle de déformation

ϵ : La déformation

$\sigma(\text{cm}^{-1})$: nombre d'onde

σ_0 : L'amplitude du cycle de contrainte

σ : La contrainte

ω : La pulsation en rad/s

V_f : taux de charges sphériques

G_0 : module de cisaillement de la matrice non renforcée

ϕ_{max} : la fraction maximale

f : facteur de forme

η^* : La viscosité complexe

$d\gamma^*/dt$: du taux de cisaillement complexe

Introduction Générale

Au cours des dernières années, les matériaux polymères obtenus à partir de sources renouvelables ont connu un intérêt croissant, en raison de l'épuisement des ressources pétrolières, de l'aggravation de la pollution blanche [1] et aussi le problème de la gestion des déchets [2]. Pour réduire l'impact environnemental et remplacer les polymères de ressources pétrochimiques, les biopolymères biodégradables et / ou compostables tels que le polylactide (PLA) et les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont devenus les matériaux les plus appropriés grâce à leur renouvelabilité, leur capacité à se dégrader et leur viabilité commerciale. De plus, l'utilisation de ces polymères biosourcés et biodégradables, contribuerait à prolonger l'existence des ressources fossiles pour les générations à venir en accord avec le développement durable.

Le développement des matériaux biocomposites élaborés avec des renforts naturels et une matrice polymère d'origine renouvelable a fait l'objet de plusieurs recherches [3, 4,5, 6, 7]. Ces matériaux sont des composites verts pour la protection de l'environnement. L'ajout des fibres végétales telles que les fibres de lin, de miscanthus et de chanvre à une matrice biopolymère, affecte de manière significative les diverses propriétés physiques des matériaux biocomposites [8]. La plupart des recherches scientifiques de la littérature s'intéressent à l'étude des performances mécaniques, de la dégradation thermique, de la cristallinité [9, 10, 11, 12, 13] et la biodégradabilité [14,15] des matériaux composites.

Dans cette étude, notre choix des matériaux est porté sur le poly acide lactide (PLA) renforcé des fibres végétales d'Alfa qui sont composées essentiellement de cellulose, d'hémicellulose, de lignine, de pectine et d'éléments extractibles [16, 17]. Le poly acide lactide (PLA) dérivé de matières premières naturelles telles que le maïs, l'orge, la betterave à sucre, le blé et le riz [18] est l'un des biopolymères acceptables à la recherche. C'est un polymère hydrophobe qui possède de bonnes propriétés telles qu'une résistance élevée, une biodégradabilité et une bonne transparence. Le temps de dégradation du PLA varie de six mois à deux ans, selon les conditions environnementales. Le temps de dégradation est encore inférieur à celui des plastiques traditionnels en polystyrène ou en polyéthylène, qui prendraient entre 500 et 1 000 ans [18, 19].

Les fibres Alfa, selon Hajj et al. (2019), sont riches en groupements hydroxyles responsables du caractère hydrophile des fibres végétales [20, 21]. Cette caractéristique influence directement les propriétés rhéologiques et mécaniques du matériau composite.

L'objectif de ce travail portera sur l'étude des propriétés thermiques et rhéologiques des composites PLA/Alfa recuits à différentes températures ; au-dessus de la transition vitreuse, afin d'évaluer l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques et structurales des composites. Les matériaux obtenus ont été soumis à plusieurs techniques de caractérisations.

Notre mémoire s'articule en trois principaux chapitres :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les polymères biodégradables, les biocomposites, le matériau de l'étude (PLA) et en particulier les propriétés mécanique et thermiques ainsi que la cristallinité et la biodégradabilité de ce dernier. Un accent est mis sur la structure et les propriétés des fibres d'Alfa. Le vieillissement des polymères fait partie de cette étude.
- Le deuxième chapitre présente la description des matériaux utilisés ainsi que les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude ; à savoir la caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), l'analyse mécanique dynamique et la détermination des propriétés rhéologiques à l'état fondu.
- Le dernier chapitre est consacré à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus suite à un vieillissement thermique et à partir des différents tests d'analyses effectués. Dans un premier temps, l'influence de la température sur les propriétés du PLA sera étudiée. L'influence de la durée de recuit sera ensuite mise en considération.

Enfin, une conclusion générale permet de résumer les résultats des travaux présentés et d'ouvrir de nouvelles perspectives de développement.

Références bibliographiques

- [1] Y. Tao, Y. Ruan, C.A. Fontanillo Lopez, L. Xu. Ultrafine bamboo-char as a new reinforcement in poly(lactic acid)/bamboo particle biocomposites: The effects on mechanical, thermal, and morphological properties, *Journal of Materials Research*, 33 (22) (2018), pp. 3870-387
- [2] S. Qian, K. Sheng, W. Yao, H. Yu, Poly(lactic acid) biocomposites reinforced with ultrafine bamboo-char: Morphology, mechanical, thermal, and water absorption properties. *Journal of applied Polymer Science*, 133 (2016), p. 43425
- [3] R. Scaffaro, L. Botta, F. Lopresti, A. Maio, F. Suter, Polysaccharide nanocrystals as fillers for PLA based nanocomposites. *Cellulose*, 24 (2016), p. 447
- [4] A.K. Bledzki, A. Jaszkiwicz, D. Scherzer, Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres. *Compos. Part. A: Appl. Sci.*, 40 (2009), p. 404
- [5] M.S. Islam, K.L. Pickering, N.J. Foreman, Influence of accelerated ageing on the physico-mechanical properties of alkali-treated industrial hemp fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites. *Polym. Degrad. Stabil.*, 95 (2010), p. 59
- [6] O. Faruk, A.K. Bledzki, H.P. Fink, M. Sain, Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Prog. Polym. Sci.*, 37 (2012), p. 1552
- [7] C.H. Lee, S.M. Sapuan, J.H. Lee, M.R. Hassan, Melt volume flow rate and melt flow rate of kenaffibre reinforced Floreon/magnesium hydroxide biocomposites. *SpringerPlus*, 5 (2016), p. 1680
- [8] Mohamed RAGOUBI, Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique, via un traitement sous décharge couronne, thèse de doctorat, université de Nancy 1, 2010.

- [9] P. Pan, B. Zhu, W. Kai, S. Serizawa, M. Iji, Y. Inoue , Crystallization behavior and mechanical properties of bio-based green composites based on poly(L-lactide) and kenaf fiber . *J. Appl. Polym. Sci.*, 105 (2007), p. 1511
- [10] L. Averous, N. Boquillon ,Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours .*Carbohydr. Polym.*, 56 (2004), p. 111
- [11]I.F. Pinheiro, A.R. Morales, L.H. Mei ,Polymeric biocomposites of poly (butylene adipate-coterephthalate) reinforced with natural Munguba fibers .*Cellulose*, 21 (2014), p. 4381
- [12]P. Russo, C. Carfagna, F. Cimino, D. Acierno, P. Persico , Biodegradable composites reinforced with Kenaf fibers: thermal, mechanical, and morphological issues . *Adv. Polym. Technol.*, 32 (2013), p. 313
- [13]P.J. Jandas, S. Mohanty, S.K. Nayak , Thermal properties and cold crystallization kinetics of surface-treated banana fiber (BF)-reinforced poly(lactic acid) (PLA) nanocomposites . *J. Therm. Anal. Calorim.*, 114 (2013), p. 1265
- [14]G. Lo Re, M. Morreale, R. Scaffaro, F.P. La Mantia ,Biodegradation paths of mater-Bi®/Kenaf biodegradable composites . *J. Appl. Polym. Sci.*, 129 (2013), p. 3198
- [15]S.H. Lee, S. Wang ,Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent , *Compos. Part. A: Appl. Sci.*, 37 (2006), p. 80
- [16] A.B. Mabrouk, H. Kaddami, S. Boufi, F. Erchiqui, A. Dufresne, Cellulosic nanoparticles from alfa fibers (*Stipatenacissima*): extraction procedures and reinforcement potential in polymer nanocomposites . *Cellulose*, 19 (2012), pp. 843-853.
- [17]S. Ajouguim, K. Abdelouahdi, M. Waqif, M. Stefanidou, L. Saâdi ,Modifications of Alfa fibers by alkali and hydrothermal treatment .*Cellulose*, 26 (2019), pp. 1503-1516
- [18] M. Murariu, P. Dubois, PLA composites: From production to properties . *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107 (2016), pp. 17-46

[19] R.G. Sinclair, The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic . Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry A33, 5 (1996), pp. 585-597

[20] S. Hamza, H. Saad, B. Charrier, N. Ayed, F. Charrier-El Bouhtoury ,Physico-chemical characterization of Tunisian plant fibers and its utilization as reinforcement for plaster based composites . Ind. Crops Prod., 49 (2013), pp. 357-365

[21] R. Hajj, B. Otazaghine, R. Sonnier, R. El Hage, S. Rouif, M. Nakhil, J.-M. Lopez-Cuesta, Influence of monomer reactivity on radiation grafting of phosphorus flame retardants on flax fabrics .Polym. Degrad. Stab., 166 (2019), pp. 86-98

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.1. Polymères biodégradables

Un polymère est dit biodégradable s'il peut être décomposé sous l'action de micro-organismes (bactéries, champignons, algues...) et se convertir en eau (H₂O), de dioxyde de carbone (CO₂) et/ou de méthane (CH₄) et éventuellement de sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement. On trouve aujourd'hui des polymères biodégradables issus de sources renouvelables (végétales, animales) et/ou de sources pétrochimiques. L'utilisation du terme « bioplastique » pour qualifier ces matériaux engendre une confusion entre l'origine et la fin de vie du plastique. Un polymère biodégradable ne signifie pas que le plastique est issu de matières renouvelables. De même, les plastiques issus de sources végétales ne sont pas systématiquement biodégradables [1]. Le terme bioplastique désigne donc des plastiques qui sont issus de la biomasse ou qui sont biodégradables ou qui combinent ces deux caractéristiques (Figure I.1).

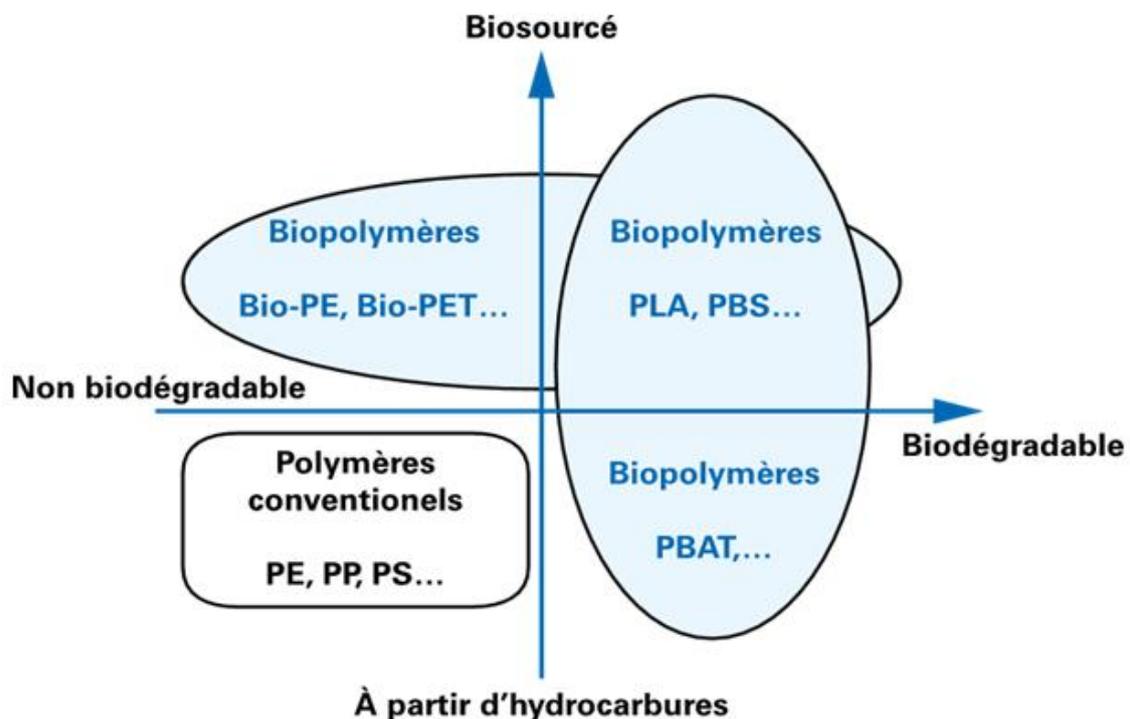


Figure I.1 : Classification des biopolymères

Le terme « **biosourcé** » s'applique aux polymères dont la majorité des constituants est issue de matières premières renouvelables (la biomasse). Les ressources renouvelables peuvent se régénérer sur une période significative à l'échelle humaine.

Les ressources minérales et les énergies fossiles sont des ressources naturelles mais non renouvelables car elles ne peuvent pas se régénérer sur une période suffisamment courte (supérieure à cent ans), dès lors qu'elles ont été consommées [2]. D'une manière générale, les polymères biodégradables ne sont pas nécessairement biosourcés tels que le (polybutylènesuccinate PBS ou encore le polybutylènesuccinateadipate PBSA). De même, les polymères biosourcés ne sont pas nécessairement biodégradables (bio-polyéthylène PE), mais on peut trouver également des polymères qui sont à la fois biosourcés et biodégradables (PLA). La figure I.1 illustre les différents types de biopolymères tout en donnant quelques exemples.

I.2. Biocomposites

De nombreux travaux sur les matériaux biocomposites ont été réalisés depuis les années 1980. Ces matériaux sont constitués de biofibres (des fibres végétales, par exemple) et d'un biopolymère ou d'un polymère synthétique biodégradable. Si le biopolymère ou le polymère synthétique est biologiquement biodégradable dans une situation de compost, en fin de vie, la pièce sera broyée et les déchets introduits dans un compost pour dégradation. Il est néanmoins possible en fin d'usage de recycler le biocomposite si la matrice est de type thermoplastique.

Parmi les biopolymères, on trouve des polymères microbiens qui sont secrétés par des micro – organismes après fermentation de matières premières naturelles (glucose, sucrose d'acide gras) ; des polymères issus des plantes dont les plus connus sont l'amidon, la cellulose et la lignine ; des polymères produits par polymérisation chimique d'entités biologiques telles que les polymères polylactiques. L'acide lactique est produit par fermentation de sucres (betteraves, pommes de terre, maïs) mais peut être également synthétisé chimiquement.

Les fibres naturelles sont biodégradables par nature (les traitements que subissent les fibres ne doivent pas supprimer cette propriété) et permettent la réalisation de biocomposites. Les fibres végétales seules, compte tenu de leur structure, peuvent être considérées comme des biocomposites naturels [3]. Les biocomposites sont ainsi composés dans le principe de renforts généralement en fibres naturelles et d'une matrice également issue préférentiellement de la biomasse. Toutefois, le terme bio-polymère caractérise lui la biodégradabilité dans le milieu naturel, un bio-polymère pouvant très bien être d'origine fossile [4].

I.2.1. Polymères issus de ressources pétrochimiques

Ceux sont des matériaux polymères réalisés à partir de matières premières issues de ressources fossiles. Ils combinent les bonnes propriétés mécaniques d'usage et la capacité d'être dégradés par des micro-organismes. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly (Î-caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly (butylène succinateadipate) (PBSA) ou le poly (ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT).

Les biocomposites à matrice pétrosourcée occupent une part de 15% du marché des matériaux composites dans l'Union Européenne en 2012. Avec 352 000 tonnes produites en 2012, les principales applications sont la construction, telles que des lames de terrasse, des clôtures et bardages et l'automobile avec des pièces d'intérieur du véhicule. Les biocomposites à base de fibres et farine de bois constituent la majorité des biocomposites avec 260 000 tonnes. En outre, ils sont également appelés « Wood-plastic composites » (WPC). Une part de 92 000 tonnes correspond à des biocomposites à fibres végétales telles que des fibres de lin, de chanvre, de coton ou de sisal.

Par ailleurs, les biocomposites sont de plus en plus utilisés, en quantité modeste toutefois, pour produire des meubles, des pièces techniques, divers biens de consommation, des produits électroménagers. Les principales matrices en jeu sont le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) [5]. Les taux de fibres végétales varient en fonction des pièces produites entre 10 à 80%.

I.2.2. Polymères issus de ressources renouvelables

Ces polymères sont produits au départ de ressources renouvelables (amidon, sucres) via une voie biotechnologique par la polycondensation de monomères naturels. Le Poly (Acide Lactique) ou PLA montre un exemple, il se produit de l'amidon de maïs ou sucre de betterave transformé par fermentation [6].

Compte-tenu de l'épuisement des ressources fossiles, l'utilisation de matériaux issus à 100% de ressources renouvelables est de plus en plus envisagée. De plus, pour des raisons de diminutions de volumes de déchets l'usage de plastiques biodégradables et/ou compostables tend à s'imposer sur certains marchés comme l'emballage. Ainsi, des biocomposites à matrice bioplastique renforcées de fibres végétales sont susceptibles de répondre à ses besoins.

Par ailleurs, la distinction doit être faite entre polymère biosourcé et biodégradable. Un polymère biosourcé est totalement ou partiellement issu de la biomasse (céréales, oléagineux, cultures dédiées telles que les plantes à fibres, coproduits agricoles ou agroalimentaires...). Selon les cas, la part de matière biosourcée dans un plastique peut représenter une proportion très variable du matériau, aucun seuil minimum n'étant obligatoirement spécifié aujourd'hui pour l'utilisation de ces dénominations. Deux types de polymères biosourcés sont à distinguer : ceux possédant une structure identique à celle des polymères d'origine fossile (PP, PE et PET issus de canne à sucre par exemple) et ceux ayant une structure innovante, c'est à dire différente de celles des polymères pétrochimiques existants (PLA ou PBS issu d'amidon par exemple) [7].

Le marché des bioplastiques en quelques chiffres :

Pour l'association European Bioplastics et nova-Institut, institut de recherche indépendant sur l'environnement basé en Allemagne, la capacité mondiale de production de polymères biosourcés et / ou biodégradables est estimée à 2,11 millions de tonnes en 2018 (Figure I.2), ce qui représente à peu près 1 % de l'ensemble des plastiques produits annuellement. Sur ce total, 43 % sont biodégradables dont 30 % sont à la fois biosourcés et biodégradables. Le marché des bioplastiques reste toujours porté par le PET biosourcé qui est non biodégradable, qui représente 27 % du marché, et les mélanges à base d'amidon biodégradables qui occupent 18 %. Le PA biosourcé (non biodégradable), le PLA (biodégradable en compost industriel) et le PE biosourcé (non biodégradable) représentent 10 % du marché.

Selon la même association, les emballages en PLA et PHA représentent 65 % des débouchés de ces matériaux, devant le textile, les biens de consommation, l'automobile et le transport ou le bâtiment. European Bioplastics prévoit une augmentation des capacités mondiales de production des bioplastiques de 24 % d'ici à 2023, à 2,62 millions de tonnes.

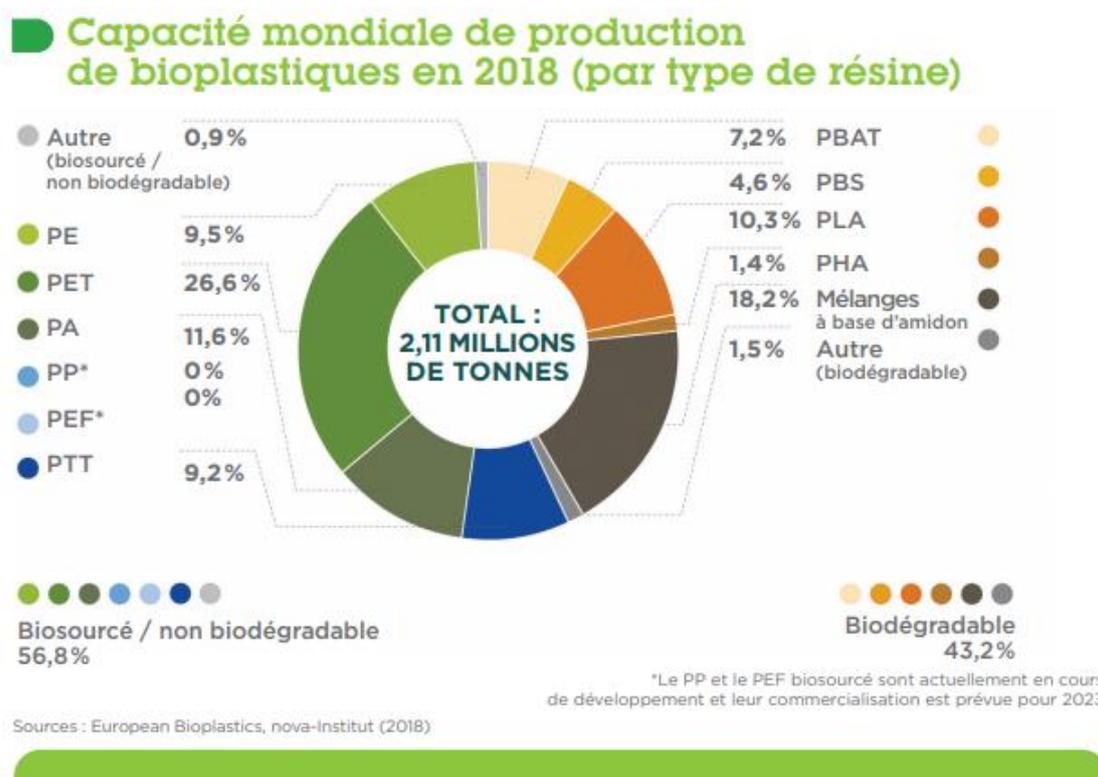


Figure I.2 : Production mondiale de polymères biosourcés et / ou biodégradables en 2018

I.3. Polylactide (PLA)

Le Polylactide fut synthétisé pour la première fois par Théophile-Jules Pelouze en 1845. En 1934, Wallace Carothers développa un procédé de production de PLA basé sur une réaction de polycondensation de l'acide lactique, mais sa production par ce type de procédé n'a commencé qu'aux années 90. L'application du PLA a été uniquement destinée au marché médical (des sutures ou des implants résorbables).

En 1997, la polymérisation par ouverture de cycle du lactide a été développée par Cargill Inc. Ensuite la compagnie (Cargill Dow LLC) ouvrit la première unité industrielle aux États-Unis en 2001 et prit par la suite le nom de Natureworks. Aujourd'hui, PTT Global Chemical est le premier producteur mondial de PLA avec une capacité annuelle de production de 150 000 tonnes basée à Blair (NE, USA) [8].

Le poly (acide lactique) ou le polylactide (PLA) est un polyester aliphatique thermoplastique, à haute résistance et à module élevé qui peut être fabriqué à partir de ressources renouvelables. Il a un potentiel avéré soit pour remplacer les polymères à base pétrochimique pour des applications industrielles ou comme biomatériau pour de nombreuses applications en médecine [9,10].

I.3.1. Synthèse

Les polylactides sont obtenus à partir de l'acide lactique qui est l'une des plus petites molécules chimiques, de formule brute $C_3H_6O_3$. L'acide lactique provenant de la fermentation bactérienne, possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréoisomères : la forme lévo-lactique (L+) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature (Figure I.3) [11].

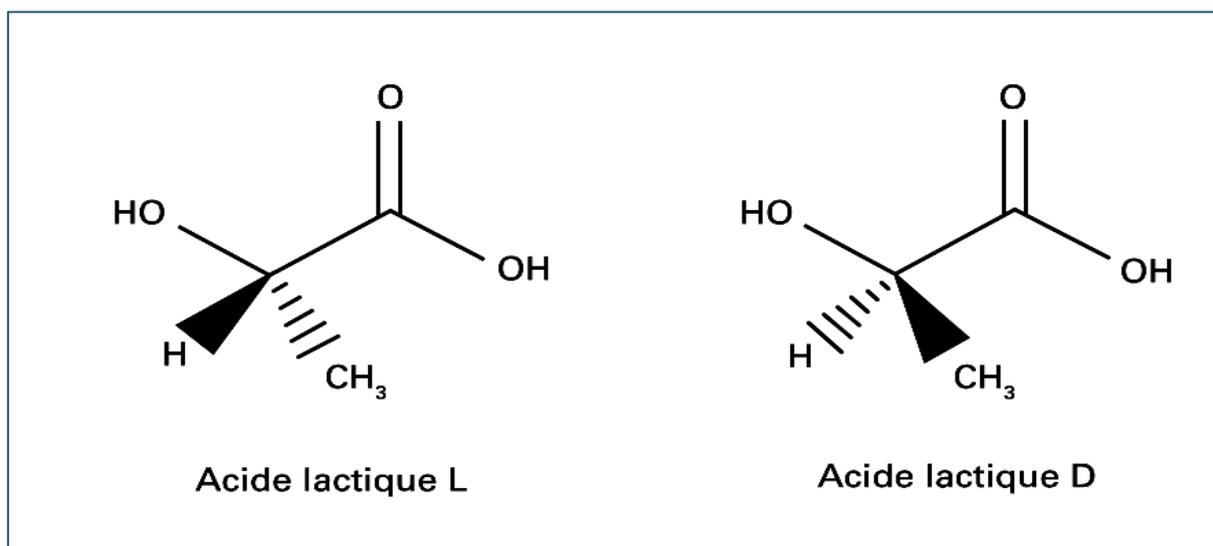


Figure I.3 : Structure de L et D-acide lactique.

La matière première telle que l'amidon, extrait par exemple du maïs ou de la betterave [12, 13], est transformée en sucre par hydrolyse enzymatique. Ces sucres sont ensuite traités par fermentation bactérienne pour convertir ceux-ci en acide lactique (Figure I.4). Le processus de polymérisation peut s'effectuer ensuite par polycondensation de l'acide lactique ou plus généralement par ouverture du cycle du lactide, obtenu après dimérisation de l'acide lactique.

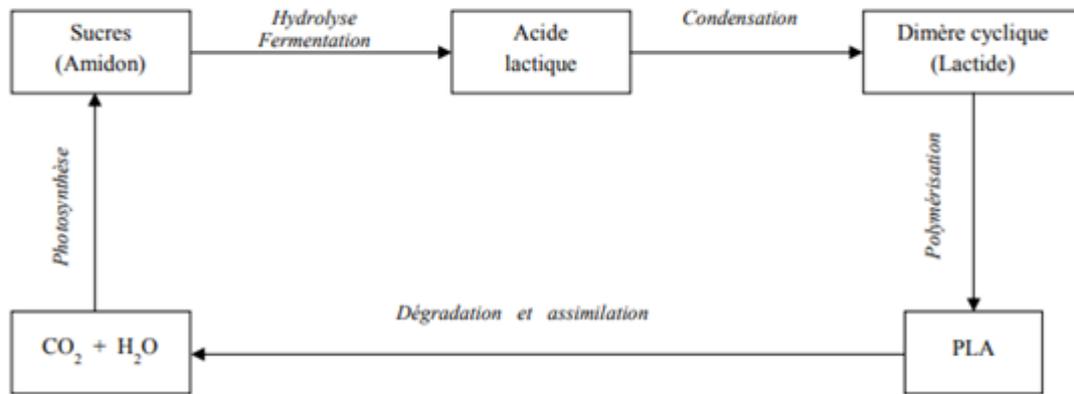


Figure 4 : Cycle de vie du PLA

a) Polycondensation directe de l'acide lactique

La polycondensation directe fait intervenir une réaction d'estérification qui nécessite un solvant et un système sous haute température. Cette méthode exige des monomères d'une très grande pureté afin d'éviter la formation de produits secondaires. La polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs. Elle fournit des polymères de faibles masses molaires en raison de la présence d'eau et d'impuretés dans le réacteur. Tous ces inconvénients font que la polycondensation de l'acide lactique n'est pas utilisée pour la fabrication industrielle du PLA. La première synthèse du PLA a été effectuée en 1932 par Carothers et al. [14].

b) Polymérisation par ouverture de cycle

La polymérisation par ouverture de cycle à partir du lactide est la méthode utilisée par les grands producteurs de PLA tels que Cargill LLC (USA) ou Shimadzu (Japon). La polycondensation de l'acide lactique sous vide à haute température résulte un prépolymère; puis le lactide est obtenu par dépolymérisation catalytique de ces chaînes courtes de PLA sous pression réduite [15]. On obtient un mélange de différents dimères cycliques : le L-lactide, le D-lactide et le méso-lactide. Enfin, le lactide est utilisé pour la production du PLA de haute masse molaire par polymérisation par ouverture de cycle en présence d'un catalyseur [16, 17]. Cette méthode permet de produire du PLA de masses molaires élevées, de pureté très satisfaisante et à moindre coût.

I.3.2. Propriétés du PLA

a) Propriétés mécaniques

D'une manière générale, les propriétés mécaniques du PLA sont très dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie de la chaîne carbonée [18]. Ses propriétés peuvent donc varier fortement allant d'un polymère souple et ductile à un polymère rigide et résistant. Le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique est le plus répandu. Il possède un module d'élasticité et une résistance à la traction élevés, comparables à celles des thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le PP, le PS ou le PET (Tableau 1). Le PDLA, plutôt amorphe, est biocompatible et pourra être utilisé plutôt pour des applications médicales ou pharmaceutiques à haute valeur ajoutée (fil de suture, implants...). Les propriétés du PLA ont néanmoins quelques limites avec une déformation à la rupture et une tenue au choc faibles.

Les propriétés mécaniques en traction, flexion et choc du PLA sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.1 : Propriétés du PLA comparés aux polymères traditionnels [19,20]

Polymère	PLA		Polymères de commodité		
	P(L)LA	P(D)LA	PET	PS	PP
Propriétés					
Module d'élasticité (MPa)	3800	2500	2450	3400	1400
Contrainte à la rupture (MPa)	59		57	45	38
Elongation à la rupture (%)	4	8.5	300	4	400
Module en flexion (MPa)	3600	1950	2800	3250	150

b) Propriétés thermiques

Les formes cristallines α , β et γ adoptées par le PLA, dépendantes de la mise en œuvre, peuvent être contrôlées. La cinétique de cristallisation, largement étudiée, est relativement lente, mais elle augmente avec la diminution de la masse molaire. Ce paramètre peut être particulièrement contraignant pour les applications de moulage par injection par exemple.

La température de transition vitreuse du PLA est située autour de 60 °C comparable à la température d'un compost industriel (58 ± 5 °C et 60% RH), ce qui peut être un inconvénient pour de nombreuses applications [21]. La température de fusion du PLA varie entre 150 et 170 °C.

c) Cristallisation

Beaucoup d'études au cours des dernières années, ont été effectuées sur la microstructure du PLA, car le niveau de cristallinité détermine une grande partie des propriétés du PLLA (mécaniques, thermiques, chimiques, biodégradation). Le degré de cristallinité dépend de plusieurs facteurs, tels que la masse molaire, l'histoire thermique, le procédé de mise en œuvre ainsi que la température et le temps de recuit.

Différents auteurs ont mis en évidence l'influence de la cristallinité sur les propriétés barrières du PLA. Tsuji et al. ont montré que plus le taux de cristallinité du PLA est important, plus la perméabilité à la vapeur d'eau est faible. 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 [22]. La Figure I.5 montre la variation de la cristallinité relative en fonction du temps pour différentes vitesses de refroidissement [23].

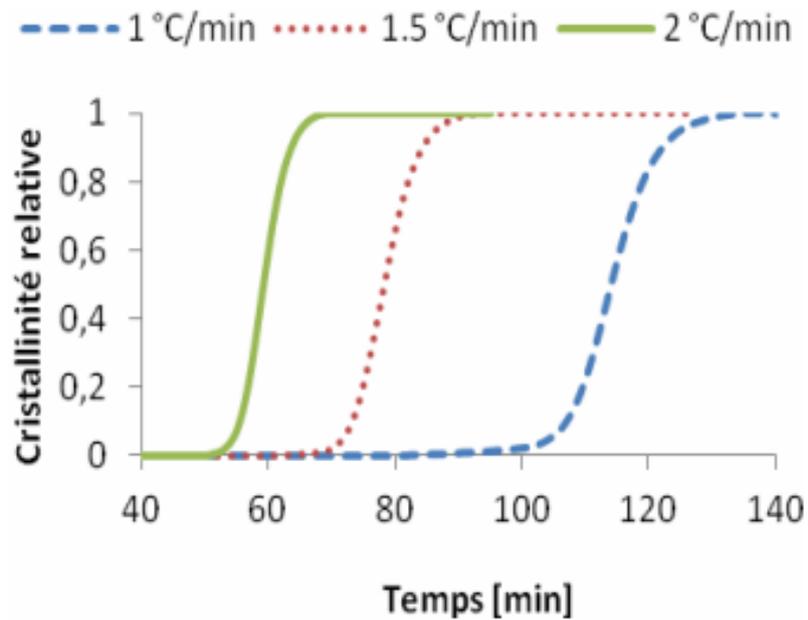


Figure I.5 : La cristallinité relative en fonction du temps pour différentes vitesses de refroidissement 1°C/min, 1.5°C/min et 2°C/min [23]

d) Biodégradabilité

La biodégradabilité est l'un des autres avantages du PLA avec son origine issue de ressources renouvelables. La biodégradation de l'acide polylactique se fait en trois étapes différentes. Dans un premier temps, la dépolymérisation du PLA se produit, et ensuite le PLA dépolymérisé produit de l'acide lactique. Enfin, dans la troisième étape, l'acide lactique se décompose en CO₂ et H₂O en présence d'une enzyme produite par des microorganismes [24]. Parmi les paramètres influant sur la biodégradation du PLA, on peut citer la morphologie à l'état solide, le degré de cristallinité et la structure chimique primaire du PLA.

Kaleet al. [25, 26] ont comparé la cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante et en conditions de compost industriel. La bouteille se dégrade très rapidement en compost après seulement 30 jours alors qu'elle reste intacte à température ambiante (Figure I.6). Le PLA est donc considéré comme un polymère biodégradable mais seulement en conditions de compost industriel. Néanmoins, une fois que la taille des chaînes macromoléculaires est suffisamment petite, la biodégradation peut se dérouler à température ambiante [26].

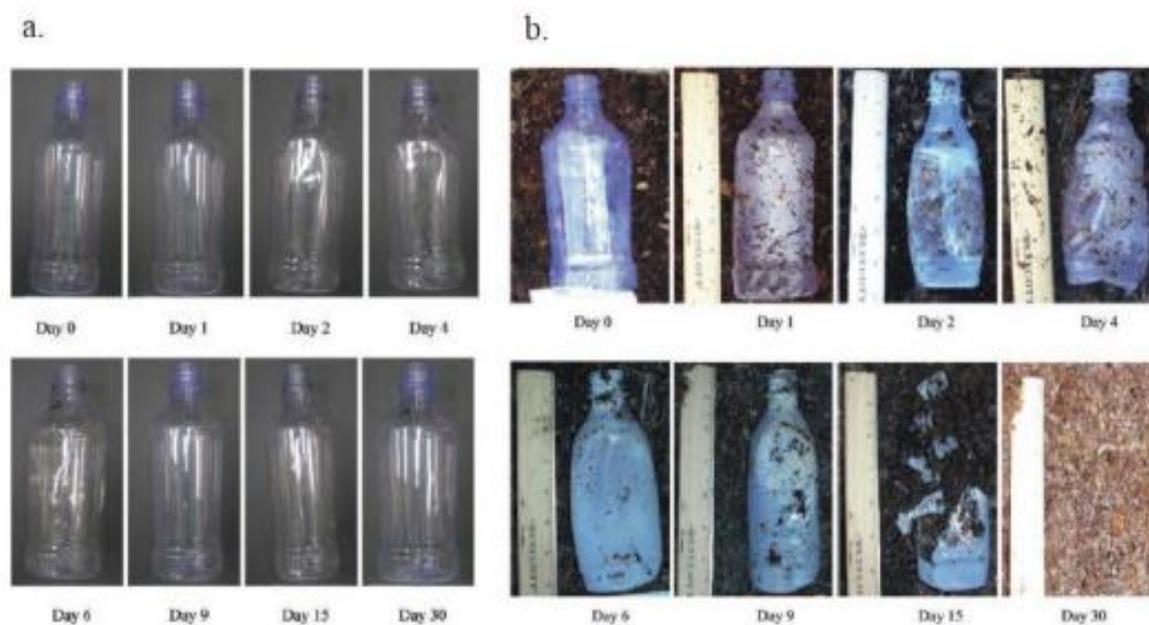


Figure I.6 : Cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante (a) et d'une bouteille vieillie dans les conditions d'un compost industriel (b) pendant 30 jours [25].

I.4. Fibres d'Alfa

L'alfa ou *Stipa tenacissima* est une espèce de plantes monocotylédones de la famille des Poaceae. C'est une plante herbacée vivace qui pousse dans des régions arides sous forme de nappes. Cette espèce est originaire des régions arides de l'Ouest du bassin méditerranéen. Son aire de répartition s'étend en Afrique du Nord, du Maroc à la Libye, et en Europe du Sud (Espagne, Italie), ainsi que dans les îles de Macaronésie. La plante couvre notamment de vastes zones des hauts plateaux algériens.

L'alfa est une plante cespiteuse qui pousse en touffes aux tiges dressées d'environ 60 à 150 cm de long. La gaine foliaire de cette plante présente des oreillettes de 10 à 12 mm de haut (Figure I.7). Une ligule en forme de membrane ciliée est présente. Le limbe foliaire, de 30 à 120 cm de long sur 1 à 3 mm de large, est enroulé sur lui-même, pubescent et se termine en pointe dure [27].

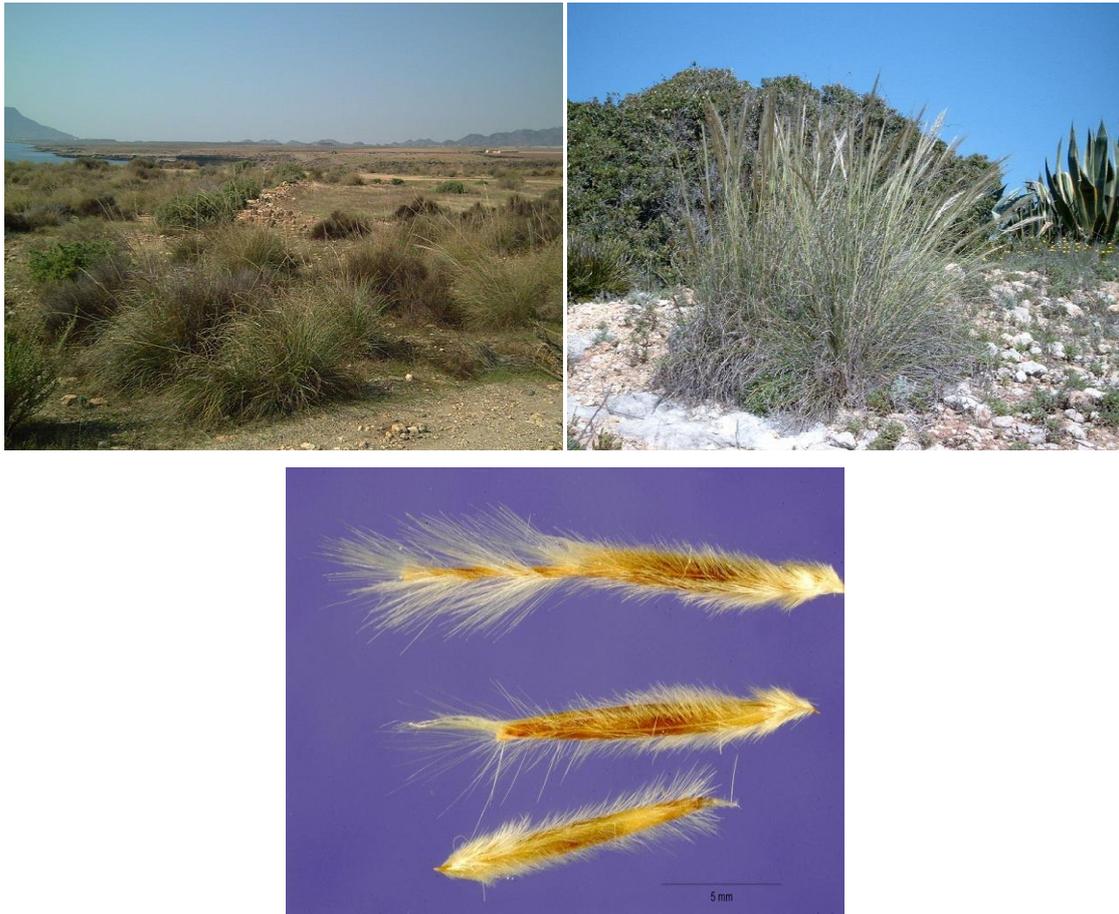


Figure I.7 : Illustrations de la plante d'Alfa et sa gaine foliaire

I.4.1. Composition chimique

La fibre Alfa, comme toutes les fibres végétales, est constituée de cellulose, hémicelluloses, la lignine, la pectine et des cires. Il est donc nécessaire de connaître la répartition des différents composants de l'Alfa. En 1987, O. Akchiche, A.B. Marchak et Y.G .Butko ont publié des résultats d'analyses chimiques. Ils ont trouvé 74.5% d'hydrocarbures, parmi lesquelles la cellulose, l'hémicellulose et les pectines, et 18.5% de lignine.

Tableau 2 : La composition d'alfa selon différents travaux [28, 29, 30, 31]

Matière	[8] (%)	[6] (%)	[7] (%)	[9] (%)
Cellulose	43.81	45	45	47.63
Lignine	18.76	23	24	17.71
Cendres	4.66	2	2	5.12
Silica	1.76			
Hémicellulose/Pectines	28.4	25	24	22.15
Cires		5	5	
Extraction et autres	2.61			7.39
Somme (%)	100	100	100	100

a) La lignine

La lignine est le composant liant dans les tiges d'alfa et en général dans les plantes. C'est le liant entre les fibres formant des faisceaux ou des tiges. L'extraction des fibres consiste en la libération des fibres ultimes en dégradant les composants non-cellulosiques comme la lignine. Une structure de base (Figure I.8) de la lignine existe avec deux groupes fonctionnels qui peuvent varier [32].

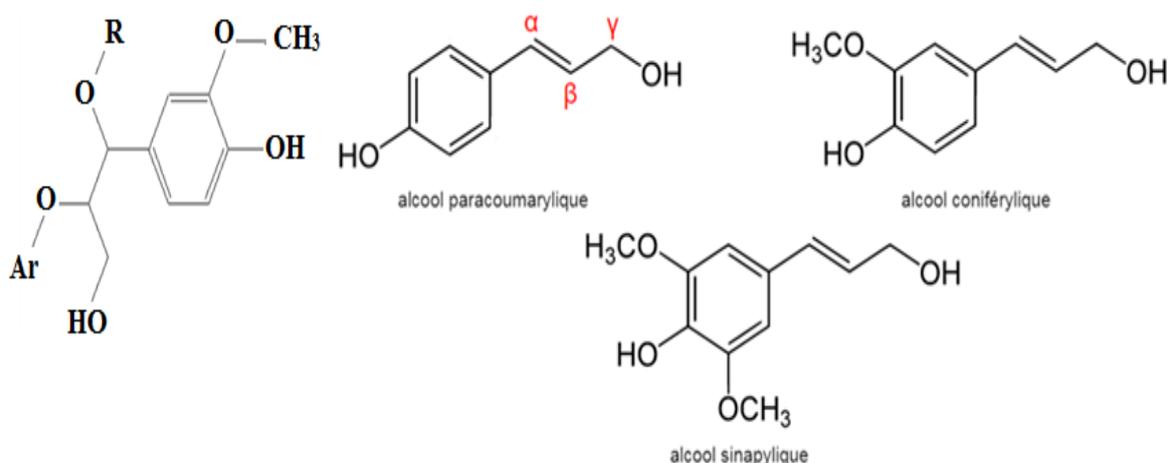


Figure I.8 : Les principaux monomères constituant la lignine et sa structure de base

Les principaux monomères constituant la lignine sont les monolignols: l'alcool coumarylique, appelé unité H (hydroxyphényle), sans groupe méthoxy ; l'alcool coniférylique, appelé unité G (guaïacyle), à un groupe méthoxy et l'alcool sinapylique, appelé unité S (syringyle), à deux groupes méthoxy.

Cependant des analyses de spectroscopie UV-Vis donnent une idée de la structure de la lignine (Figure I.9). Les liaisons covalentes sont relativement fortes, conduisant à une bonne résistance biologique et chimique. C'est pour cela que l'élimination de la lignine afin d'obtenir des fibres d'alfa est difficile.

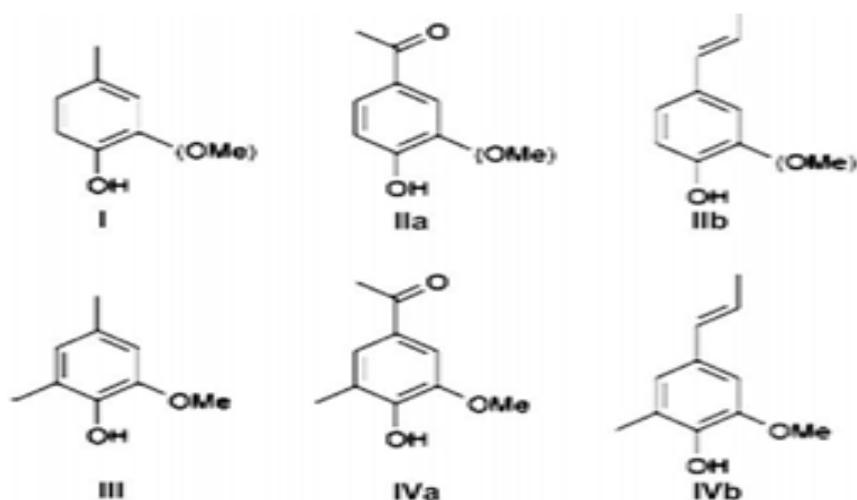


Figure I.9 : Structures possibles de lignine [33]

b) La cellulose

La cellulose est constituée des molécules de glucose (Figure I.10) possédant la formule moléculaire $(C_6H_{10}O_5)_n$ et de masse molaire égale à 162,1406 g/mol. L'association de trente-six chaînes de cellulose forme une microfibrille de cellulose, ce qui conduit à la formation d'une macrofibrille, d'où plusieurs macrofibrilles construisent une fibre de cellulose. La cellulose constitue 35 à 50 % de la biomasse végétale terrestre [34].

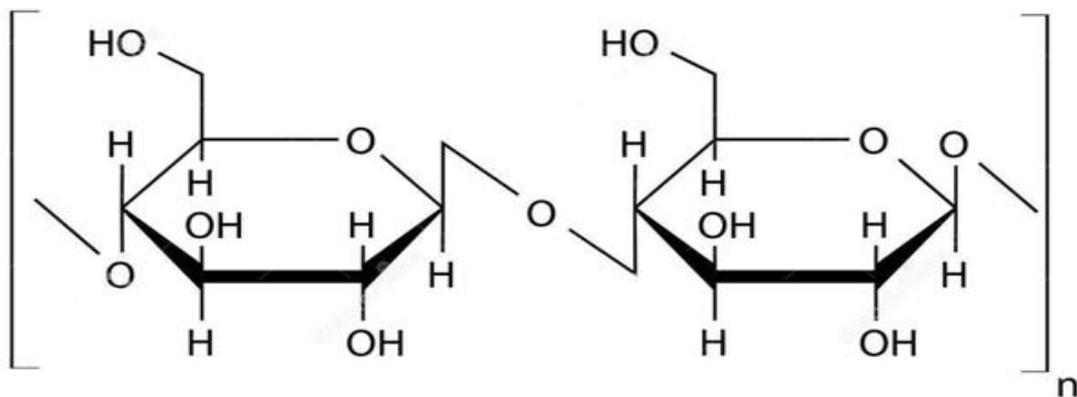


Figure I.10 : Représentation schématique de la cellulose [35]

c) L'hémicellulose

L'hémicellulose est présente avec la cellulose dans les parois des cellules des plantes. Elle a un rôle de pontage entre les fibres de cellulose. Sa structure correspond fortement à celle de la cellulose. Néanmoins quelques différences importantes existent ; la cellulose a une structure cristalline alors que l'hémicellulose est amorphe et par conséquent moins forte. De plus la cellulose est faite de β -glucose comme seul monomère, mais pour la polymérisation d'hémicellulose plusieurs monomères glucidiques sont possibles tels que le xylose, le mannose, le galactose, le rhamnose (un désoxy-hexose du mannose) et l'arabinose. L'hémicellulose existe également sous différentes formes, parmi lesquelles le xylane qui est la molécule la plus abondante. Ce qui fait, que la cellulose est un composant désiré et non pas l'hémicellulose [32].

d) Les pectines

Les pectines font également partie des plantes, plus spécifiquement de leurs tiges et de leurs fruits. Quant à l'Alfa, les pectines se trouvent dans les tiges. La fonction des pectines est la liaison des faisceaux de fibres. Leurs structures ressemblent beaucoup à celles des hémicelluloses. En outre, pendant la maturation des fruits, des pectines sont souvent transformées en hémicelluloses, ce qui montre la similarité entre les deux structures. Les pectines sont donc, comme les hémicelluloses, composées de polysaccharides, c'est – à – dire des polymères formés à partir de monomères glucidiques [32].

La différence entre la structure chimique des pectines et celle des hémicelluloses est le fait que les pectines possèdent des groupes carboxyl (-COOH) tandis que l'hémicellulose n'en a pas. De plus, l'arrangement des pectines est similaire à celui de la cellulose. La combinaison des chaînes linéaires avec les groupes carboxyl rend possible les fortes liaisons d'hydrogène entre les chaînes.

e) Les cires

Les cires sont des lipides qui se trouvent à l'extérieur des tiges en couche fine. Les cires ont plusieurs fonctions, comme la protection physique contre des conditions environnementales défavorables et des insectes. Les structures peuvent être très complexes, mais parmi les lipides les plus courants se trouvent les hydrocarbures (C_{21} – C_{35}), les esters de cire (C_{34} – C_{62}), les cétones (C_{23} – C_{33}), les alcools (C_{22} – C_{33}) et les acides gras (C_{16} – C_{32}) [36]. La structure et la composition de la couche des cires peuvent varier tout au long de la plante et de la tige.

I.4.2. Domaines d'applications

Les applications de l'Alfa sont multiples et diversifiées, et peuvent être classées en 2 catégories selon la nature de la matière :

Les tiges de l'Alfa :

♣ **Applications artisanales** : Ces tiges, une fois filées ou tressées, s'emploient pour la fabrication de cordages et d'objets de sparterie (tels que : des tapis, des paniers, des paillasons, des plateaux, des ficelles ...). L'utilisation artisanale par les riverains qui habitent dans les régions alfatières peut être évaluée à 50 kg/ménage/an.

♣ **Pâturage** : Les nappes alfatières constituent un espace pastoral de réserve tant pour le bétail (bœufs, moutons, chameaux...) que pour la faune sauvage (gazelle...). Vu sa faible valeur alimentaire, elle constitue un énorme stock qui permet la survie des animaux pendant les années de disette.

♣ **Combustible** : Le pouvoir calorifique supérieur de l'alfa varie de 4666 Kcal/kg pour les brins de 1 an et de 5160 et 5163 Kcal/kg pour les brins âgés de 2 ans et de 3 ans respectivement, ce qui lui confère un usage énergétique important sous forme de briquettes combustibles en remplacement ou d'appoint au bois de feu [37].

Les fibres de l'Alfa :

♣ **La pâte à papier** : A la fin du 19^{ème} siècle, le papier d'Alfa est apparu, c'est un papier de bonne qualité qui met en évidence la valorisation de cette plante et lui donne une grande importance économique. La pâte à papier Alfa (Figure I.11) est essentiellement utilisée dans la fabrication du papier noble usage, du papier cigarette, du papier filtre et du papier condensateur (diélectrique).

♣ **Non tissés** : Des travaux ont été effectués afin de remplacer des fibres de verre et de carbone, qui ont un coût élevé influençant le prix de revient du produit fini. Les non tissés sont utilisés comme couche de renfort pour des emboitures dans le domaine orthopédique par exemple [38].

♣ **Composites** : Des études ont été réalisées pour développer des composites à base de fibres d'Alfa dans une matrice de polypropylène, de polyester ou de PVC. L'usage des fibres naturelles a pour but de réaliser des composites biodégradables avec des bonnes performances mécaniques et acoustiques et moins d'impact sur l'environnement. Ce type d'application connaît quelques difficultés pour la mise en œuvre telles que des problèmes de cohésion avec la matrice utilisée [39, 40].

Par ailleurs, la feuille d'Alfa fournit également des sous-produits puisqu'elle possède des acides gras insaturés, notamment l'acide oléique et l'acide linoléique, pouvant être valorisés dans le domaine diététique et des cires utilisées pour les cosmétiques.



Figure I.11 : Illustrations de la pâte d'Alfa commercialisée par la SNCPA

I.5. Phénomène de vieillissement

Le phénomène de vieillissement correspond à une évolution lente d'une ou plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, sous l'effet de l'instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou de la combinaison de plusieurs de ces causes [41]. Cette variation de propriétés peut se traduire par plusieurs modifications d'ordre microscopique : modification de la structure, de la composition ou de la morphologie des macromolécules. On peut définir la durabilité selon le temps de vieillissement.

Le vieillissement de tel matériau peut être irréversible, ce qui se traduit par un changement irrémédiable des propriétés ; on parle alors d'endommagement. D'autre part, le vieillissement réversible se traduit par une modification temporaire des propriétés. Dans ce cas, la suppression du facteur responsable du vieillissement entraîne une restitution des propriétés.

Les processus de vieillissement agissent à l'échelle microscopique sur les chaînes macromoléculaires qui assurent la cohésion mécanique du matériau. Pour cette raison, ces phénomènes se manifestent à l'échelle macroscopique par une modification des propriétés mécaniques qui se traduit très souvent par une diminution des propriétés mais parfois aussi par une augmentation des propriétés du matériau [42].

I.5.1. Vieillissement physique

Le vieillissement physique comprend les différents processus qui résultent de l'instabilité inhérente de la phase amorphe des polymères. Les molécules constituant la phase amorphe ne sont pas en équilibre thermodynamique, même à l'état solide. Elles ne sont pas figées dans une position donnée à un moment quelconque, mais elles se déplacent continuellement afin d'adopter une configuration plus favorable d'un point de vue énergétique [43].

Le vieillissement physique concerne les mécanismes impliquant une modification prolongée de la configuration spatiale des chaînes sans altération de leur structure chimique comme les déformations sous contrainte mécanique, les relaxations, l'absorption ou la diffusion de molécules [42].

a) Relaxation structurale

Lorsqu'un polymère est refroidi lors du processus de mise en forme, la mobilité moléculaire diminue de plusieurs ordres de grandeur. La configuration du réseau macromoléculaire fait des changements nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Ces changements de configuration des chaînes deviennent trop lents pour que cet équilibre puisse être atteint dans l'échelle de temps imposée par la vitesse de refroidissement.

À la température d'utilisation, le matériau se trouve donc hors de l'équilibre. Le vieillissement par relaxation structurale peut être défini comme une évolution lente vers l'équilibre, dû à l'instabilité propre du matériau [44].

Le vieillissement par relaxation structurale est donc un mode de vieillissement thermique qui peut se superposer à d'autres modes (oxydation, perte d'adjuvants, etc.). On peut le reconnaître aux caractéristiques suivantes : il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules (variation de la masse moléculaire absente). De plus, le vieillissement par relaxation structurale n'entraîne pas de variation de masse et est indépendant du milieu.

b) Plastification par l'eau

La plastification est une répercussion directe de l'absorption par le polymère. Les molécules d'eau se fixent sur les groupes hydrophiles des chaînes macromoléculaires. Elles détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires, ce qui conduit à une augmentation de la mobilité moléculaire.

Ce phénomène se traduit par un comportement plus ductile du matériau. En effet, la plastification conduit à une baisse remarquable de la contrainte au seuil d'écoulement et du module d'élasticité ainsi qu'une forte augmentation de l'énergie à la rupture [45]. La présence d'eau dans le réseau macromoléculaire entraîne également une diminution de la température de transition vitreuse.

I.5.2. Vieillessement mécanique

Les matériaux sont pour la plupart soumis à des sollicitations mécaniques au cours de leur vie. Différents essais d'évaluation du comportement mécanique à long terme ont été mis en place, afin de rendre compte de les efforts qui mènent à un endommagement du matériau. L'objectif est de simuler les endommagements se produisant au cours de la durée de vie du matériau. Ces derniers peuvent être de différentes natures pour se rapprocher des conditions réelles d'utilisation. Les plus courants sont le fluage, la relaxation et la fatigue. Ces essais ne sont pas dommageables pour le matériau pour de courtes durées mais qu'ils peuvent le devenir à long terme [42].

I.5.3. Le vieillissement hydrolytique

Le vieillissement hydrolytique est un vieillissement chimique qui se caractérise par une dégradation du polymère en milieu aqueux (liquide ou gazeux). Ce type de dégradation touche plutôt les polycondensats tels que les polyesters et les polyamides et le PLA qui est un polyester aliphatique. L'hydrolyse se caractérise généralement par un processus de coupures statistiques des chaînes. Ce phénomène est contrôlé par la diffusion de l'eau au sein du polymère. L'hydrolyse est catalysée en présence d'acide ou de base [43].

Dans le cas du PLA, l'hydrolyse des chaînes macromoléculaires produit de l'acide lactique, ce qui rend la réaction auto – catalytique qui mène à des dégradations rapides et catastrophiques pour le matériau. La Figure I.12 illustre le mécanisme d'hydrolyse des polyesters qui induit des coupures de chaînes et montre que les espèces formées sont de type alcool et acide. Du fait de la formation de chaînes plus courtes, une chimi-cristallisation a lieu rigidifiant et fragilisant le PLA. De plus, des oligomères de faibles poids moléculaires et des monomères sont formés et quittent les chaînes mères, ce qui cause une érosion de la surface avec une perte de masse [46].



Figure I.12 : Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters [47]

I.5.4. Vieillissement thermique

Le vieillissement thermique concerne tout vieillissement dont la cinétique est essentiellement gouvernée par la température. Plusieurs cas mettent en évidence ce phénomène de dégradation suivant l'échelle de température à laquelle le matériau est soumis : la dégradation par pyrolyse effectuée à des températures très élevées, la dégradation à l'état fondu et la dégradation dans les conditions d'utilisation. En pratique, ce dernier cas est le plus complexe à étudier car les cinétiques sont particulièrement longues et sont souvent couplées à d'autres phénomènes de vieillissement. Afin de les évaluer, il est nécessaire de recourir à des essais de vieillissement accéléré qui posent le problème de la représentativité des conditions réelles d'utilisation. La température va être à l'origine principalement de trois types de dégradation : la relaxation structurale, dépendant essentiellement des conditions de refroidissement lors de la mise en œuvre, la thermolyse, dépendant uniquement de la température, et l'oxydation dépendant de la quantité d'oxygène et de la température [42]. La relaxation d'orientation du matériau se produira préférentiellement à $T > T_g$ dans la phase amorphe.

Ces phénomènes n'impliquent pas forcément une interaction avec l'environnement ; leur cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques (température, contrainte). Dans ce cas, la configuration spatiale des macromolécules est modifiée sans aucun transfert de masse [44].

La norme C. E. I. 216-1 fixe un minimum de trois températures allant d'un pas de 20°C de la plus voisine et tel que le critère de dégradation soit atteint [48] en un temps inférieur à 100 heures pour la température la plus élevée, et en un temps inférieur à 5000 heures pour la température la plus basse.

Le recuit à hautes températures augmente considérablement la mobilité des chaînes dans la phase amorphe, ce qui mobilise les forces d'entropie des molécules de lien trop étendues et réduit les forces de frottement entre les blocs cristallins [47].

I.5.5. Effet du vieillissement sur les propriétés des polymères

Les phénomènes de vieillissement peuvent entraîner une variation des propriétés d'utilisation, comme ils peuvent conduire à la ruine du matériau. Un seul mécanisme de dégradation est facilement identifiable, mais dès lors que des couplages entrent en jeu, la compréhension des phénomènes est alors beaucoup plus complexe.

Le vieillissement des matériaux dans les conditions réelles d'utilisation est caractérisé par des cinétiques de dégradation lentes. Le recours à des essais accélérés est donc une nécessité pour quantifier en laboratoire le vieillissement et évaluer la durabilité d'un matériau ou d'une structure. Pour des structures utilisées dans le secteur de l'aéronautique ou pour des constructions navales telles que des sous-marins, la durée de vie est estimée sans attendre des dizaines d'années de vieillissement. De plus, en pratique, ces données expérimentales sont bien souvent hors d'atteinte.

En général, il est reconnu que les processus de dégradation chimique qui entraînent une diminution de la masse molaire, tels que la coupure de chaîne, se traduisent par une perte de propriétés mécaniques. À la suite du vieillissement, les propriétés à faible déformation comme le module d'Young demeurent presque inchangées, alors que l'effet de ce vieillissement se reflète plutôt sur les propriétés extrêmes comme la contrainte et/ou la déformation à la rupture.

Pour les polymères linéaires non orientés, lorsque la masse molaire est au – dessous d'un seuil critique, les macromolécules perdent leur capacité à former des enchevêtrements, ce qui conduit à une chute significative de l'énergie de rupture du polymère. Dans ce cas, si le polymère était initialement ductile, il pourrait éprouver une transition vers un comportement fragile.

Pour les polymères linéaires orientés, comme les fibres qui composent les cordes d'assurance contre les chutes de hauteur, le rapport entre les coupures de chaîne et les propriétés mécaniques reste encore mal compris. Hormis la thèse généralement acceptée qui soutient que les bouts de chaînes cassées peuvent servir comme sites d'amorçage de la rupture macroscopique, l'ordre de grandeur des coupures de chaîne avant la rupture et l'effet de la masse molaire sur la défaillance mécanique demeurent toujours des sujets de discussion [50].

Références bibliographiques

- [1] ADEME, Fiche technique, Plastiques biodégradables, 2005, 4 p
- [2] B. Briel and L. Vilain, Vers l'agriculture durable. Educagri Editions, 1999
- [3] S. Kalia et al., « Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review », International Journal of Polymer Science, vol. 2011, p. 1-35, 2011, doi: 10.1155/2011/837875.
- [4] Błędzki A. K, Jaszkiwicz A, Urbaniak M, Stankowska-Walczak D, Biocomposites in the Past and in the Future, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe; 20, 6B (96): 15-22 (2012)
- [5] M. Carus, A. Eder. WPC and natural fibre composites : market and trends in Europe, JEC Composites Magazine 89, 2014, p. 23-26.
- [6] Haroutioun Askanian. Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement / biocomposites. Autre. Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, 2011.
- [7] ADEME. Identification des gisements et valorisation des matériaux biosourcés en fin de vie en France. Rapport d'étude, 2014, 169 p.
- [8] C. PENU et M. HELOU, « Acide polylactique (PLA) », no ref. Article : am3317. Editions T.I., 2017.
- [9] M. Savioli Lopes, A.L. Jardini, R. MacielFilho, Procedia Eng. 42 (2012) 1402–1413.
- [10] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, Adv. Mater. 12 (2000) 1841–1846.
- [11] K. S. Anderson, K. M. Schreck, and M. A. Hillmyer, Toughening Polylactide, Polymer Reviews, 48, 1, 85–108, 2008.
- [12] J. Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, Polymer Degradation and Stability, 59, 1–3, 145–152, 1998.

- [13] J. Lunt and A. L. Shafer, "Polylactic Acid Polymers from Com. Applications in the Textiles Industry," *Journal of Industrial Textiles*, 29, 3, 191–205, 2000.
- [14] W. H. Carothers, G. L. Dorough, and F. J. van Natta, Studies of polymerization and ring formation – The reversible polymerization of six-membered cyclic esters., *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2, 761–772, 1932.
- [15] Proulx P.P, Cormier G, Capohianco J.A, Champagnon B, Bettinellis M, Spectroscopie Raman et Raman à Basses Fréquences dans des Verres de Métaphosphate de Plomb, de Zinc et de Baryum Dopés avec l'Ion Eu^{3+} , *Journal of Physics Condens. Matter* 6, (1994), pp. 215-283.
- [16] S.-H. Hyon, K. Jamshidi, and Y. Ikada, Synthesis of polylactides with different molecular weights, *Biomaterials*, 18, 22, 1503–1508, 1997.
- [17] D. Garlotta, "A Literature Review of Poly (Lactic Acid)," *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 2, 63–84, 2001.
- [18] L. M. Rios, C. Moore, and P. R. Jones, Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment, *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1230–1237, 2007
- [19] J. R. Dorgan, H. Lehermeier, and M. Mang, "Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly (Lactic Acid)s, *Journal of Polymers and the Environment*, 8, 1–9, 2000.
- [20] A. P. Gupta and V. Kumar, "New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique," *European Polymer Journal*, 43, 4053–4074, 2007.
- [21] C.-C. Chen, J.-Y. Chueh, H. Tseng, H.-M. Huang, and S.-Y. Lee, "Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends," *Biomaterials*, 24, 1167–1173, 2003
- [22] Tsuji H, Okino R, Daimon H, Fujie K, Water vapor permeability of poly(lactide)s: Effects of molecular characteristics and crystallinity, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(5):2245-2252.
- [23] AissaniSouhila. Etude de comportement du viscoélastique du Polyacide lactique PLA.UNIVERSITE Abou bakrbelkaid-Tlemcen 2016

- [24] AURAS R, LIM LT, Selke SEM, TSUJI H, Poly (lactidacid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications (Preface), Wiley, 2010.
- [25] G. Kale, R. Auras, and S. P. Singh, "Comparison of the degradability of poly (lactide) packages in composting and ambient exposure conditions," *Packaging Technology and Science*, 20, 49–70, 2007.
- [26] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. E. Selke, and S. P. Singh, "Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview," *Macromolecular Bioscience*, 7, 255–277, 2007.
- [27] W.D.Clayton, M.S. Vorontsova, K.T. Harman & H. Williamson, *Stipatenacissima* sur Grass Base – The Online World Grass Flora, Royal Botanic Gardens, Kew, 2006 (consulté le 26 juin 2016)
- [28] Paiva M.C., Ammar I., Campos A.R., Cheikh R.B., Cunha A.M., Alfa fibres : Mechanical, morphological and interfacial characterization, *Composites Science and Technology*, 67, 2007, 1132-1138.
- [29] Brahim S.B., Cheikh R.B., Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite, *Composites Science and Technology*, 67, 2007, 140-147.
- [30] Harche M., Bounaga D., Etude comparative du tissu fibreux dans la feuille d'« alfa » *Stipa tenacissima L.* », *Bull Soc. – Hist. Nat. Alger.*, 1979, 113-120.
- [31] Bouiri B., Amrani M., Production of dissolving grade pulp from Alfa, *Bioresources*, 5(1), 2009, 291-302.
- [32] S.BenBrahim and R.BenCheikh « Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite », *Composites Science and Technology*, Volume 67, Issue 1 (2007)
- [33] H.Rabii, Etude du vieillissement de composites renforcés par des fibres naturelles : application bâtiment, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2016.

- [34] M. Dallel, Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima L.*) Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT), 2012.
- [35] E.Rogge, Extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'alfa (espartograss) en vue d'applications textiles, Ecole nationale supérieure d'ingénieurs sud-alsace (uha), 2009 – 2010.
- [36] Dubis E.N., Dubis A.T., Morzycki J.W., Comparative analysis of plant cuticular waxes using HATR FT-IR reflection technique, *Journal of Molecular Structure*, 511-512, 1999, 173-179.
- [37] « L'alfa : Importance écologique et socio-économique », Portail de l'agriculture marocaine, *Terre et Vie*, N°61-62, (Novembre 2002)
- [38] M.Ben Hassen « Elaboration de non tissés à base de fibres d'alfa » disponible sur : non-woven.blogspot.f
- [39] Peters R.H., *Textile Chemistry II: Impurities in Fibres ; Purification of Fibres*, First edition, Elsevier publishing company, 1967, 374p.
- [40] Chakar F.S., Ragauskas A.J., Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry, *Industrial Crops and Products*, 20, 2004, 131-141.
- [41] B. Mortaigne. Vieillissement des composites Evolution des propriétés et modélisation. *Techniques De L'ingénieur*, AM (5321) :1–22, 2005.
- [42] A. Regazzi. Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin. Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux. Paris : ParisTech, Ecole Nationale Supérieure des mines de Paris, 2013, 181 p.
- [43] Struik, L.C.E. « Aging, Physical ». Dans *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*, vol. 1, Francis, M. H. (éd.), New York: John Wiley and Sons, 1985, p. 595- 611.
- [44] G. Q. Chen, “A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry,” *Chemical Society Reviews*, 38, 2434–2446, 2009.

- [45] A. Arbelaiz, B. Fernández, J. A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling, *Composites Science and Technology*, 65, 10, 1582–1592, 2005.
- [46] Verdu, J. « Vieillissement chimique des plastiques : Aspects généraux ». Dans *Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites*. T.I. éditeur. Paris, 2002, 14 p
- [47] H. Tsuji. Hydrolytic degradation. In: R. Auras, L.T. Lim, S.E. M. Selke, H. Tsuji. *Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2010, p. 345- 381. ISBN 978-0-470-29366-9.
- [48] Azzi Nadia, « Effet du vieillissement thermique sur la rigidité diélectrique du polyméthacrylate de méthyle », *Mémoire de Magister en électrotechnique, Université de Tizi-Ouzou*, 2017.
- [49] Marc Ponçot, *Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques*, thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de LorraineLorraine, 2009.
- [50] E. Richaud, J. Verdu. *Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation*, *Techniques de l'Ingénieur*, publication am3152v2, 2011, 20p.

Chapitre II :

Matériaux et Techniques de Caractérisation

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. La matrice PLA

Le polyacide lactide (PLA) est un polymère issu de ressources renouvelables, à partir de l'estérification de l'acide lactique qui est obtenu par fermentation bactérienne de l'amidon ou synthèse chimique. Le PLA 4043D [1] NatureWorks[®] (Etats-Unis) produit par Cargill Dow LLC est utilisé dans ce travail. Il existe sous forme de granulés opaques d'environ 2 - 4 mm (Figure II.1), à partir desquelles on peut obtenir un film PLA de densité volumique égale à 1,24 g/cm³ [2]. Depuis 2002, Cargill Dow produit 180 000 tonnes de PLA par an.

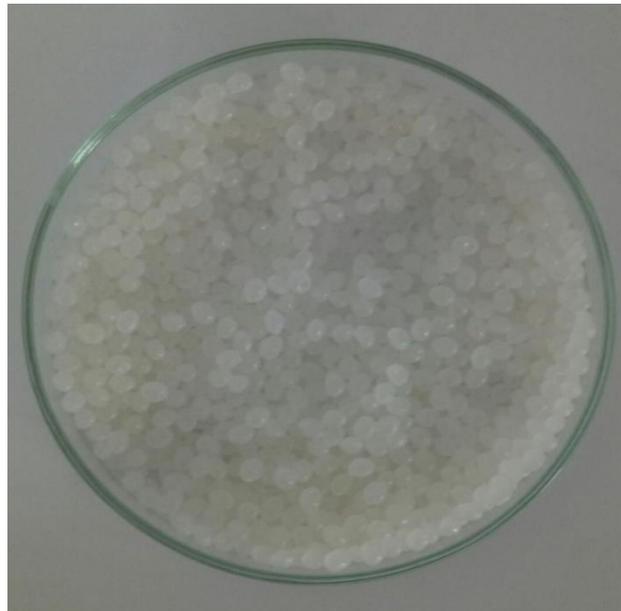


Figure II.1 : PLA en granulés

Le PLA a des propriétés mécaniques semblables à celles du polystyrène (PS) (Tableau II.1). Comme le polystyrène, le PLA a un haut module d'Young et une haute contrainte à la rupture mais il manque de ténacité. Il a une bonne résistance mécanique, une bonne plasticité thermique. En outre, il présente une excellente résistance à la graisse et une bonne barrière aux arômes.

Tableau II.2 : Propriétés mécaniques de quelques polymères

Polymère	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (MPa)	Température max d'utilisation (°C)
LDPE	6 – 17	0.1 – 0.2	65
HDPE	20 – 37	-	121
PET	69	2.8 – 4	204
PS	41 – 52	3	78
PA6	62 – 83	1.2 – 2.8	-
PP	33 – 38	1.1 – 1.2	121
PLA	40 – 60	3 – 4	50 – 60

II.1.2. Fibres Alfa

a) Extraction des fibres d'Alfa et traitement à la soude

Dans ce travail nous avons utilisé une méthode d'extraction chimique, elle est basée sur la séparation chimique de la cellulose des autres composants non cellulosiques. Le procédé à la soude est utilisé pour dissoudre les substances non cellulosiques telles que la lignine, la pectine et l'hémicellulose, ainsi que les différents constituants formant la réserve et la paroi extérieure de la tige de plante [3].

Les tiges d'alfa ont été trempées dans l'eau salée avec une concentration de 35g/l à température de 60 °C pendant 24 heures afin d'éliminer une partie des cires, les saletés et la poussière (Figure II.2.a).

La deuxième étape consiste à laver les fibres avec l'eau distillée et les mettre ensuite dans une solution de NaOH avec une concentration de 120 g/l (Figure II.2.b). La solution a été chauffée pendant deux heures à une température de 100°C et sous une pression atmosphérique. Les fibres obtenues (Figure II.2.c) sont rincées plusieurs fois avec l'eau distillée et séchées à l'air libre au moins cinq jours ou bien les mettre dans l'étuve sous vide à 40 °C pendant deux heures.

La dernière étape consiste à faire un broyage des fibres pendant 20 à 30 secondes afin d'obtenir une certaine homogénéité de longueur et diamètre (Figure II.2.d).

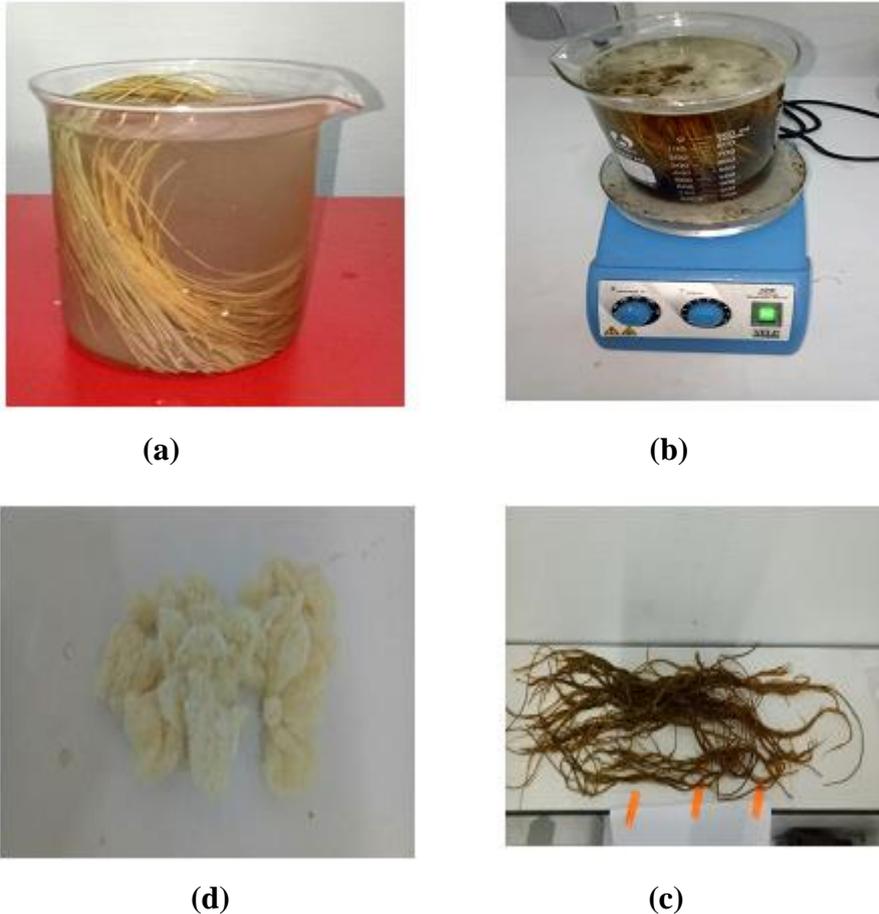


Figure II.2 : Les différentes étapes d'extraction des fibres Alfa

b) Propriétés mécaniques

La caractérisation mécanique des fibres végétales en traction est certainement le mode de caractérisation mécanique le plus utilisé. Le tableau II.2 récapitule les propriétés mécaniques mesurées en traction sur des faisceaux de fibres.

La résistance à la traction, le module et l'allongement à la rupture de la fibre d'alfa sont estimés à environ 145 MPa, 21 GPa et 1.8 % respectivement. Selon la littérature les performances mécaniques d'alfa sont proches de celles de sisal, le jute et le bambou [4, 5, 6].

Tableau II.2 : Propriétés mécaniques des fibres Alfa [7]

Propriétés	E' (GPa)	λ (%)	σ (MPa)	Densité
Fibres				
Coton	5,5 – 12,6	7 – 8	287 – 597	1,5 – 1,6
Lin	58	3,27	1339	1,53
Chanvre	35	1,6	389	1,07
Jute	26,5	1,5 – 1,8	393 – 773	1,44
Ramie	61,4 – 128	1,2 – 3,8	400 – 938	1,56
Sisal	9 – 21	3 – 7	350 – 700	1,45
Coco	4 – 6	15 – 40	131 – 175	1,15
Alfa	12,7	1,6	75 – 154	1,51

II.2. Elaboration des échantillons

Les granulés du PLA et les fibres Alfa sont étuvés à 40 °C pendant une nuit pour limiter leur teneur en eau avant de les mélanger avec le PLA. Plusieurs matériaux sont élaborés à différentes concentrations en fibres d'Alfa (0%, 5%, 10% et 15%). Les mélanges PLA/Alfa sont chauffés une première fois à une température de 180°C qui est proche à la température de fusion du PLA, après refroidissement ils sont broyés ensemble et réchauffés une deuxième fois à la même température pendant quinze minutes. Ce processus nous permet d'avoir une bonne dispersion de la fibre dans la matrice. Enfin, une presse de sept kilogrammes est déposée sur le contenu pendant quinze minutes afin d'avoir un film mince d'une épaisseur qui varie entre 180 μm et 200 μm (Figure II.3).

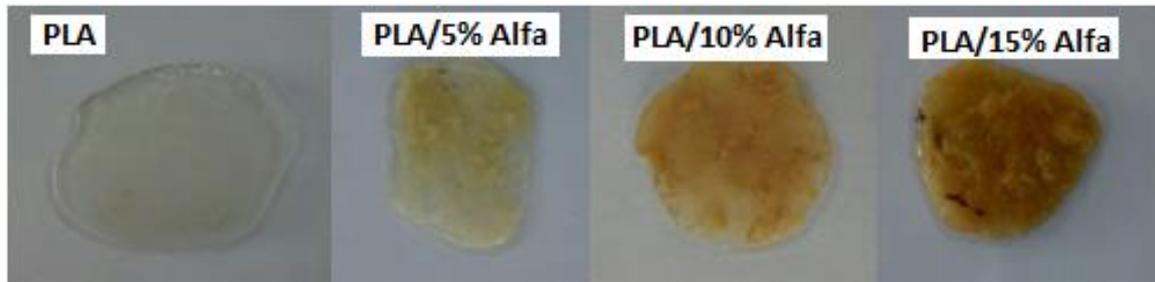


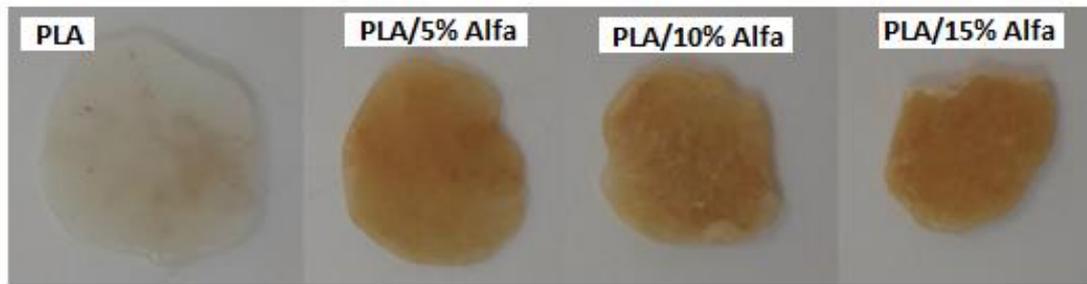
Figure II.3 : Exemples du Film PLA et composite PLA/15% Alfa

Les composites PLA/Alfa sont soumis à différentes températures : 80°C, 100 °C et 120 °C dans une étuve sous vide à une pression de 200 mbar pendant 24 heures (Figure II.4). On remarque une modification de la couleur des échantillons recuits à 80 °C et 120 °C comparativement avec ceux à leurs états initiaux. Les échantillons étaient transparents à l'état brut, ils deviennent opaques sous l'effet de la température surtout à 120 ° Cette température est choisie pour la suite de travail.

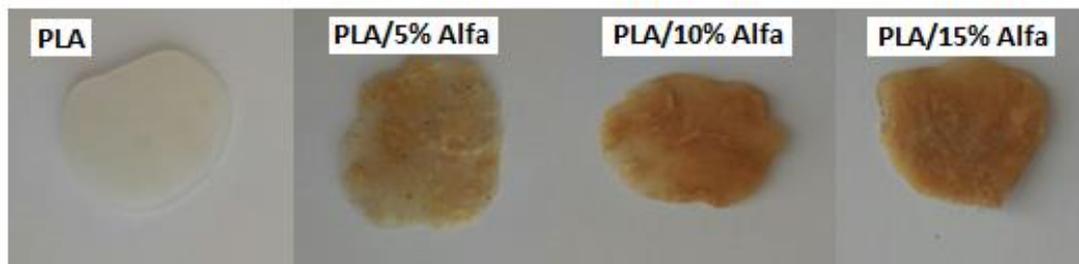


Figure II.4 : L'étuve sous vide

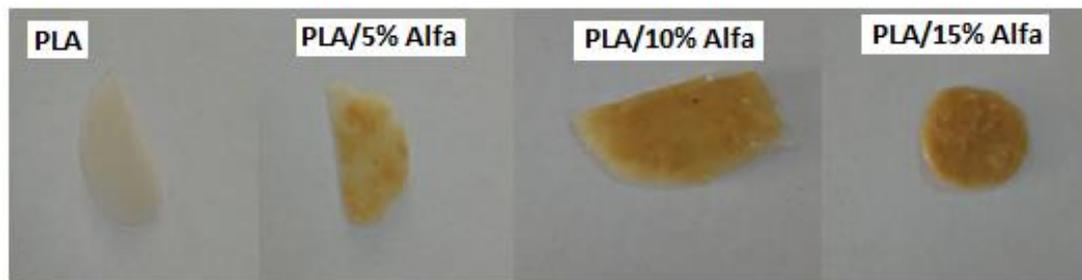
Les matériaux biocomposites sont recuits à cette température pendant quatre jours, six et huit jours comme le montre la Figure II.5. Le vieillissement thermique peut induire des modifications de propriétés mécaniques et thermiques, comme il peut aussi conduire à un changement de couleur des composites et une variation de leurs masses.



(a) Composites PLA/Alfa recuits à 80 °C pendant 24 h



(b) Composites PLA/Alfa recuits à 120 °C pendant 24 h



(c) Composites PLA/Alfa recuits à 120 °C pendant huit jours

Figure II.5 : Composites PLA/Alfa recuits à différentes températures pour différents taux de renforts

II.3 : Méthodes de caractérisation

II.3.1. Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra rouge est une méthode de caractérisation simple et rapide pour la caractérisation moléculaire globale des matériaux. Le rayonnement Infrarouge de longueurs d'onde comprises entre (2,5 et 25 μm) ce qui correspond à des nombres d'onde de (4000 – 400 cm^{-1}). Ce rayonnement transmis par l'échantillon est reçu par le détecteur après avoir été

codé par un interféromètre de Michelson substitut du monochromateur des spectromètres dispersifs. La figure II.6 représente le principe de base d'un spectromètre IR à Transformée de Fourier peut être représenté schématiquement par un interféromètre de Michelson :

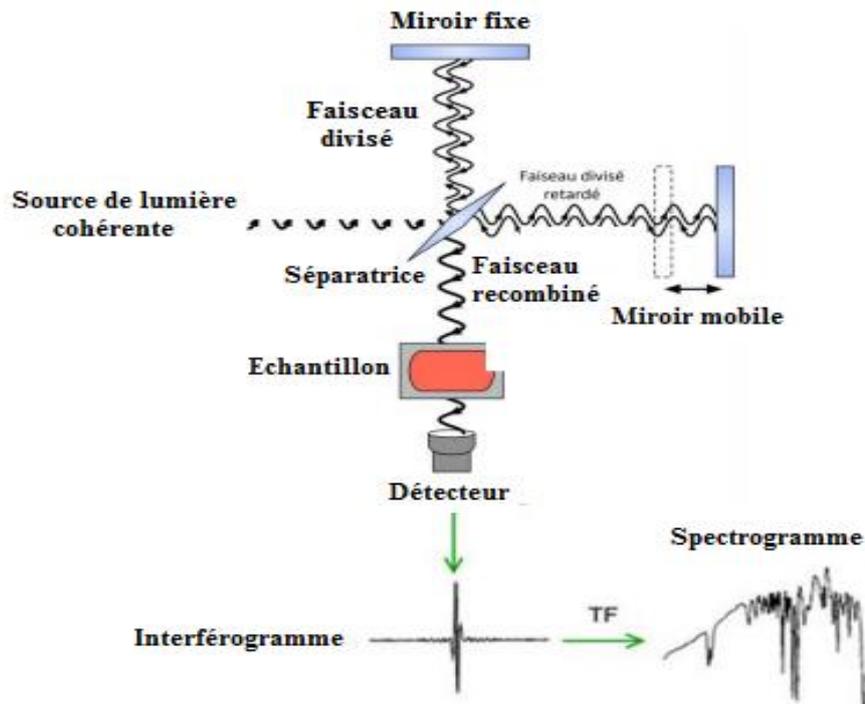


Figure II.6 : Principe de spectroscopie infrarouge

La Spectroscopie IR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié afin de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques de ce dernier. L'échantillon soumis aux rayonnements infrarouges absorbe les énergies des photons, qui sont suffisantes pour entraîner des vibrations (déformation, élongation) caractéristiques de certains groupes chimiques autour de leur position d'équilibre. Ces énergies sont également à l'origine des pics observés sur les spectres IR. En revanche, le rayonnement non absorbé par l'échantillon sera tout simplement transmis [8].

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectromètre à TF (De type Cary 640 FTIR – Agilent technologies) (Figure II.7) disponible au laboratoire de recherche macromoléculaire de l'université de Tlemcen. Cette technique de caractérisation va nous permettre d'analyser les composites avant et après vieillissement, et d'identifier les modifications qui se manifestent au niveau de la structure des chaînes au cours du vieillissement.



Figure II.7 : Spectromètre à TF (De type cary 640 FTIR – Agilent technologies)

II.3.2. Analyse Calorimétrique différentielle (DSC)

L'Analyse Calorimétrique Différentielle (Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse thermique, qui détermine les différences de chaleur entre un échantillon et une référence. Cette technique permet d'effectuer des mesures qualitatives et quantitatives des phénomènes thermiques accompagner d'une transformation de phase ou une évolution structurale des matériaux. Elle peut nous renseigner sur la transition vitreuse par son saut endothermique, les températures et enthalpies de fusion et de cristallisation, les réactions de réticulation, etc. [9 – 11].

Lors de cette étude, les échantillons ont été caractérisés avec une DSC à flux de chaleur, de type Thermal Analysis Instruments (DSC Q2000) (Figure II.8), équipé d'un système de refroidissement par intracooler RCS 90 (-90°C), et d'une cellule de mesure qui se compose d'un four munit de deux coupelles pour le creuset échantillon et référence, reliés à un capteur intégré qui peut être connecter à des thermocouples ou bien faire partie du thermocouple. Un gaz inerte est utilisé (ex. l'azote) pour éviter les réactions du matériau étudié avec l'atmosphère du four qu'il l'entour.

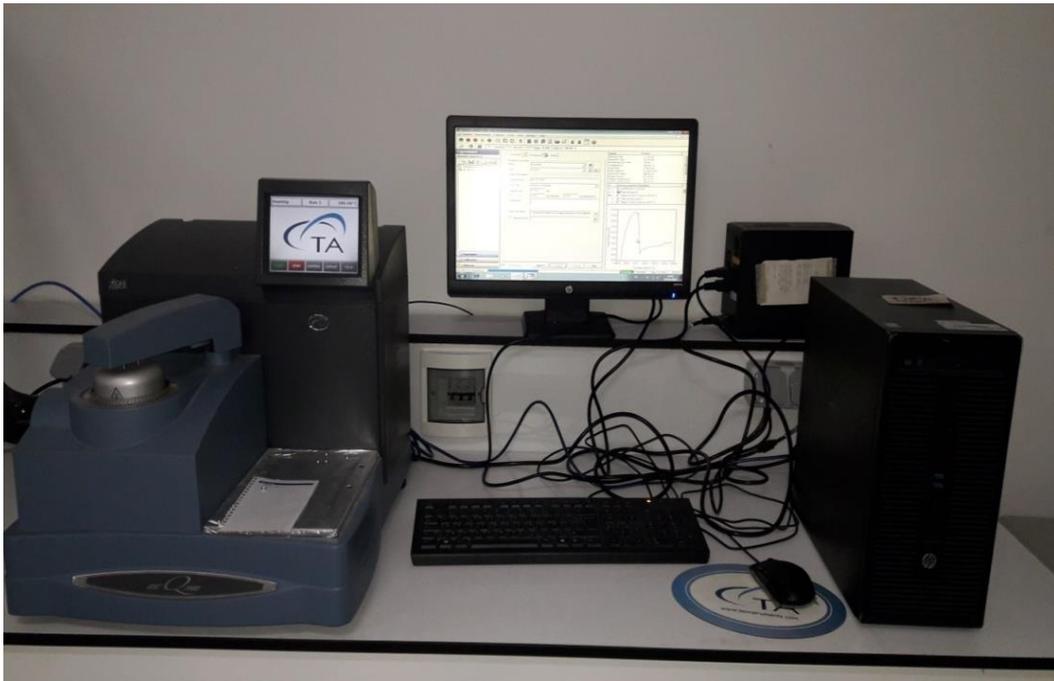


Figure II.8 : Analyse Calorimétrique Différentielle DSC Q2000

La figure II.9 présente un enregistrement type pour le polyacide lactide. La température de transition vitreuse apparaît comme un saut endothermique vers 60°C, elle est suivie d'un pic exothermique de cristallisation froide, enfin vers les hautes températures un pic endothermique de fusion de la fraction cristalline vers 120°C.

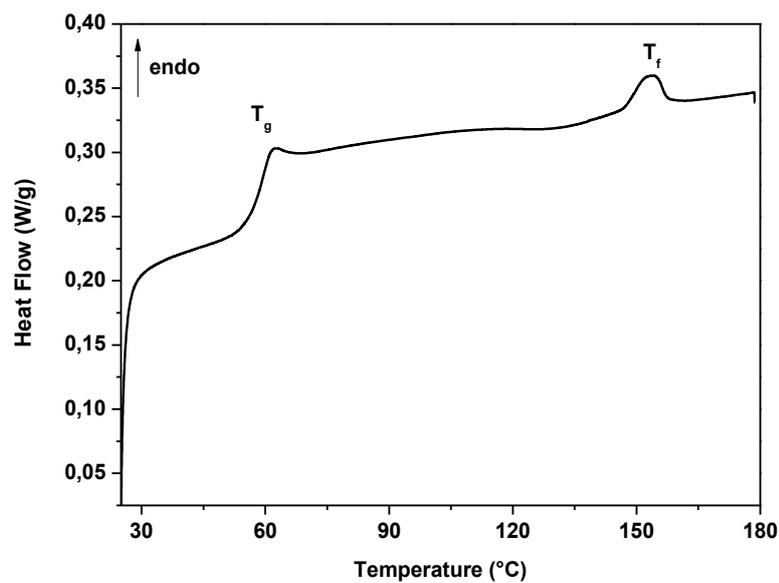


Figure II.9 : Courbe type du polyacide lactide observé avec la DSC

II.3.3. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

Les essais mécaniques dynamiques sont réalisés par un spectromètre mécanique dynamique Q800 TA Instruments (Figure II.10) sur des films de 16 mm de longueur, 6.1 mm de largeur et environ 200 μm d'épaisseur en utilisant le programme température temp/fréquence sweep. Les mesures sont faites à une fréquence de déformation de 1Hz avec un taux de chauffage de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à partir de la température 25 $^{\circ}\text{C}$.

Cette technique est consacrée à l'étude et la caractérisation des propriétés mécaniques d'un matériau généralement viscoélastique. L'échantillon subit une déformation sinusoïdale en fonction du temps et de la température à une fréquence donnée. Plusieurs modes de sollicitations peuvent être utilisés (traction/compression, flexion simple, flexion trois points, cisaillement, torsion). L'essai mécanique dynamique permet d'obtenir des informations sur les propriétés mécaniques essentielles pour les applications, les mouvements moléculaires et la structure d'un matériau.

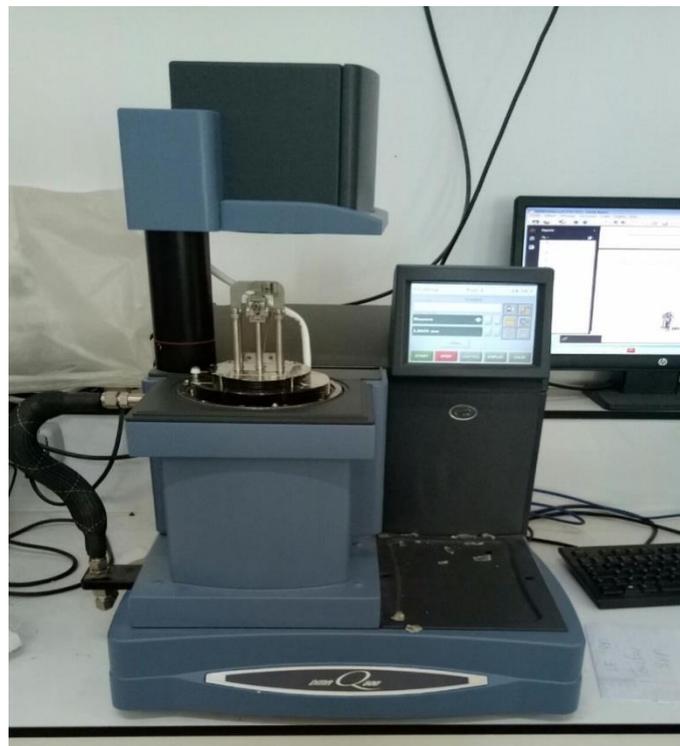


Figure II.10 : Analyse mécanique dynamique Q800 TA Instruments

La DMA permet de déterminer le module de conservation (E') qui caractérise la partie élastique du matériau, le module de perte (E'') qui caractérise la partie visqueuse et le facteur d'amortissement ($\tan\delta$). Ce facteur est donné par le déphasage entre les signaux d'entrée sinusoïdaux et les signaux de sortie. Le signal de déformation d'un matériau viscoélastique est donné par:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (\text{II.1})$$

Le signal de contrainte subis par ce matériau est donné par :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{II.2})$$

Où ε_0 est l'amplitude du cycle de déformation, σ_0 est l'amplitude du cycle de contrainte et ω est la pulsation en rad/s et t est le temps.

Le module élastique, le module de perte et le facteur de perte sont donnés par les équations suivantes :

$$\dot{E} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos\delta \quad (\text{II.3})$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin\delta \quad (\text{II.4})$$

$$\tan\delta = E''/\dot{E} \quad (\text{II.5})$$

Etude préliminaire des composites PLA/Alfa :

Une étude préliminaire des composites PLA/Alfa bruts est faite en utilisant la DMA. Cette analyse nous a permis de confirmer l'effet de renforcement des fibres Alfa déjà étudié avec des analyses rhéologiques [14]. La figure II.11 représente l'évolution des modules de conservation des composites à base du PLA à une fréquence d'un Hertz. Des plateaux vitreux sont observés à des températures de 20°C à 60°C. L'échantillon à 15% Alfa montre le plus haut plateau vitreux d'une valeur de 6.6 GPa. Les modules élastiques E_g des échantillons 10% et 5% Alfa sont respectivement 5.1 et 3.3 GPa. Une perte du module E' se produit lors de la transition vitreuse entre 60°C et 80°C. Une chute brusque du module E' est observée jusqu'à l'apparition de la cristallinité froide entre 70°C et 110°C. Ensuite, la fusion des cristaux dans les échantillons composites est observée au voisinage de 150 °C.

La distribution du renfort au sein de la matrice PLA est à l'origine de cette amélioration. La rigidité des composites reste supérieure à celle de la matrice dans toute la gamme de température. Ceci est dû à la restriction de la mobilité des chaînes [13].

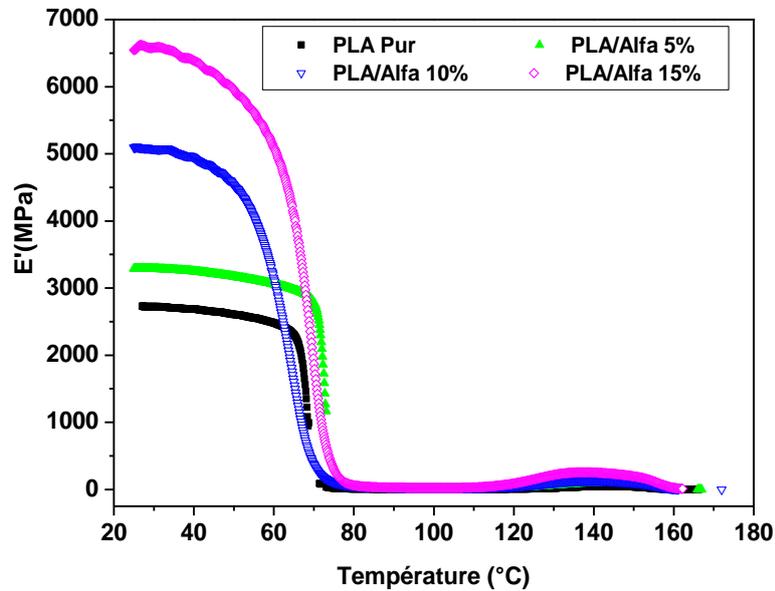


Figure II.11 : Spectres viscoélastiques des modules de conservation des films PLA/Alfa

La variation de facteur d'amortissement est illustrée sur la figure II.12 pour différentes concentrations en fibres Alfa. Le pic de relaxation principale est relatif à la transition vitreuse qui apparaît vers 73.5 °C pour le PLA pur. Cette température peut atteindre 77 °C pour une teneur de 15% en fibres. On observe une légère augmentation de la T_g pour les concentrations 5%, 15% et 20%, ceci peut être attribué à une réduction du mouvement moléculaire à cause de l'interaction fibre – matrice qui peut conduire à une réticulation physique [14].

La température de transition vitreuse est associée au mouvement des chaînes polymères. Par conséquent, si les fibres sont uniformément réparties dans la matrice, la température de transition vitreuse augmente et le mouvement des chaînes de polymère diminue, ce qui conduit à une amélioration de la stabilité thermique des composites [15, 16]. Une baisse remarquable des valeurs maximales de la $\tan \delta$ est présente pour les différents composites. Cet effet peut être relié à la diminution de la mobilité moléculaire des chaînes empêchée par la présence de renforts fibreux [17].

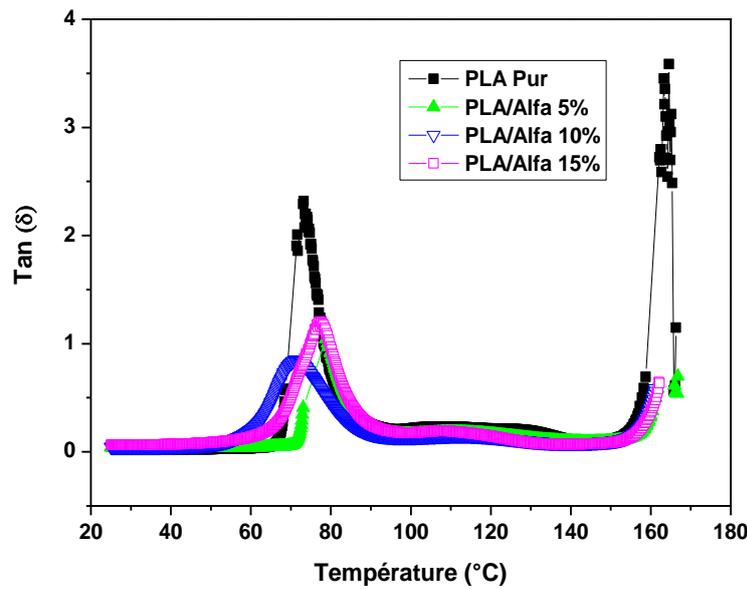


Figure II.12 : Spectres viscoélastiques des facteurs de perte des films PLA/Alfa

II.3.4. Rhéomètre (Discovery Hybrid DHR2)

Le rhéomètre rotatif à déformation imposée Discovery Hybride (Discovery Hybrid HR-2) de TA Instruments (Figure II.13) est utilisé pour l'analyse rhéologique des échantillons à l'état fondu. Les mesures sont réalisées sur des outils plan/plan de 25 mm de diamètre, avec un entrefer qui varie de 1 à 1,5 mm suivant les expériences. Le plan supérieur est relié à des capteurs de couple C et de force normale. Ce qui permet d'évaluer la contrainte de cisaillement σ et l'angle de déphasage δ entre la déformation appliquée et la contrainte.

Le comportement de matériau est défini suivant l'angle de déphasage. Quand les signaux de contrainte et déformation sont en phase, le matériau est purement élastique. Si le déphasage vaut $\pi/2$ le matériau est considéré comme visqueux. Pour la majorité des matériaux polymères [20], le déphasage a une valeur intermédiaire entre 0 et $\pi/2$, le matériau dans ce cas a un comportement viscoélastique.



Figure II.13: Rhéomètre (Discovery Hybrid HR-2)

Le formalisme complexe est employé pour distinguer les composantes élastiques et visqueuses, les équations suivantes interprètent les différents composants complexes.

Déformation complexe :

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{II.6})$$

Contrainte complexe :

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp [i(\omega t + \delta)] \quad (\text{II.7})$$

Module de cisaillement complexe :

$$\mathbf{G}^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} \quad (\text{II.8})$$

En séparant les parties réelles et imaginaires de \mathbf{G}^* , on obtient :

$$\mathbf{G}^* = \mathbf{G}'(\omega) + i\mathbf{G}''(\omega) \quad (\text{II.9})$$

Les expressions du module élastique (\mathbf{G}') et du module visqueux (\mathbf{G}'') sont données par les formules suivantes :

$$\mathbf{G}'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (\text{II.10})$$

$$\mathbf{G}''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (\text{II.11})$$

La viscosité complexe η^* est exprimée par rapport de la contrainte complexe σ^* et du taux de cisaillement complexe $d\gamma^*/dt$ (Eq II.6 et II.7). Elle est composée d'une partie réelle η' et une partie imaginaire η'' qui peuvent s'exprimer respectivement en fonction des modules de perte et de conservation (Eq II.9) [18].

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma_0}{i\omega\gamma_0} \exp(i\delta) \quad (\text{II.12})$$

$$\eta'(\omega) = \frac{\mathbf{G}''(\omega)}{\omega} \quad (\text{II.13})$$

$$\eta''(\omega) = \frac{\mathbf{G}'(\omega)}{\omega} \quad (\text{II.14})$$

Références bibliographiques

- [1] Kahina ISSAADI, Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge, thèse de doctorat, Université A.Mira-Bejaia,14/09/2015.
- [2] Erfan Dabaghi Zadeh, Développement et caractérisation de films Biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane, Québec, Canada, Université de Laval, 2018.
- [3] Khadidja Arabeche, Fatiha Abdelmalek, Laurent Delbreilh, Latéfa Zair and Abdelkader Berrayah, Physical and rheological properties of biodegradable poly(butylene succinate)/Alfa fiber composites, Journal of thermoplastic composite materials, p 1-19, 2020.
- [4] GeethammaVG. , Mathew KT., Lakshminarayana R., Thomas S. Composite of short coir fibers and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fiber. Polymer, vol. 39, n°6–7, p. 1483–91, 1998.
- [5] RomildoDTF ., Karen S., George LE., Ghavami K. Durability of alkali—sensitive sisal and coconut fibers in cement mortar composites. Cement and Concrete Composites, vol. 22, n°2, 127–143, 2000.
- [6] Rao K.M.M., Rao K.M, Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo. Composite Structures, vol. 77, p. 288–295, 2007.
- [7] Dallel M. Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (Stipa Tenacissima L.): Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil: Université de Haute Alsace-Mulhouse; 2012.
- [8] A.Hocine, L.Abider, Renforcement d'un Polymère Recyclé par des Fibres Végétales, Université Abderrahmane MIRA de Bejaia, 2018.
- [9] M.E.Brown, Introduction to thermal analysis: techniques and applications. Second edition, Chap. 4, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2001.

- [10] G.Höhne, W.Hemminger, H.J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry. Second edition, Chap. 1, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 2003.
- [11] D.Giron, Thermal analysis of drugs and drugs products, Encyclopedia of Pharmaceutical Technology, Third Edition, Volume 6, James Swarbrick, Informa Health Care, New York 3726, 2007.
- [12] Bengrine Asmaa, Elaboration et caractérisation des composites à base de polylactide renforcé d'un renfort naturel, approche expérimentale et théorique, mémoire de master, université de Tlemcen, 2020.
- [13] Qiu Z., Ikehara T., and Nishi T.; Melting behaviour of poly(butylene succinate) in miscible blends with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 44(10): p. 3095-3099, 2003.
- [14] Averous. L, Fringant. C, Moro. L; Plasticised starch-cellulose interactions in polysaccharide composites *Polymer*, 2001.42, p.6565-6572.
- [15] Montazeri A., Pour shamsian K., Riazian M. Viscoelastic properties and determination of free volume fraction of multi-walled carbon nanotube/epoxy composite using dynamic mechanical thermal analysis. *Materials and Design* 2012 ; 36:408–414.
- [16] Pothan LA., Oommen Z., Thomas S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology* 2003 ; 63:283–293.
- [17] Yu. T, Ren. J, Li. S, Yuan. H, Li. Y, Effect of fibre surface treatments on the properties of poly lactic acid/ ramie composites, *Composites: part A*, 2010, 41, p.499-505.
- [18] Anne LE DUC, Comportement et rupture de fibres cellulosiques lors de leur compoundage avec une matrice polymère, thèse de doctorat, l'École nationale supérieure des mines de Paris, 20 décembre 2013.

Chapitre III :

Résultats et Discussions

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la caractérisation de PLA renforcé par des fibres naturelles Alfa à différentes concentrations PLA Pur, PLA/Alfa 5%, PLA/Alfa 10% et PLA/Alfa 15%, recuits à différentes températures 80°C, 100°C et 120°C pendant 24h.

Dans une première partie, nous présenterons les résultats obtenus par une analyse effectuée avec la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR. Une analyse calorimétrique différentielle fait aussi partie de cette étude pour mieux illustrer les propriétés thermiques des composites PLA/Alfa.

La deuxième partie sera consacrée à une caractérisation rhéologique à l'état fondu des afin de mieux comprendre l'effet de la température sur les propriétés viscoélastiques d'un matériau biodégradable.

III.1. Propriétés structurales des composites PLA /Alfa

La Figure III.1 ci – dessous présente les spectres (FTIR) des différents composites PLA/Alfa soumis à un vieillissement thermique sous différentes températures 80°C ,100°C et 120°C pendant 24h. Ces spectres analysés dans la zone de 4000 à 500 cm^{-1} présentent une bande d'absorption à 1750 cm^{-1} correspondant au groupe carbonyle C=O pour le PLA et ses composites non recuits. Deux bandes d'absorption entre 1000 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} sont présentes avec une forte intensité, ces dernières correspondent à des vibrations d'élongation C – O. Une bande d'absorption intense vers 1185 cm^{-1} relatif à l'élongation asymétrique du groupement –C – O – C – dans le groupe ester du PLA. On remarque l'apparition des bandes à 1450 cm^{-1} et 1430 cm^{-1} qui caractérisent liaisons C – C – H déformations (cisaillement) ou C – O – H déformation. Le groupe vinyle CH₂=CH– est présent dans la région non saturée comprise entre 800 et 1000 cm^{-1} centré à 917 cm^{-1} .

Les résultats obtenus montrent la présence des mêmes bandes d'absorption caractéristiques aux spectres des composites PLA/Alfa non vieillis. Cependant, on remarque un changement dans l'intensité des pics d'absorption dans le cas de 10% et 15% en fibres. Pour le PLA et ses composites à 5% et 10% recuits à 80 et 100°C, l'intensité d'absorption présente une augmentation comparativement aux films non recuits. Alors qu'elle diminue pour les mêmes films recuits à une température de 120°C pendant 24 heures, ceci est bien remarqué dans le cas du PLA pur.

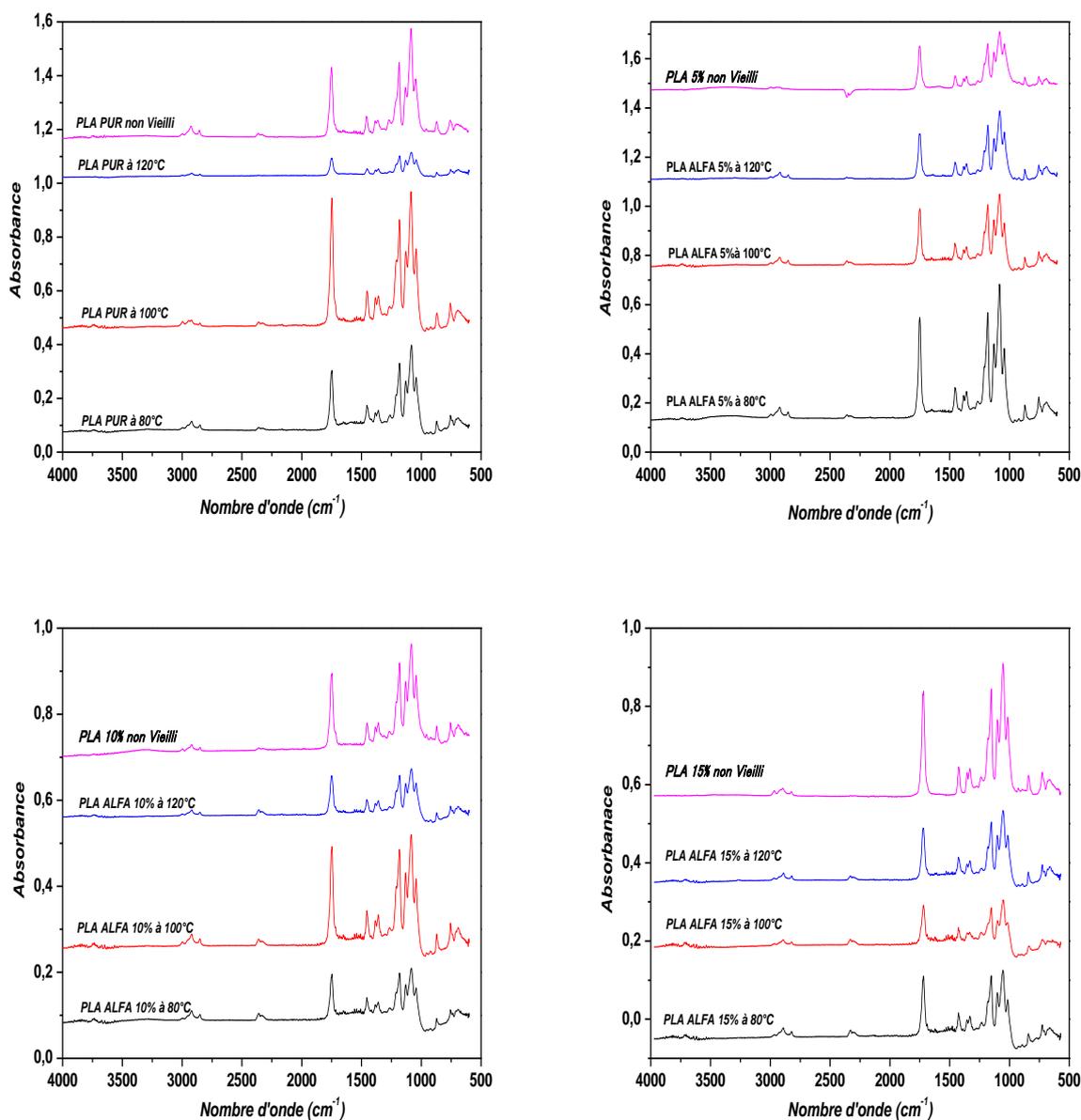


Figure III.1 : Spectres IR des films composites PLA/Alfa contenant 5, 10 et 15% en fibres à différentes températures

On remarque aussi l'apparition de nouvelles bandes d'absorption centrées à 1520 cm^{-1} pour les composites PLA/ALFA à 10% et 15% avec une faible intensité d'absorption. Deux autres bandes sont apparues à 3720 et 3800 cm^{-1} correspondent au groupement O – H. Ces phénomènes observés sont dus à l'effet de la température.

La figure III.2 montre les spectres IR des films PLA et des composites contenant une teneur en fibres de 15%. Ces films sont recuits à une température de 120 °C pendant quatre jours et huit jours. Des bandes d'absorption sont apparues de 1540 à 1650 cm^{-1} . On remarque une augmentation de l'intensité d'absorption des échantillons recuits huit jours à 120 °C.

De nouveaux pics d'absorption sont apparus à 2357 cm^{-1} pour 15% Alfa et 3290 cm^{-1} pour le PLA, correspondent aux acides carboxyliques. Donc, une compétition entre la scission de chaînes et la recombinaison subsiste alors suite au processus de recuit des films, menant à la formation des groupes carbonyles C=O, des carboxyles COOH. Ces modifications structurales du PLA pur et des composites, rendant ces matériaux susceptibles à la dégradation.

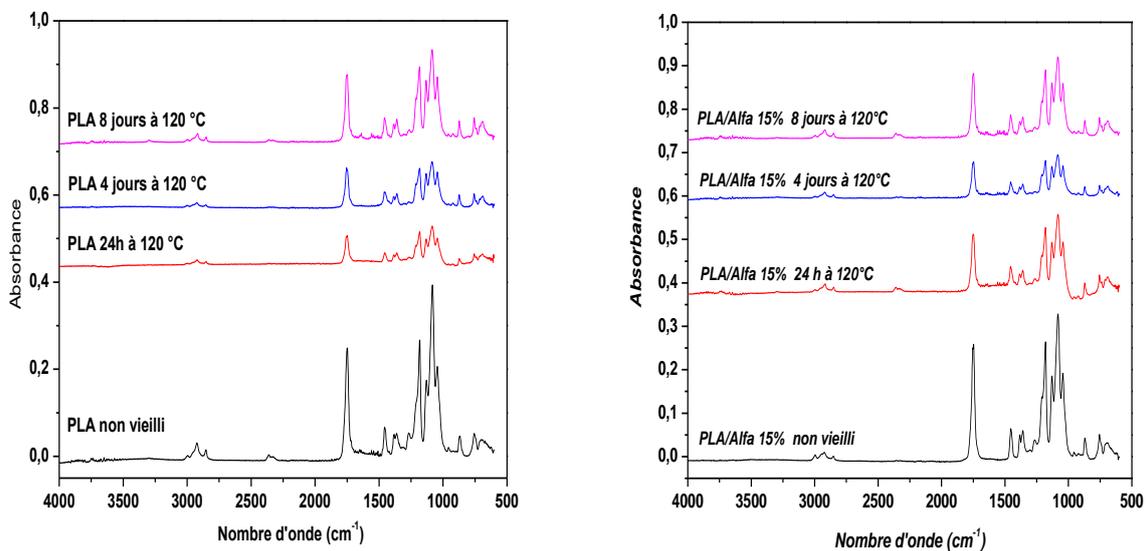


Figure III.2 : Spectres IR des films PLA et PLA/Alfa (15%) pendant 24h, 4 jours et 8 jours à 120 °C

Pour mieux illustrer les modifications apparues lors de processus de vieillissement, les indices carbonyle, vinyle et carboxyle ont été normalisés au préalable, par rapport à une bande de référence située à 2944 cm^{-1} . Ces indices sont calculés à l'aide des équations ci-dessous [2] et résumés dans le tableau III.1.

$$\text{Indice de carbonyle} = \frac{I_{1792}}{I_{2944}} \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Indice de carboxyle} = \frac{I_{2360}}{I_{2944}} \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Indice de vinyle} = \frac{I_{917}}{I_{2944}} \quad (\text{III.3})$$

Tableau III.1 : Indice de carbonyle, hydroxyle et vinyle du PLA et des différents composites (PLA/Alfa)

Durée	0	24 h à 80°C	24 h à 100°C	24h à 120°C	4 jours à 120°C	8 jours à 120°C
Composites						
<i>Indice de Carbonyle</i>						
PLA Pur	5.79	6.27	17.88	5.58	2.19	3.81
PLA/Alfa 5%	2	10.02	6.52	9.52	2.46	5.44
PLA/Alfa 10%	7.91	4.54	7.89	9.5	10.81	13.35
PLA/Alfa 15%	24	10	5.78	7	5.05	8.82
<i>Indice de Carboxyle</i>						
PLA Pur	0.39	0.44	0.74	/	0.72	0.59
PLA/Alfa 5%	1.7	0.48	0.55	0.42	0.15	0.44
PLA/Alfa 10%	0.83	0.66	0.68	1.5	0.66	0.61
PLA/Alfa 15%	0.19	1.35	1.05	1	0.23	1.38
<i>Indice de Vinyle</i>						
PLA Pur	0.83	0.22	0.37	0.86	0.54	0.56
PLA/Alfa 5%	3	0.24	0.27	0.21	0.12	0.82
PLA/Alfa 10%	1.66	0.75	0.55	1	1.82	1.22
PLA/Alfa 15%	0.90	1.42	0.84	0.45	0.58	1.16

Les résultats obtenus du tableau III.1, montrent une augmentation des indices carbonyles, carboxyles et vinyles pour le PLA pur et ses composites pour les températures 80 et 100 °C. Néanmoins, on constate une diminution progressive des indices vinyles et carbonyles pour une température de 120 °C.

La formation de groupes carbonyle et vinyle peut être dû à une réaction de décomposition des liaisons esters de la chaîne macromoléculaire du polymère. La création de groupes hydroxyles – OH – explique un effet de dégradation des échantillons.

III.2. Propriétés thermiques des composites

La figure III.3 représente les thermogrammes DSC pour les films PLA recuits à 80, 100 et 120°C. Pour le PLA non vieilli, on distingue trois pics relatifs à la transition vitreuse ($T_g = 59.5^\circ\text{C}$), la cristallisation ($T_c = 126^\circ\text{C}$) et la fusion ($T_f = 152.3^\circ\text{C}$), ce qu'est en accord avec la littérature [1]. Après un recuit de 24 heures à différentes températures, les températures de transition vitreuse et de fusion sont de même ordre de grandeur que les valeurs obtenues pour le PLA non vieilli, mais l'enthalpie de fusion présente une augmentation remarquable.

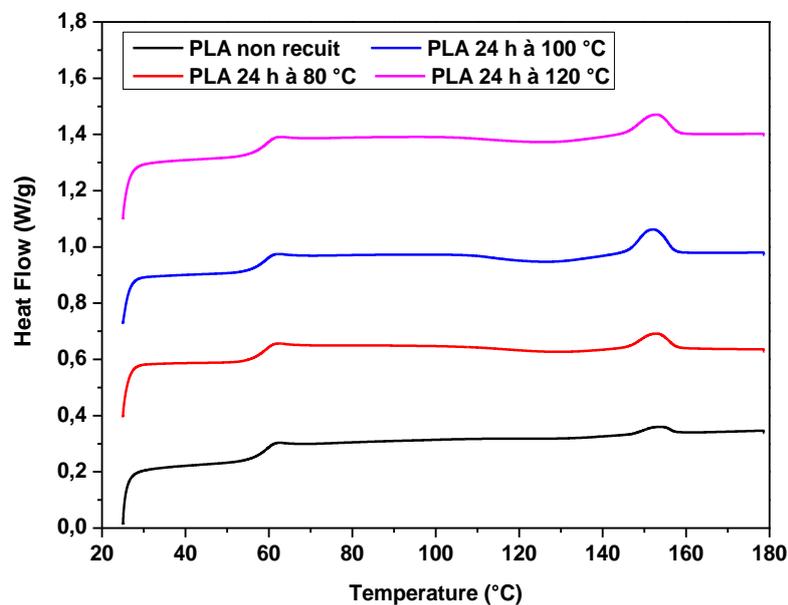


Figure III.3 : Thermogrammes DSC des films PLA recuits à 80, 100 et 120 °C

La température contribue à augmenter la mobilité moléculaire, les courtes chaînes produites ont la possibilité de recristalliser. La recristallisation se situe à une température plus basse que le pic de fusion, on peut supposer que les cristaux créés par les courtes chaînes ne sont pas aussi perfectionnés que les cristaux présents au sein du polymère à l'état initial.

Les composites PLA/15% Alfa (Figure III.4) mettent en évidence la présence d'un pic de transition vitreuse, une cristallisation de refroidissement et un pic de fusion. On remarque une variation de $\pm 2^\circ\text{C}$ de la température de transition vitreuse T_g et de fusion T_f . Cela se trouve généralement dans les mélanges de PLA et de bio-charges, tels que l'amidon [2] et la cellulose [3]. Les films PLA/Alfa 15% à 100°C ont une large enthalpie de fusion et l'enthalpie de cristallinité est assez faible comparativement aux autres composites.

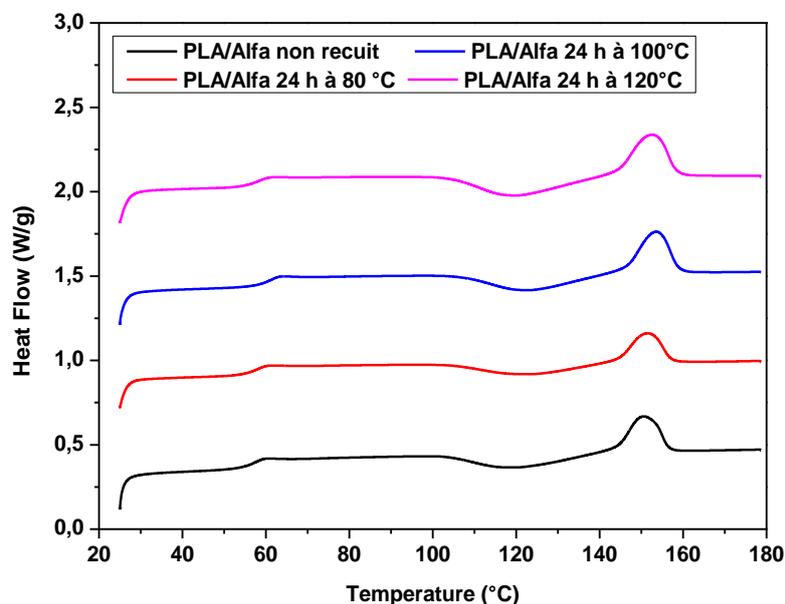


Figure III.4 : Thermogrammes DSC des films PLA/15% Alfa recuits à 80, 100 et 120°C

Les propriétés thermiques et physiques comprenant la cristallisation (T_c), la température de fusion (T_f), l'enthalpie de fusion (ΔH_f) et l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c) du PLA et des composites à 15% en fibre d'Alfa sont résumées dans le tableau III.2. Le taux de cristallinité est calculé à partir de l'équation ci – dessous :

$$\chi_c = \frac{1}{1-w} \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \right) \quad (\text{III.4})$$

Avec : ω la fraction massique réelle en charge dans le matériau, $\Delta H_{f0} = 93.1$ J/g et ΔH_f est l'enthalpie de fusion en **J** par **g**.

Le tableau III.2 récapitule les résultats obtenus par DSC pour les différents échantillons dans la deuxième montée. Les analyses DSC montrent que la présence des PLA à différentes températures entraîne une augmentation de l'enthalpie de fusion et le taux de cristallinité du matériau.

Tableau III.2 : Propriétés thermiques des mélanges PLA et PLA/Alfa 15% à différentes températures obtenues par analyse DSC lors de la deuxième montée

<i>Composites</i>	<i>T_g (°C)</i>	<i>ΔH_f (J/g)</i>	<i>T_f (°C)</i>	<i>x_c (%)</i>
<i>PLA non recuit</i>	59.50	0.71	152.30	0.76
<i>PLA 80°C</i>	58.94	2.43	152.47	2.50
<i>PLA 100°C</i>	60.71	3.45	151.8	3.71
<i>PLA 120°C</i>	58.08	3.43	152.80	3.69
<i>PLA/Alfa 15%</i>	57.86	9.90	150.47	12.49
<i>PLA/Alfa à 80°C</i>	58.18	8.33	151.38	10.52
<i>PLA/Alfa à 100°C</i>	61.25	10.93	155.32	13.81
<i>PLA/Alfa à 120°C</i>	58.12	13.26	157.7	16.75

L'enthalpie de fusion passe de 0.7 (J/g) pour le PLA non recuit à 3.35 (J/g) pour le PLA à 100°C, les températures de fusion et de transition vitreuse sont du même ordre de grandeur. Le même effet est observé pour le PLA /Alfa 15% ; une augmentation de l'enthalpie de fusion passe de 10.14 (J/g) pour PLA/Alfa 15% non vieilli à 13.21 (J/g) pour PLA/Alfa 15% à 120°C, ce qui conduit à une augmentation du taux de cristallinité. Ceci indique que l'ajout des fibres facilite la cristallisation de la matrice et améliore sa cristallinité, ce qui signifie que la présence des fibres d'Alfa entraîne une augmentation de la cristallinité du PLA dans les composites en jouant le rôle d'un agent de nucléation. Ce résultat est en accord avec les travaux de Lee S.H. et Wang. S [4].

De même, l'augmentation de la température de recuit mène à une élévation de la cristallinité du PLA et des composites renforcés de la fibre Alfa.

III.3. Comportement mécanique des composites PLA/Alfa

La figure III.5 montre l'évolution du module élastique en fonction de la teneur en fibres Alfa calculé à partir des résultats de l'analyse mécanique dynamique. Le module vitreux E' augmente après l'ajout des fibres Alfa, l'incorporation de renforts au sein de la matrice PLA contribue à une amélioration de la réponse mécanique du système. L'ajout de 15 % en renforts résulte en un accroissement du module de 2751 MPa jusqu'à 6700 MPa environ. Ceci est dû à une meilleure dispersion des fibres dans la matrice, ce qui admet un meilleur transfert de la contrainte de la matrice aux fibres. Pour des concentrations supérieures (20%), on a remarqué une légère diminution du module d'élasticité qui reste toujours supérieur à celui de la matrice seule. Cet abaissement est forcément lié à la formation des défauts favorisés par l'accumulation des fibres.

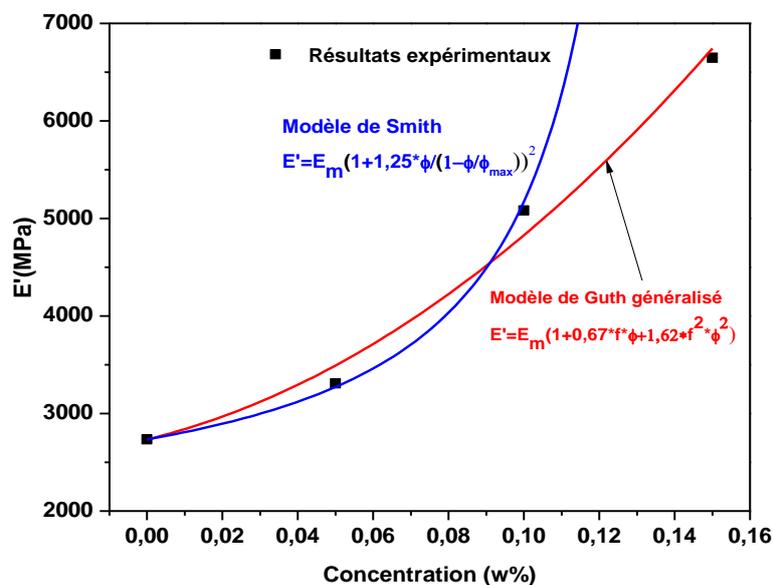


Figure III.5 : Evolution du module élastique des composites PLA/Alfa à leur état brut

Une comparaison de ces résultats avec des modèles analytiques simples sur les propriétés mécaniques des composites est faite. Le modèle de Guth [5] généralisé, donnant le rapport entre le module de Young du composite renforcé (E_c) et celui de la matrice de polymère pur (E_m), est représenté par l'équation suivante :

$$G = G_0 (1 + 0,67f\varphi + 1,62f^2\varphi^2) \quad (\text{III.5})$$

D'autres relations ont été proposées dans la littérature pour des composites particulaires renforcés par de forts taux de charges, parmi lesquelles on trouve le modèle de Smith qui tient compte la compacité maximum, V_{fmax} [Smith 2002] :

$$G = G_0 (1 + 1,25\varphi/(1 - \varphi/\varphi_{max}))^2 \quad (\text{III.6})$$

Nos résultats montrent une approche des valeurs extrêmes du module élastique E' vers le modèle de Guth généralisé pour toutes formes de particules. Les valeurs expérimentales du module élastique des composites PLA/Alfa non recuits sont en bon accord avec le modèle de Smith pour les composites particulaires renforcés par de forts taux de charges comme l'illustre la figure III.5.

III.4. Caractérisation rhéologique

La mesure des propriétés rhéologiques des matériaux polymères à l'état fondu est utile pour détecter les changements dans la structure moléculaire. La viscosité complexe et le module de stockage ont été utilisés pour explorer le comportement d'écoulement à la suite de toutes les interactions actives dans les composites. Des balayages en fréquence sont effectués à une déformation de 5% et une température de 180 °C. Les figures III.6 et III.7 montrent l'évolution du module de stockage des composites à base du PLA renforcé des fibres Alfa, recuits à 80 °C, 100 °C et 120°C pendant 24 heures.

L'augmentation de la fréquence angulaire entraîne une augmentation des modules de stockage G' et de perte G'' pour tous les composites PLA/Alfa et les films PLA pur, ceci est lié à la réponse du temps de relaxation des chaînes polymères. Les films PLA et les composites avec 5% en Alfa présentent le comportement d'un fluide viscoélastique. On remarque une augmentation significative des modules G' et G'' des composites contenant 5% par rapport au PLA pur, pour les basses fréquences.

De plus, les modules G' et G'' du PLA et PLA/5% Alfa recuits à 80 °C et 100 °C sont plus élevés que ceux des films non recuits. Cette amélioration peut être expliquée par le fait que les chaînes sont allongées et la rigidité est importante. Pour un recuit à 120 °C, on remarque une diminution des modules comparativement aux films à l'état initial.

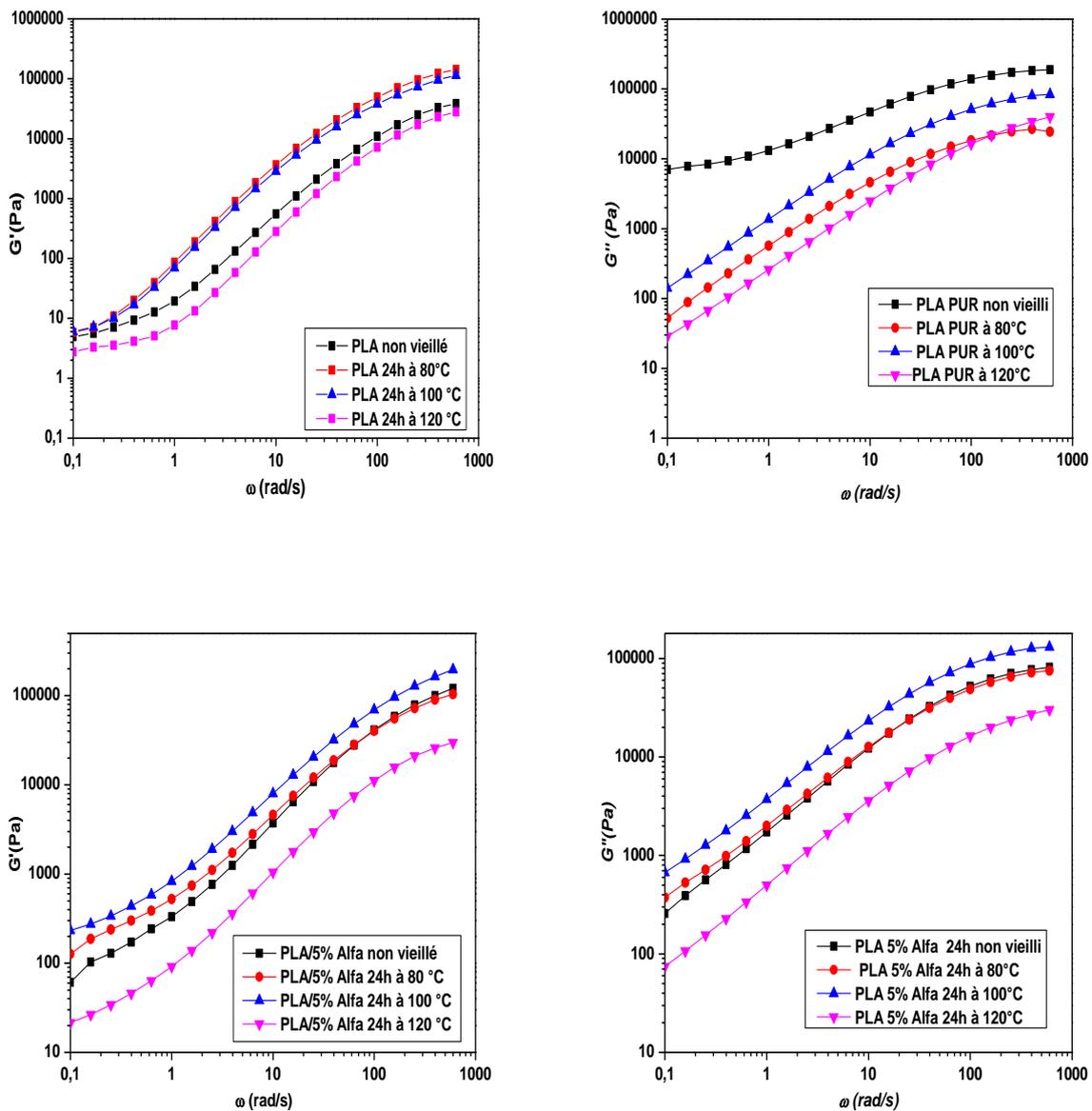


Figure III.6 : Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire des films PLA (a) et PLA/5% Alfa (b) recuits à différentes températures pour une déformation $\varepsilon=5\%$ et $T=180^\circ\text{C}$.

Les composites à 10% et 15% Alfa (Figure III.7) possèdent un comportement rhéofluidifiant. L'augmentation du pourcentage de renforts améliore la rigidité de ces composites. Cette augmentation en modules est due à l'ajout de fibres rigides dans la matrice PLA. Ce qui mène à une modification du déplacement des chaînes polymères et de la dynamique moléculaire [6]. Cet effet de renforcement confirme bien l'adhérence entre le polymère et les fibres Alfa.

Les groupes hydroxyle présents sur la surface de la fibre Alfa favorisent la liaison interfaciale entre celle-ci et la matrice polymère [7]. L'effet de la température de recuit est bien remarqué sur les composites contenant 10 et 15% en fibres. On remarque une diminution des modules de conservation et de perte par rapport aux films non recuits, pour les trois températures 80, 100 et 120 °C.

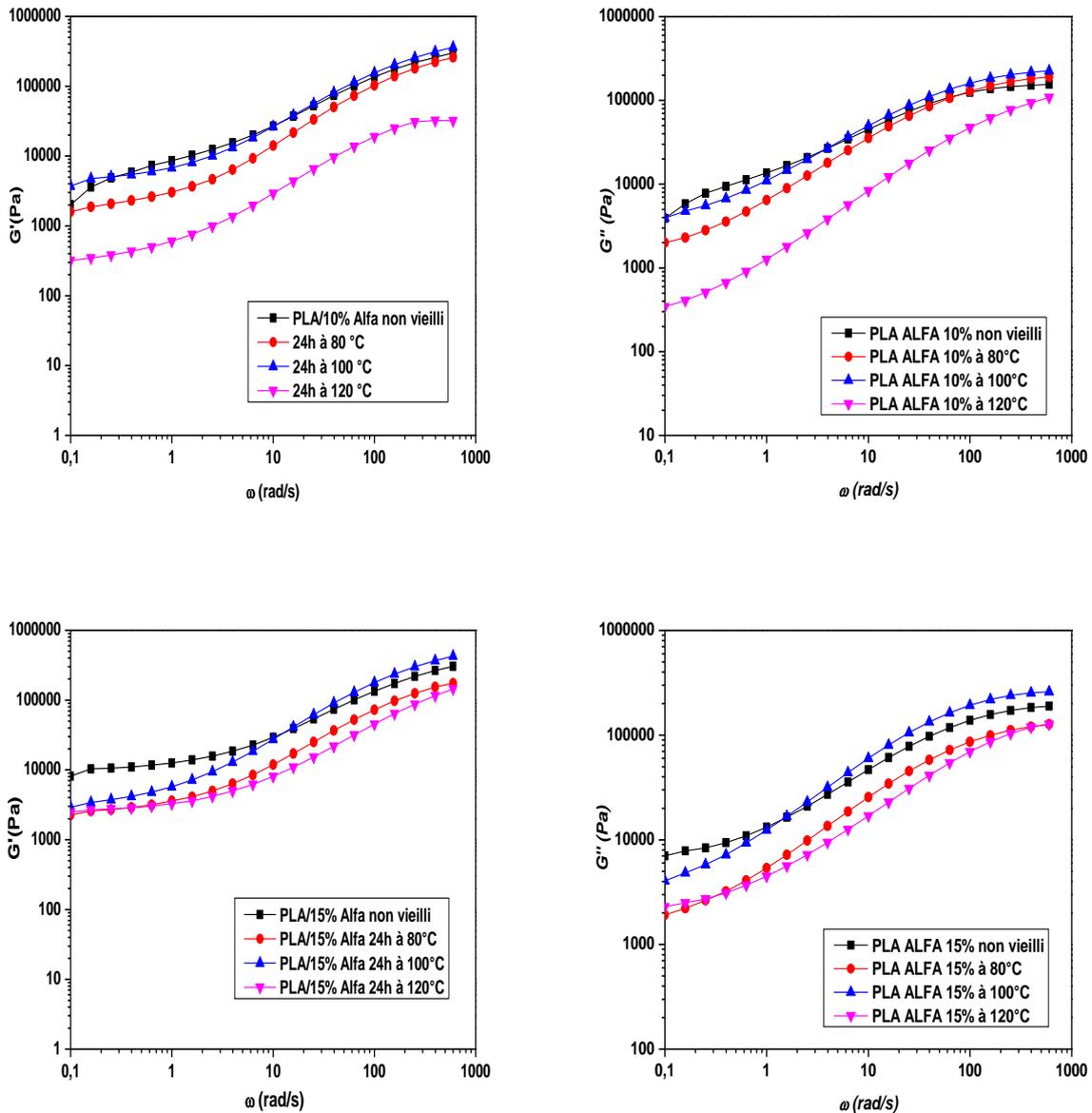


Figure III.7 : Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire des films PLA/10% Alfa (a) et PLA/15% Alfa (b) recuits à différentes températures pour une déformation $\varepsilon=5\%$ et $T=180^\circ\text{C}$.

La figure III.8 montre l'évolution de la viscosité complexe des films PLA, PLA/5% Alfa, PLA/10%Alfa et PLA/15% Alfa. La viscosité complexe diminue en fonction de la fréquence angulaire, présentant un comportement typique de fluidification par cisaillement. Le PLA pur présente un comportement newtonien jusqu'à 10 rad/s. Au-delà de cette fréquence, son comportement est pseudoplastique pour toutes les températures utilisées.

L'ajout de fibres Alfa à la matrice polymère mène à une amélioration des propriétés élastiques à l'état fondu des biocomposites PLA/Alfa représentée par le module de stockage. Ceci est corrélée à une augmentation de la viscosité complexe, ce qui a également été observé dans les études précédentes [8, 9, 10]. En effet, l'incorporation de fibres naturelles à un polymère provoque une perturbation de l'écoulement de la matrice et provoque des effets hydrodynamiques. Au fur et à mesure que la teneur en fibres augmente, cet effet devient plus important en agissant sur l'élasticité et la viscosité du composite, sur toute la gamme de fréquences.

Le PLA et les composites à 5% en fibres présentent une augmentation de la viscosité pour des températures de 80 et 100°C comparativement à celles des films non recuits. Cette augmentation de la viscosité complexe peut être due à une recombinaison de chaînes de polymères induite par la température.

L'influence de la température est très importante sur les biocomposites ayant une teneur en fibres d'Alfa élevée. Pour une concentration de 10% en Alfa, on remarque une amélioration de la viscosité complexe pour les trois températures de recuits pendant 24 heures, avec un changement du comportement qui est bien illustré pour 120 °C. Ceci est dû au fait que les fibres sont solides, ce qui renforce alors la matrice polymère et provoque une modification de la structure macromoléculaire.

Les biocomposites PLA /Alfa 15% présentent une diminution de la viscosité complexe par rapport à leur état initial. Cette diminution de la viscosité complexe est due alors à la diminution du taux d'enchevêtrement, suite à la scission des chaînes de polymère, et par conséquent, l'augmentation de la dégradation avec le taux de fibre. Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés par analyse IR. Pour un recuit de 100 °C, la viscosité complexe est améliorée par rapport au PLA/Alfa 15% à 80 °C, suggérant la formation d'une liaison entre les fibres et la chaîne polymère PLA et / ou la réticulation des chaînes moléculaires.

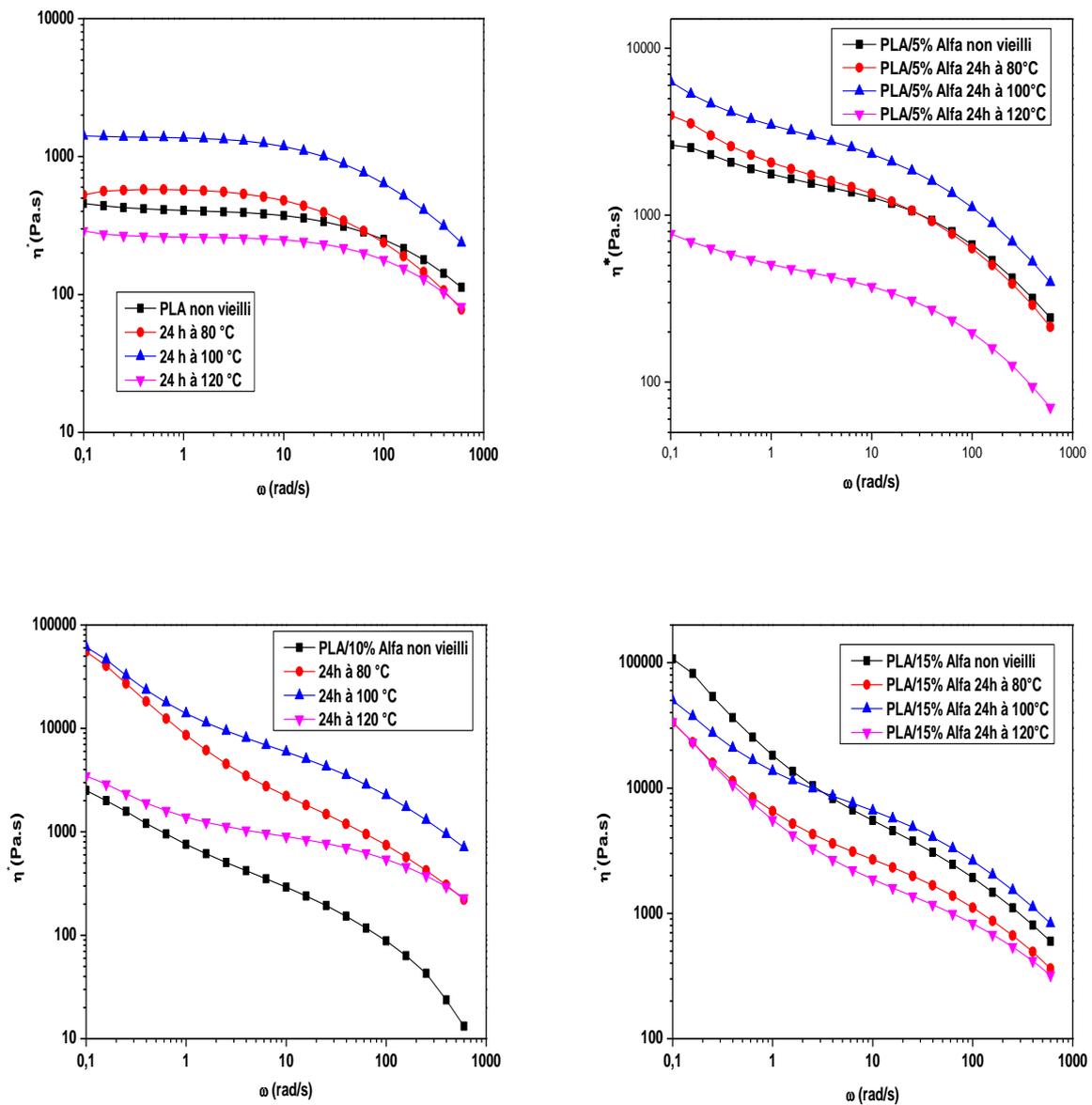


Figure III.8 : Variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA/Alfa recuits à différentes températures pour une déformation $\epsilon=5\%$ et $T=180^\circ\text{C}$.

La figure III.9 représente l'évolution du module de stockage en fonction du module de perte des composites PLA/Alfa à leur état initial brut (Figure III.9.a) et ceux soumis à un recuit de 24 heures à 120°C (Figure III.9.b). Plusieurs auteurs [11 – 13] ont utilisé les courbes $\log G' - \log G''$ pour étudier divers paramètres tels que la température, les ramifications et l'effet des fibres sur la microstructure du polymère. Il a été proposé que les courbes $\log G' - \log G''$ pour un tel polymère doivent être similaires dans des conditions différentes si la microstructure de ce polymère ne change pas [14].

Dans cette étude, les courbes Cole – Cole sont utilisées pour identifier les différences structurales entre les composites PLA/Alfa élaborés à 180°C puis laissés dans l'étuve sous vide à 120 °C pendant 24 heures.

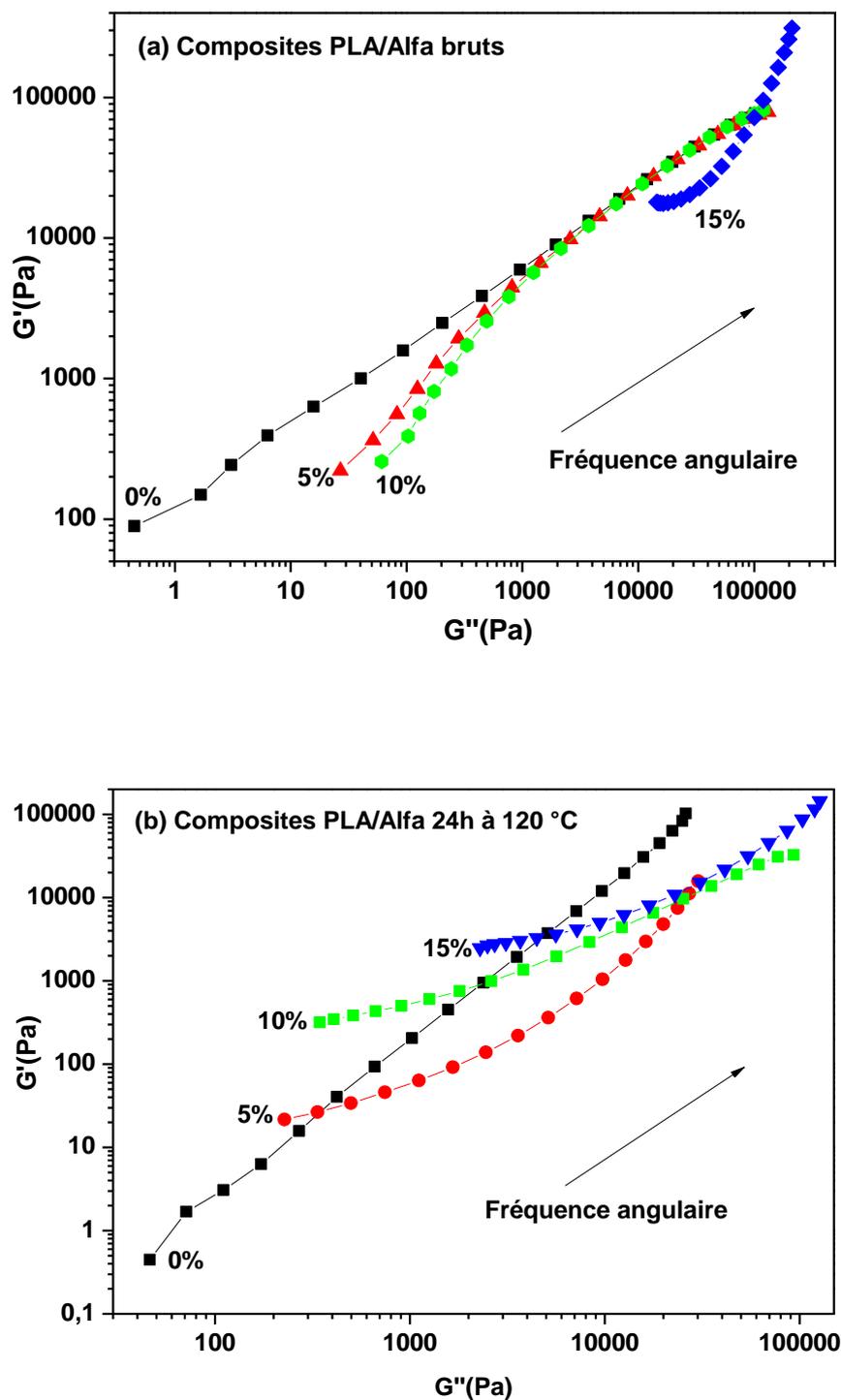


Figure III.9 : Evolution de module de conservation G' en fonction du module de perte G'' des composites PLA/Alfa à l'état brut et après vieillissement

On observe que la pente de $\log G' - \log G''$ diminue avec l'augmentation de la concentration en fibres Alfa. Le changement de la pente des courbes PLA/Alfa montre que la microstructure des composites a été changée comparativement à celle du PLA pur. Cet effet est bien illustré pour une teneur de 15% en fibres. Sur la figure III.8.b, les courbes $\log G' - \log G''$ des composites PLA/Alfa présentent un changement considérable de l'allure comparativement à celles des composites non recuits. Ceci est dû à la modification structurale des chaînes polymères induites par la température.

La figure III.10 illustre l'effet de la durée de vieillissement thermique sur l'évolution du module de stockage des composites à base du PLA. On remarque une chute de module G' pour tous les composites PLA/Alfa vieillis pendant quatre jours à 120 °C, comparativement aux modules des mêmes échantillons non vieillis. Ce phénomène peut être interpréter par une scission des chaînes de polymère qui se produit. Ensuite, une augmentation des valeurs du module de stockage est observée après six jours de vieillissement, qui restent toujours inférieures aux valeurs obtenues pour les films avant vieillissement.

Le film PLA montre une augmentation du module G' après huit jours de vieillissement à 120 °C par rapport à celui du film non vieilli. Pendant le recuit, les contraintes résiduelles thermiques sont plus ou moins éliminées donc c'est probablement les contraintes d'origines structurales dominant, d'où l'augmentation des valeurs du module d'élasticité [15]. Cette amélioration est due aussi à une recombinaison des chaînes qui affecte les propriétés élastiques à l'état fondu et par conséquent, améliore le gain de cristallinité du polymère lié à ce traitement thermique.

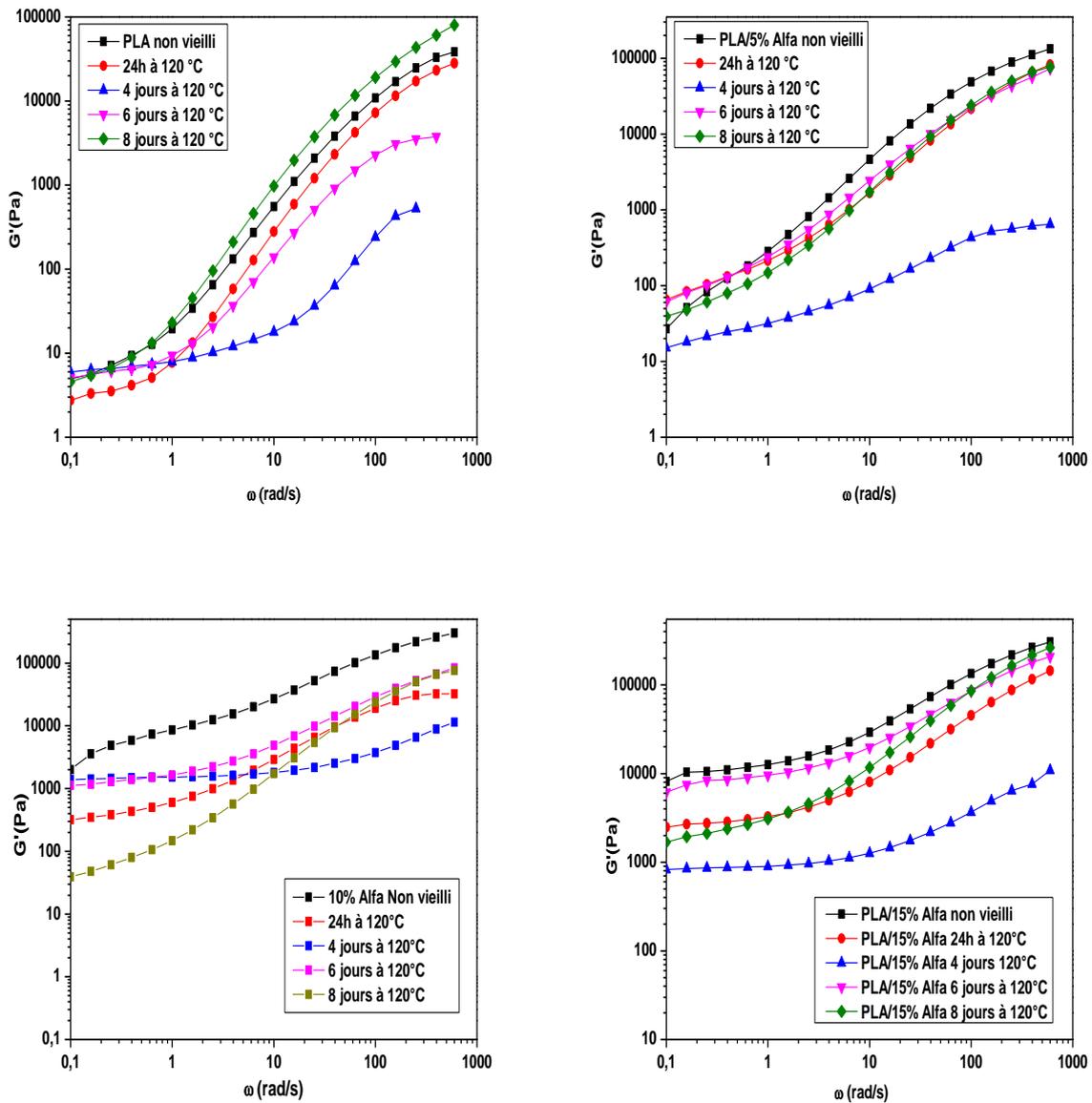


Figure III.10 : Variation du module G' en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA/Alfa à différentes concentrations pour une déformation $\epsilon=5\%$ et $T=180^\circ\text{C}$.

A partir de ces résultats, on peut constater que le module de perte est supérieur à celui de conservation pour toutes les concentrations, ainsi l'énergie dissipée est plus élevée que l'énergie conservée surtout aux basses fréquences. La valeur de la pulsation critique ω_C pour laquelle $G'=G''$ permet d'estimer un temps de relaxation du fluide $\lambda_C=1/\omega_C$. Les valeurs de λ_C sont regroupées dans le tableau III.3. D'après le tableau, le temps caractéristique de relaxation augmente en augmentant la concentration en fibres. Ce paramètre diminue pour les échantillons vieilliss une semaine à 120 °C.

Tableau III.3 : Temps de relaxation et pulsation critique des composites PLA/Alfa

Concentration	PLA/Alfa 0%	PLA/ Alfa 5%	PLA/Alfa 10%	PLA/Alfa 15%
<i>PLA non vieilli</i>				
ω_c	258,52	189,55	79,47	110,82
λ_c (Alfa)	0 ,0038	0,0052	0,012	0,009
<i>PLA vieilli à 120°C pendant 1 semaine</i>				
ω_c	467,09	400.02	330,33	48.34
λ_c (Alfa)	0.0021	0.0024	0.003	0.02

L'évolution de la viscosité complexe pour des fréquences angulaires comprises entre 0.1 et 600 rad.s⁻¹ est représentée sur la figure III.11. La viscosité du polymère fondu reste constante aux faibles fréquences angulaires pour le PLA pur, présentant un comportement newtonien. Pour les composites à 15 % en Alfa, la viscosité complexe montre une diminution en fonction de la fréquence angulaire, donnant ainsi la présence d'un comportement pseudoplastique sur toute la gamme des fréquences. Ceci est attribué à la construction d'un réseau tridimensionnel formé par les fibres Alfa.

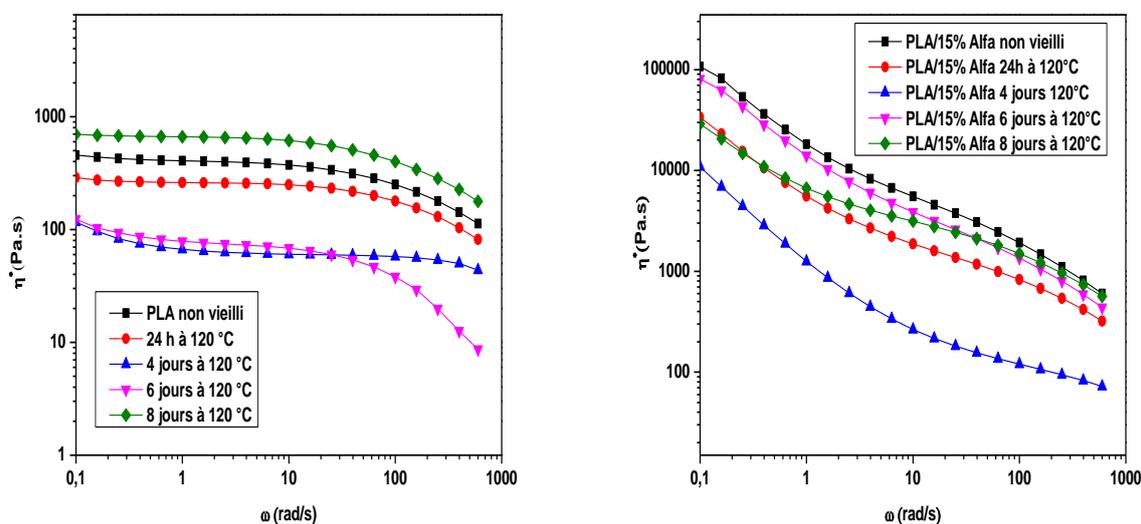


Figure III.11 : Variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire des films PLA et composites PLA/Alfa (15%) à différentes concentrations pour une déformation $\varepsilon = 5\%$ et $T = 180^\circ\text{C}$.

De manière générale, la viscosité diminue avec le vieillissement thermique. En plus, on observe une chute brusque de sa valeur pour un vieillissement de quatre jours sous une température de 120 °C pour tous les échantillons analysés. Toutefois, elle présente une légère augmentation après huit jours de vieillissement des échantillons PLA brut.

Références bibliographiques

- [1] Yu. T, Ren. J, Li. S, Yuan. H, Li. Y, Effect of fibre surface treatments on the properties of poly lactic acid/ ramie composites, *Composites: part A*, (2010), 41, p.499-505
- [2] Y. feng Zuo, J. Gu, Z. Qiao, H. Tan, J. Cao, Y. Zhang, Effects of dry method esterification of starch on the degradation characteristics of starch/polylactic acid composites
Int. J. Biol. Macromol., 72 (2015), pp. 391-402
- [3] M. Rahmat, M. Karrabi, I. Ghasemi, M. Zandi, H. Azizi, Silane crosslinking of electrospun poly (lactic acid)/nanocrystalline cellulose bionanocomposite. *Mater. Sci. Eng. C.*, 68 (2016), pp. 397-405
- [4] Lee S.H., Wang S. « Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent », *Composites: Part A*, vol. 37, 2006, p. 80-91
- [5] E.Guth, Theory of filler reinforcement, *J.Appl.Phys*, 16, 20, 1945.
- [6] Nekhlaoui S, Essabir H, Bensalah MO, Fassi-Fehri O, Qaiss A, Bouhfi d R (2014a) Fracture study of the composite using essential work of fracture method: PP–SEBS–g–MA/E1 clay. *Mater Des* 53:741–748
- [7] Boujmal R, Essabir H, Nekhlaoui S, Bensalah MO, Bouhfi d R, Qaiss A (2014) Composite from polypropylene and henna fiber: structural, mechanical and thermal properties. *J Biobased Mater Bioenergy* 8:246–252.
- [8] A. F. Vargas, V. H. Orozco, F. Rault et al. Influence of fiber-like nanofillers on the rheological, mechanical, thermal and fire properties of polypropylene: An application to multifilament yarn ; 41: 1797, *Composites: Part A*. 2010.
- [9] H. Kim, C.W. Macosko. Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites ; 41: 3317, *Macromolecules*. 2008.

- [10] R. Krishnamoorti, E. P. Giannelis. Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites ; vol. 30: p. 4097, *Macromolecules* 1997.
- [11] Ochi S. Development of high strength biodegradable composites using Manila hemp fiber and starch-based biodegradable resin. *Compos Part A Appl Sci* 2006 ; 37 : 1879–1883.
- [12] Nam TH, Ogiharaa S, Tung NH, et al. Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly (butylene succinate) biodegradable composites. *Compos Part B Eng* 2011 ; 42 : 1648–1656.
- [13] Bui QB, Colin J, Nguyen TD, et al. Mechanical and thermal properties of a biocomposite based on polyvinylchloride on polyvinylchloride/epoxidized natural rubber blend reinforced with rice husk microfiller. *J ThermoplastCompos Mater*. Epub ahead of print 26 June 2019. DOI: 10.1177/0892705719857774.
- [14] Khadidja Arabeche, Fatiha Abdelmalek, Laurent Delbreilh, Latéfa Zair and Abdelkader Berrayah, Physical and rheological properties of biodegradable poly(butylene succinate)/Alfa fiber composites, *Journal of thermoplastic composite materials*, p 1-19, 2020.
- [15] Moumen Abdelhak, Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène, *Mémoire de magister*, Université FERHAT ABBAS-SETIF.1, 2014

Conclusion Générale

Dans le cadre de ce mémoire de master, notre travail est porté sur l'étude d'un biocomposite constitué d'une matrice polymère biodégradable thermoplastique (*Polyactide*) PLA renforcée par des fibres végétales Alfa issus de ressources renouvelables (fibres cellulosiques d'Alfa). Nous avons commencé par une recherche bibliographique sur les polymères biodégradables et biocomposites (*PLA/fibres Alfa*) en particulier, ensuite une étude bibliographique sur les différents types de vieillissements à savoir : le vieillissement physique, le vieillissement mécanique, le vieillissement hydrolytique et le vieillissement thermique.

Afin d'élaborer nos échantillons, les fibres Alfa ont été synthétisées par une méthode d'extraction chimique au traitement alcalin (*NaOH*). Ensuite, les composites biodégradables (*PLA/Alfa*) à trois concentrations différentes sont soumis à des températures au-delà de la transition vitreuse pour évaluer l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés du biocomposite. Pour cela, ces échantillons ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse telles que le FTIR, la DSC et le Rhéomètre.

De façon générale, les résultats de mesures infrarouges présentés lors d'un recuit pendant 24 heures, quatre jours et huit jours révèlent l'apparition de nouvelles bandes d'absorption 1540 à 1650 cm^{-1} . Une augmentation de l'intensité d'absorption des échantillons recuits huit jours à 120°C est observée. De nouveaux pics d'absorption correspondant aux acides carboxyliques sont apparus à 2357 cm^{-1} pour 15% Alfa et 3290 cm^{-1} pour le PLA pur.

Les différents composites ont subi donc des changements au niveau de leurs structures suite à l'effet de la température, qui s'exprime par des variations des indices carbonyles, carboxyles et vinyles en fonction du temps par rapport à leur état initial. Ces variations sont dues à des coupures de chaînes ou des recombinaisons. Il y avait donc des modifications structurales du PLA pur et des composites, rendant ces matériaux susceptibles à la dégradation.

La caractérisation par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a permis de suivre les propriétés thermiques telles que : la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f) pendant un recuit de 24h. Ces dernières sont du même ordre de grandeur à (80, 100 et 120°C) pour le PLA pur et les composites (PLA/Alfa) à 15% de renfort.

Pour le (PLA/Alfa) à 15% de renfort recuits 24h à 100 et 120 °C, une augmentation de l'enthalpie de fusion est obtenue par rapport aux composites de même teneur en fibres non recuits. L'augmentation de la température de recuit mène à une élévation de la cristallinité du PLA et des composites renforcés de la fibre Alfa. On peut conclure que le vieillissement physique des échantillons PLA/Alfa à différentes températures, influe sur la structure cristalline du matériau.

L'étude rhéologique lors de vieillissement thermique de quatre jours sous une température de 120°C, montre que la température affecte la structure du PLA pur sans modification de sa rigidité. L'effet de la température est très remarquable sur le composite ayant un taux de fibre d'Alfa élevés 15% cela se traduit par une chute brusque de sa viscosité. Nous constatons alors que la viscosité diminue considérablement avec le vieillissement thermique.

Toutefois, la viscosité présente une légère augmentation après huit jours de vieillissement des échantillons PLA brut. Le film PLA a montré une augmentation du module G' après huit jours de vieillissement à 120°C par rapport à celui du film non vieilli. Cette amélioration est due aussi à une recombinaison des chaînes qui affecte les propriétés élastiques à l'état fondu.

Résumé

Ce travail de master consiste à l'élaboration et la caractérisation d'un biocomposite à base de polymère biodégradable thermoplastique le Poly (acide lactide) (PLA) renforcé par des fibres végétales d'Alfa extraites par un traitement alcalin (NaOH). Plusieurs biocomposites sont analysés pour objectif d'étudier l'influence de l'incorporation des fibres dans la matrice sur le comportement rhéologique ainsi que les propriétés mécaniques et la cristallisation des échantillons. Des recuits dans une étuve sous différentes températures (80, 100 et 120°C) sont appliqués afin d'identifier l'effet de la température sur les caractéristiques thermomécaniques du PLA en présence des fibres Alfa. Plusieurs techniques de caractérisation telles que le FTIR, la DSC, le Rhéomètre sont utilisées pour mieux comprendre ces propriétés.

Mots clés: PLA, Fibres Alfa, biocomposites, recuit, vieillissement, ...

Abstract

This master's work consists of the development and characterization of a biocomposite based on a thermoplastic biodegradable polymer Poly (lactide acid) (PLA) reinforced with Alfa plant fibers extracted by an alkaline treatment (NaOH). Several biocomposites are analyzed for the purpose of studying the influence of the incorporation of fibers into the matrix on the rheological behavior as well as the mechanical properties and crystallization of the samples. Annealing in an oven at different temperatures (80, 100 and 120 ° C) are applied to identify the effect of temperature on the thermomechanical characteristics of PLA in the presence of Alfa fibers. Several characterization techniques such as FTIR, DSC, Rheometer are used to better understand these properties.

Keywords: Polylactic acid (PLA), alpha fibers, biocomposites, annealing, aging, ...

ملخص

يتكون عمل الماستر هذا من تطوير و توصيف مركب حيوي يعتمد على بوليمر بولي (حمض اللاكتيد) PLA المقوى باللياف نبات الفا المستخرجة بالمعالجة الكيميائية (NaOH) تم تحليل العديد من المركبات الحيوية لغرض دراسة تأثير دمج الألياف في المصفوفة على السلوك الريولوجي وكذلك الخواص الميكانيكية وتبلور العينات. التلدين في فرن عند درجات حرارة مختلفة (80 ، 100 ، 120 درجة مئوية)) لتحديد تأثير درجة الحرارة على الخصائص الحرارية الميكانيكية لـ PLA في وجود ألياف ألفا. يتم استخدام العديد من تقنيات التوصيف مثل FTIR و DSC و Rheometre لفهم هذه الخصائص بشكل افضل

الكلمات المفتاحية : ألياف الحلفاء, PLA , المركبات الحيوية , التلدين, الشيخوخة ...