



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 :

M^{elle} BOUABDALLAH Yasmina

Sur le thème

Effet du vieillissement hydrothermique sur les propriétés mécaniques des composites biodégradables Polylactide (PLA)/Alfa

Soutenu publiquement le 02 juillet 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Berrayah Abdelkader	Professeur	Université Tlemcen	Président
Mme Zair Latifa	MCB	Université de Tlemcen	Encadrant(e)
Mme Arabeche Khadidja	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

Dédicaces

C'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail qui est le fruit de 17 ans d'études à :

A l'être le plus cher de ma vie < Mon Père > et à celle qui a fait de moi une femme

<ma mère> grâce à vous j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité, je voudrai vous remercier pour votre amour, votre générosité, votre compréhension ... Votre soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez déployés pour mon éducation et ma formation. Je vous aime et j'implore le tout puissant pour qu'il vous accorde une bonne santé et une longue vie heureuse.

A mes chers frères Hachemi et Mustapha, a tous les moments d'enfance passés avec vous, en gage de ma profonde estime pour l'aide que vous m'avez apporté. Vous m'avez soutenu, réconforté et encouragé. Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.

A mes belle-sœurs Fazilet et Yasmine, A mes petits neveux adorés Mohamed, Lylia et Sofia, vous avez apporté beaucoup de bonheur à notre famille, je vous remercie et je vous souhaite bonheur, réussite et prospérité.

A toute ma famille que j'aime, mes tantes, mes oncles, mes cousins et toutes mes cousines je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. Que dieu le tout puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

A toutes mes amies que j'aime, et en particulier <Nawel> en témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

A ceux qui me sont chers pour leur amour, leur soutien et leur patience.

A tous mes enseignants depuis le primaire pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

Yasmina

Remerciements

Je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr BELKAID Tlemcen.

*Je remercie tout d'abord Monsieur **BERRAYAH Abdelkader**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen et directeur du laboratoire LRM, de m'avoir accepté au sein de son Laboratoire.*

*Tout d'abord, je tiens à remercier mon encadrant de mémoire Madame **ZAIR Latifa**, Maitre de conférences B à l'Université Aboubakr Belkaid de Tlemcen, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans son aide et son encadrement, je la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant ma préparation de ce mémoire.*

*Je remercie encore une fois Monsieur le professeur **BERRAYAH Abdelkader** à l'Université Abou Bekr Belkaïd de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mes jury. Votre gentillesse, vos qualités humaines et votre modestie n'ont rien d'égale que votre compétence.*

*Je remercie vivement Madame **ARABECHE Khadidja**, professeur à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle m'a fait d'avoir acceptée d'examiner ce travail.*

*Je remercie tout les membres de Laboratoire, en particulier monsieur **BENABDELLAH Sid Ahmed**, ingénieur de laboratoire, pour son soutien généreux durant toute l'année, ainsi que Mademoiselle **MAHI Wafaa**, doctorante en physique de polymères pour son aide.*

SOMMAIRE

Introduction Générale	01
Références bibliographiques.....	04

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.1. Matières plastiques.....	05
I.1.1. Origine des matières plastiques.....	05
I.1.2. Production mondiale des matières plastiques.....	06
I.2. Les polymères biosourcés.....	07
I.2.1. Définition.....	07
I.2.2. Cycle de vie des polymères biosourcés.....	07
I.3. Le polylactide (PLA).....	08
I.3.1. Synthèse	08
I.3.2. Propriétés du PLA	10
I.3.3. La biodégradation du PLA.....	12
I.4. Le vieillissement des biopolymères.....	13
I.5. Le vieillissement physique des biopolymères.....	14
I.5.1. Le vieillissement hydrothermique des biopolymères.....	14
I.5.2. La relaxation structurale.....	15
I.5.3. Plastification.....	15
I.5.4. Gonflement.....	16
I.6. Le vieillissement chimique des biopolymères.....	16
I.7. Absorption ou diffusion dans l'eau des polymères.....	18
Références bibliographiques.....	20

CHAPITRE II : Matériaux et techniques de caractérisation

II.1. Matériaux utilisés.....	22
II.1.1. La matrice Polylactide.....	22
II.1.2. Les fibres d'Alfa	23
II.2. Elaboration des échantillons.....	26
II.3. Conditions de vieillissement hydrolytique	27

II.4. Méthodes de caractérisation.....	29
II.4.1. Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	29
II.4.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	30
II.4.3. Rhéologie.....	33
Références bibliographiques	36

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Propriétés structurales des composites	38
III.1.1. Spectroscopie Infra rouge à transformées de Fourier.....	38
III.1.2. Modification de certaines fonctions chimiques.....	40
III.2. Evolution des propriétés thermiques	41
III.3. Les conséquences d'hydrolyse sur la prise de masse	45
III.4. Comportement rhéologique à l'état fondu.....	46
III.4.1. Effet de la température sur le comportement rhéologique.....	51
Références bibliographiques	56
Conclusion Générale	58

Liste des figures

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Production mondiale de matière plastique en millions de Tonnes	6
Figure I.2 : Cycle de vie d'un polymère biosourcé et biodégradable.....	7
Figure I.3 : Cycle de vie du PLA	9
Figure I.4 : Structure du Polylactide PLA.....	10
Figure I.5 : Déroulement du mécanisme de biodégradation.....	13
Figure I.6 : Effet de plastification dans une macromolécule.....	15
Figure I.7 : Effet de gonflement sur un réseau polymère.....	16
Figure I.8 : Variation de masse avec le temps d'exposition dans le cas d'un endommagement induit par dégradation hydrolytique (--- : P(L) LA from Nature Works et : P(L) LA fromUnitika).....	18
Figure I.9 : Courbes schématiques représentatives des quatre catégories de cinétique d'absorption d'eau fickienne et non fickienne.....	19

CHAPITRE II : Matériaux et techniques de caractérisation

Figure II.1 : Le Polylactide en granulés.....	22
Figure II.2 : Les fibres Alfa après extraction	24
Figure II.3 : Les échantillons composites PLA/Alfa à différentes concentrations.....	26
Figure II.4 : Les composites PLA/Alfa à différentes concentrations immergés dans l'eau distillée à 50°C.....	27
Figure II.5 : Spectromètre Infrarouge Agilent Technologies Cary 600.....	29
Figure II.6 : Différentes transitions déterminées par la DSC.....	30
Figure II.7 : Analyse calorimétrique différentielle Q2000.....	31

Figure II.8 : Rhéomètre DiscoveryHybrid DHR2.....	32
--	-----------

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Spectre IR à transformée de Fourier des composites PLA/Alfa avec différentes concentrations de fibres 5%, 10% et 15% à 50°C.....	39
Figure III.2 : Comparaison des spectres IR à transformée de Fourier des composites PLA/Alfa avec différentes concentrations de fibre à 30°C et 50°C.....	41
Figure III.3 : Evolution du flux de chaleur en fonction de la température du PLA Pur et du composite PLA /15% Alfa vieillis à 30°C	42
Figure III.4 : Evolution du flux de chaleur en fonction de la température du PLA Pur et du composite PLA /15% Alfa vieillis à 50°C.....	43
Figure III.5 : Évolution de l'absorption d'eau du PLA en fonction de la racine	45
Figure III.6 : Variation du module G' en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA /(5%, 10%, 15%) Alfa vieilli à 30°C.....	47
Figure III.7 : Variation du module G'' en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA /(5%, 10%, 15%) Alfa vieilli à 30°C.....	49
Figure III.8 : Variation de la viscosité en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA /(5%, 10%, 15%) Alfa vieillis à 30°C.....	50
Figure III.9 : Variation du module G' en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA /(5%, 10%, 15%) Alfa vieilli à 50°C.....	52
Figure III.10 : Variation de la viscosité en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA /(5%, 10%, 15%) Alfa vieilli à 50°C.....	54

Liste des tableaux

Table I.1 : Propriétés du PLA comparés polymères traditionnels	11
Tableau II.1 : Quelques propriétés usuelles du Polylactide.....	23
Tableau II.2 : Composition chimique des fibres Alfa.....	23
Tableau II.3 : Propriétés mécaniques des fibres Alfa et d'autres fibres végétales.....	25

Liste des abréviations

PVC : polychlorure de vinyle

DPLA : poly (D-lactique)

PLA : poly (acide lactique)

PLLA : poly (L-lactique)

PET : Poly (éthylène téréphtalate)

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

FTIR : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

DSC : Analyse calorimétrique différentielle

k : le coefficient de vitesse

T : la température en K (Kelvin)

R : la constante des gaz parfaits ($R = 8,31 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

E_a: l'énergie d'activation d'Arrhenius donnée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

A : le facteur de fréquence basé sur la fréquence des collisions et des effets stériques

c : Concentration locale en solvant

x : Abscisse dans l'épaisseur (en m)

σ^* : la contrainte complexe

γ^* : la déformation complexe

G^* : le module dynamique complexe

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

D : Coefficient de diffusion (ou diffusivité) ($\text{en m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

T_f : température de fusion

T_c : température de cristallisation

T_g : température de transition vitreuse

G' : module de conservation

G'' : module de perte

$|\eta^*|$: la viscosité complexe

ω : La pulsation en rad/s



INTRODUCTION



Les plastiques font partie du quotidien de milliards d'individus et sont également très utilisés dans l'industrie telles que le transport : voitures, avions, trains et bateaux, de fait, de leur durabilité, de leur faible poids et de leur souplesse, mais aussi de leur caractère recyclable. Dans le transport maritime, les plastiques renforcés par des fibres de verre ou de carbone sont de plus en plus utilisés. Les matières plastiques telles que le PVC, l'acrylique et le polyamide sont aujourd'hui privilégiées dans la construction des aéronefs et des engins spatiaux pour les surfaces de tableaux de bord, les cloisons, les chariots à boissons, les coffres à bagages, ...

Le développement des biocomposites renforcés par des fibres naturelles telles que les fibres de lin, de chanvre, de miscanthus, de sisal, de bois ou les farines de bois, a fait l'objet de plusieurs recherches [1,2, 3]. L'utilisation de ces fibres conduit à un allègement des pièces comparativement aux fibres de verre. Ces matériaux permettent à la fois de réduire la dépendance aux ressources fossiles et d'abaisser les émissions de gaz à effet de serre. Par ailleurs, l'utilisation de polymères biosourcés est une solution pour limiter la pollution engendrée par les pièces plastiques en fin de vie. Les propriétés des biopolymères sont susceptibles de changer au cours de leur utilisation, à cause de phénomènes de vieillissement.

Un biocomposite à matrice acide polylactique (PLA) renforcée par des fibres courtes Alfa est utilisé dans notre étude. Le polyacide lactique (PLA) est utilisé dans de nombreuses applications biomédicales à forte valeur ajoutée, comme les sutures résorbables et les implants dégradables, à cause de son coût de production important. Sa résistance aux graisses et ses propriétés barrières aux odeurs et aux arômes lui permet d'utiliser dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles, ...). Il est bien connu que le PLA est très sensible à l'humidité, il a une faible résilience et une stabilité thermique médiocre à l'état fondu. Pour améliorer ces insuffisances, plusieurs solutions ont été envisagées tels que l'ajout de fibres naturelles, le mélange avec d'autres polymères ou le recuit.

De plus en plus de pièces sont fabriquées avec ce type de matériau et sont soumises à des vieillissements accélérés en température, humidité et UV afin de pouvoir prédire leur durée de vie [4, 5]. Beaucoup de travaux [6, 7, 8] permettent de bien appréhender le comportement des composites biosourcés à court terme. Il existe aussi des données sur le comportement des biocomposites à long terme en fonction

de leurs conditions d'utilisation. Actuellement, les vieillissements accélérés utilisés pour ces matériaux sont les mêmes que ceux mis en place pour des matériaux composites à renforts synthétiques. Il se fait de savoir si les tests de vieillissement accéléré sont significatifs des mécanismes de dégradations des composites biosourcés contenant des fibres végétales. Ces fibres sont sensibles aux attaques extérieures telles que l'humidité, l'eau, et la température,

Le travail de ce mémoire porte sur une étude du vieillissement hydrothermique des biocomposites PLA/Alfa immergés dans l'eau distillée à deux températures différentes. Tout d'abord, nous avons étudié le comportement du PLA et du composite à leur état brut afin d'appréhender les modifications structurales lors des vieillissements accélérés réalisés par immersion dans l'eau. Ensuite, le comportement des films PLA et des composites PLA/Alfa vieillis dans des conditions hydrothermiques sera traité, afin de pouvoir interpréter l'effet du vieillissement accéléré sur les propriétés mécaniques et thermiques du matériau composite.

Ce contenu est composé de trois parties :

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique. Il rappellera dans un premier temps quelques définitions ainsi que les différentes propriétés des matériaux biopolymères. Les mécanismes physico-chimiques associés à la dégradation hydrolytique seront aussi exposés.

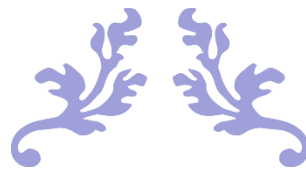
Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des matériaux et des méthodes de caractérisation utilisés. Le protocole d'élaboration des composites et les conditions de vieillissement seront également décrites dans cette partie.

Le troisième chapitre concernera les résultats obtenus après vieillissement hydrothermique du PLA et les biocomposites PLA/Alfa avec trois concentrations en fibres Alfa. L'effet de vieillissement sur les propriétés thermomécaniques sera aussi discuté.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et les perspectives ouvertes par ce travail.

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] 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.
- [4] Morgan Deroine. Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin. Thèse de doctorat. Matériaux. Université de Bretagne Sud, 2014.
- [5] Thibaut Gérard. Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA). Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- [6] Lata Soccalingame. Étude des scénarios de fin de vie des biocomposites : vieillissement et retransformation de biocomposites PP/farine de bois et PLA/fibres de lin. Thèse de doctorat. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014.
- [7] Rachid EL AIDANI. Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies. École de technologie supérieure, Université du Québec, 2012.
- [8] Matthias Rouch. Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin, Thèse de doctorat. Matériaux. Normandie Université, 2018.



CHAPITRE I :

Etude bibliographique



Résumé :

Ce chapitre a pour but d'introduire des notions principales sur les matériaux biopolymères. Un accent particulier est mis sur le Polylactide (PLA) et son mécanisme de dégradation. Le phénomène de vieillissement sera aussi défini dans cette partie.

I.1 Matières plastiques :

I.1.1. Origine des matières plastiques :

Les premiers plastiques sont nés en Egypte à base de gélatine ou de caséine. Après, d'autres civilisations ont utilisés des écailles de tortue, de l'ambre ou de caoutchouc. Ces matières étaient destinées à être chauffées et moulées pour être converties en objet.

En 1856, un plastique à base d'acide nitrique, d'éthanol et de nitrate de cellulose était créé: c'est la Parkesine qui a pris le nom celluloïde. Ensuite les polymères naturels sont remplacés par les matériaux synthétiques dans la production des matières plastiques. Le premier plastique synthétique voit le jour en 1907 qui est labakélite. En 1926, le PVC est fabriqué à base de sel et de pétrole. Jusqu'au début des années 40, toute une série de nouveaux plastiques verront le jour.

Aujourd'hui, la plupart des plastiques sont fabriqués à partir de pétrole brut ou de gaz naturel. C'est surtout le naphta issu de l'industrie pétrochimique qui est utilisé. Il s'agit d'un liquide obtenu après de nombreuses opérations de raffinage du pétrole brut [1].

Les Bioplastiques débutent avec la découverte du caoutchouc naturel. L'histoire du bioplastique moderne (le terme n'existe toujours pas) continue au début du XX^e siècle par l'invention de la cellophane en 1908 par l'ingénieur chimiste suisse Jacques E. Brandenberger. Puis les bioplastiques se développent peu à peu durant le siècle.

Depuis les années 2000 le marché du bioplastique est en croissance, forte au début du siècle, puis ralentie à cause de prix bas du pétrole, son concurrent principal. Ce retour du bioplastique est entraîné par la surexploitation du pétrole et les préoccupations environnementales telles que la pollution et le réchauffement climatique.

I.1.2. Production mondiale des matières plastiques :

Cette statistique représente le volume de la production mondiale de matières plastiques en millions de tonnes de 1950 à environ 2018. On note une augmentation globale de la production de matières plastiques dans le monde sur cette période [Atlas Plastique]. Plus de 400 millions de tonnes de plastique sont produites chaque année dans le monde. Les emballages représentent plus du tiers de tous les plastiques produits.

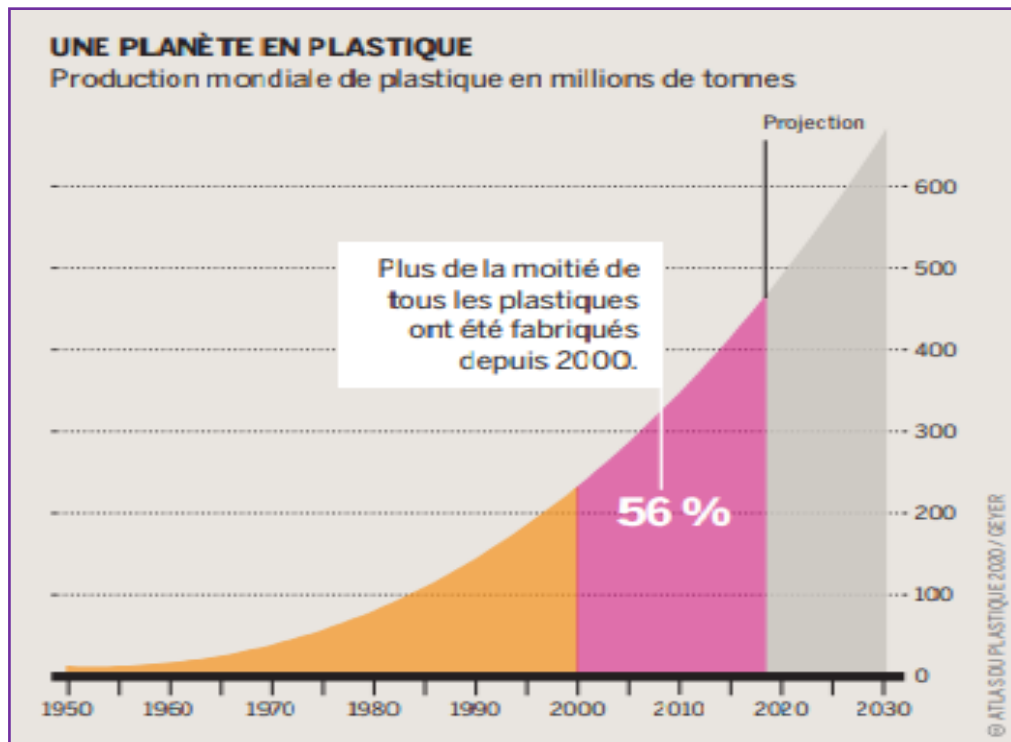


Figure I.1 : Production mondiale de matière plastique en millions de Tonnes

La production de plastique dans le monde a reculé en 2020. Selon l'association européenne des producteurs de plastiques, cela s'explique la crise sanitaire du Covid-19. Sur la totalité de la planète, "avec 367 millions de tonnes de plastiques produites en 2020 contre 368 millions de tonnes en 2019" [1]. Les plastiques à usage unique sont devenus emblématiques de la crise actuelle, mais leur production se limite à quelques grandes régions seulement.

I.2 Les polymères biosourcés :

I.2.1 Définition :

Les polymères biosourcés sont des matériaux dont la majorité des constituants est issue de la biomasse, de matières premières renouvelables (selon la norme EN 16575 : 2004). La biomasse utilisée pour la fabrication des polymères biosourcés est majoritairement provient de différentes activités telles que l'agriculture ou l'industrie agro-alimentaire. Dans les différentes étapes de traitement de la biomasse, la fermentation bactérienne de sucres de différentes origines en est le point clef.

Les ressources renouvelables peuvent se régénérer sur une période significative à long terme (supérieure à cent ans). Certains polymères biodégradables sont encore obtenus à partir de ressources fossiles, mais leur nombre est très faible [2].

I.2.2 Cycle de vie des polymères biosourcés :

L'analyse de cycle de vie (ACV) estime les impacts environnementaux potentiels d'un plastique ou plus généralement d'un produit à chaque étape de son cycle de vie, soit du berceau à la tombe. Ceci est selon une méthode normalisée au niveau international (ISO 14040 et 14044). Le développement des biopolymères permet une nouvelle approche où le produit en fin de vie serait une nouvelle source d'énergie ou de matières (Figure I.2).

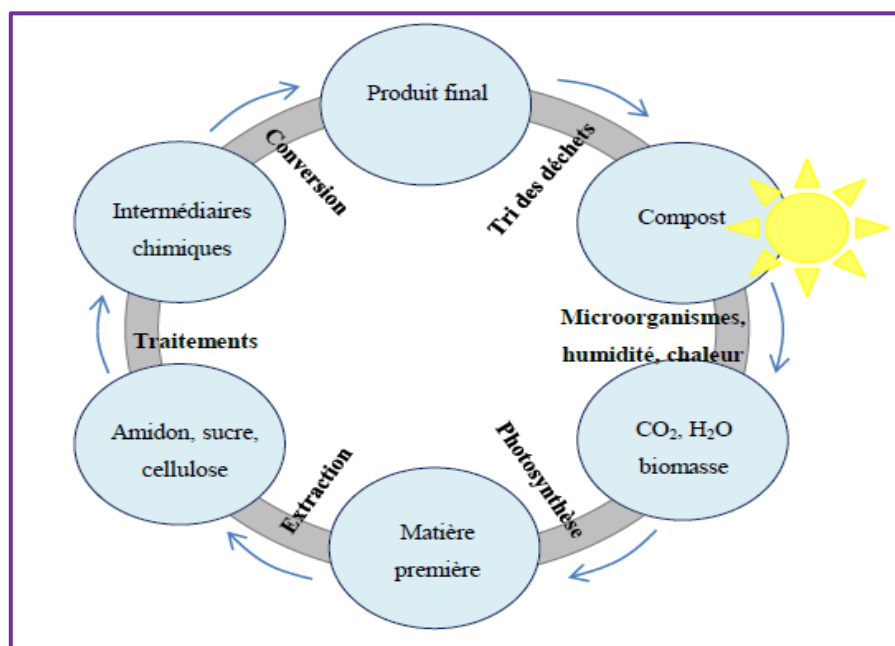


Figure I.2 : Cycle de vie d'un polymère biosourcé et biodégradable

Dans une démarche d'éco-conception, les analyses de cycle de vie sont particulièrement adaptées car elles permettent dans certains cas de justifier le développement des biopolymères [2].

I.3 Le polylactide(PLA) :

Le PLA est un matériau 100 % biosourcé et biodégradable. Il est l'un des premiers polymères renouvelables capables de rivaliser avec les polymères classiques en termes de performance. Le PLA est aussi trois fois moins émetteur de CO₂. Il a représenté environ 13,4 % des capacités mondiales de production de bioplastiques en 2012, soit un peu moins de 200 000 Tonnes par an. Le marché du PLA est dominé par Nature Works LLC, qui dispose depuis 2002 d'une unité de production de 140 000 tonnes par an aux États-Unis.

Ce bioplastique est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. Il est également adopté pour des applications dans le textile. On trouve également des articles à base de PLA pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges dans différents domaines tels que l'automobile, l'électronique, ou encore le bâtiment [3].

I.3.1 Synthèse :

Le poly (acide lactique) ou polylactide est un polymère thermoplastique de la famille des polyesters aliphatiques biodégradables. Il est produit grâce à la fermentation bactérienne d'une source de glucides telle que l'amidon de maïs ou de la betterave. Dans ce cas, le produit naturel est broyé pour séparer l'amidon du maïs, qui est ensuite mélangé avec des monomères acides ou lactiques. Avec ce mélange, l'amidon est transformé en dextrose (D-glucose) ou en sucre de maïs. Enfin, la fermentation du glucose produit de l'acide lactique (Figure I.3), composant de base du PLA. Le processus de polymérisation peut se réaliser selon deux méthodes : par polycondensation de l'acide lactique (polycondensation) ou par ouverture du cycle de lactide, obtenu après dimérisation de l'acide lactique.

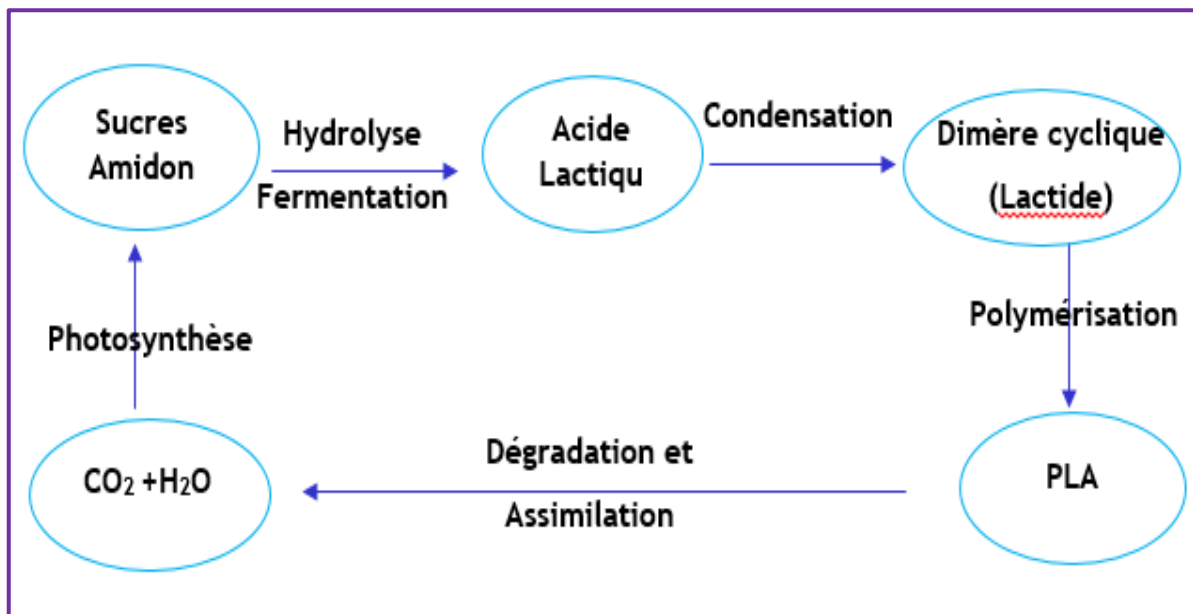


Figure I.3 : Cycle de vie du PLA

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 [4].

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). Cette méthode permet d'obtenir un polymère de haute masse molaire en présence d'un catalyseur [4 ,5].

La structure chimique du PLA (Figure I.4) dépend de la configuration initiale de l'acide lactique. L'acide lactique est une molécule chirale qui existe sous deux formes énantiomères, d'acide-L-lactique et l'acide-D-lactique, différenciables sous lumière polarisée. Le dimère obtenu à partir de deux acides lactiques peut donc se présenter sous trois formes isomères L-lactide, D-lactide et méso-lactide.

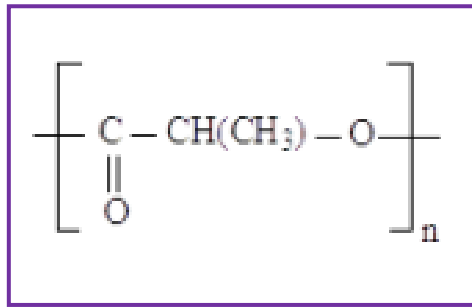


Figure I.4 : Structure du Polylactide PLA

I.3.2 Propriétés du PLA :

Le PLA est un polymère thermoplastique de masse volumique égale à 1,25 g.cm³ et est biodégradable en condition de compost industriel. De plus, ses propriétés mécaniques élevées, comparables aux polymères conventionnels, lui garantissent un large spectre d'applications.

a) Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques du PLA sont très dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie de la chaîne carbonée [5]. 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 possède un module d'élasticité et une résistance à la traction élevés, ses propriétés peuvent être comparées à celles des thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le PP, le PS ou le PET (Tableau I.1).

Le PDLA dans son état amorphe, est biocompatible et peut être utilisé pour des applications médicales ou pharmaceutiques à haute valeur ajoutée (fil de suture, implants...). Les propriétés du PLA ont quelques limites avec une déformation à la rupture et une tenue au choc faibles.

Table I.1 : Propriétés du PLA comparés polymères traditionnels [6,7]

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

b) Propriétés thermiques :

Le PLA peut avoir une structure amorphe ou semi-cristalline selon le pourcentage d'acide lactique L. Le PLA a un taux de cristallinité pouvant aller jusque 40 %. La température de transition vitreuse est autour de 58°C [8] et la température de fusion varie entre 150 et 180°C. Dorgan et al. (2005) ont montré que la température de transition vitreuse du PLA augmente avec la masse molaire et le taux d'isomère L [9].

Il est important de connaître les températures de transition des différents PLA et leurs propriétés sur les différentes plages de températures pour pouvoir mieux identifier leurs applications. En dessous de la température de relaxation α , le PLA amorphe est complètement fragile. Entre T_β et T_g , le PLA amorphe subit un vieillissement physique et peut montrer une fracture fragile ou ductile. Dans la zone de transition comprise entre 110 et 150°C, le PLA caoutchoutique devient visqueux. Enfin, le PLA amorphe se décompose entre 215 et 285°C.

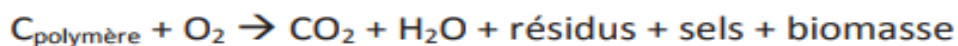
Pour les PLA semi-cristallins, la température de transition vitreuse indique la transition fragile- ductile. La température de fusion maximale pour les polylactides ne contenant qu'un seul isomère (L ou D) est d'environ 180°C [9].

I.3.3 La biodégradation du PLA :

La biodégradation est décrite comme un phénomène de décomposition de matière organique par l'action de micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons). La biodégradation est une dégradation irréversible au même titre que le vieillissement conduisant à des changements de structure d'un matériau caractérisé par une perte des propriétés et/ou une fragmentation. Elle est caractérisée par une fragmentation avec une perte des propriétés mécaniques suivie d'une modification chimique et d'une conversion de la matière biodégradable sous forme de dioxyde de carbone, d'eau et de biomasse.

Parmi les facteurs biologiques agissant sur le milieu de dégradation, on retrouve les micro-organismes et les enzymes. A cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère. Pour des substances organiques telles que les polymères, une hydrolyse équivaut à la coupure des chaînes macromoléculaires pour former des oligomères et des monomères de plus faible masse moléculaire. Le mécanisme se déroule en plusieurs étapes (Figure I.5).

Le processus de biodégradation peut se traduire par une équation générale qui induit un phénomène de dépolymérisation du matériau :



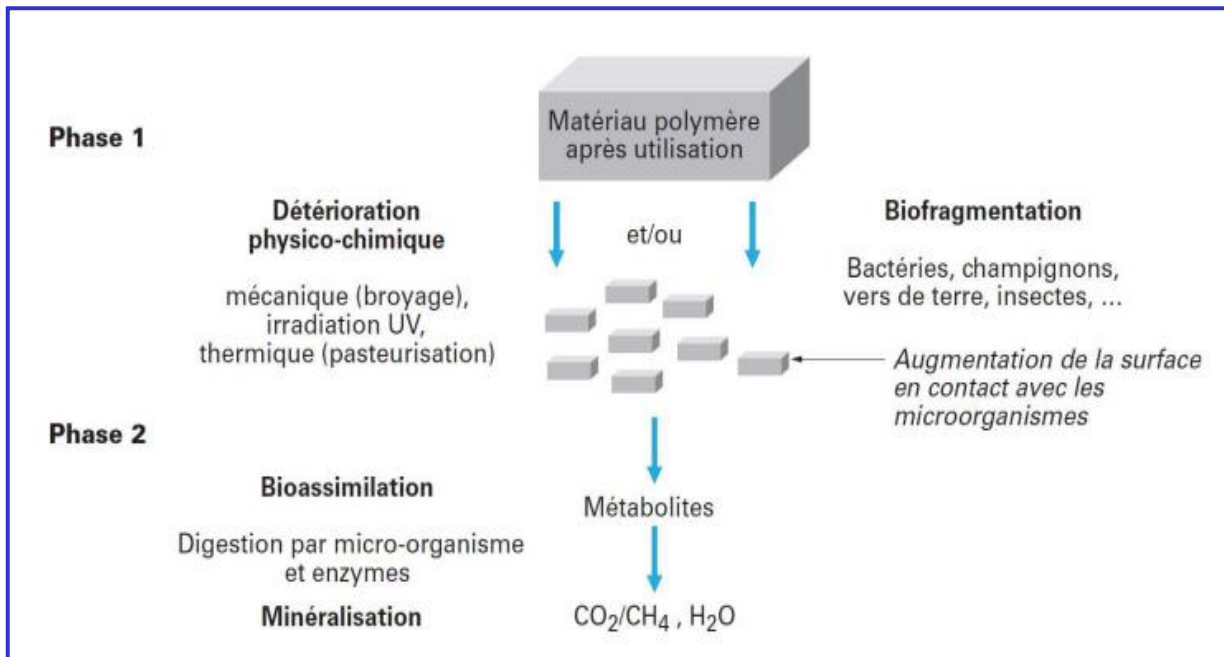


Figure I.5 : Déroulement du mécanisme de biodégradation [10]

I.4 Le vieillissement des biopolymères :

Le vieillissement naturel des polymères est un processus très complexe. Plusieurs éléments influent sur ce processus tels que : la température, l'humidité, l'énergie solaire, les pluies et les polluants atmosphériques... L'humidité et l'énergie de solaire notamment le rayonnement ultraviolet sont les deux éléments importants au cours du vieillissement naturel [11].

Un vieillissement accéléré est couramment utilisé pour observer le comportement des matériaux à moyen ou long terme. Pour ce faire, de hautes températures sont souvent utilisées, et les données recueillies sont extrapolées pour prédire le comportement du matériau à des températures classiques d'utilisation. Ces méthodes permettent aussi de prédire la durée de vie d'un tel matériau.

La méthode de vieillissement accélérée est basée principalement sur la loi d'Arrhenius (Équation 1) décrivant la variation de cinétique d'une réaction chimique en fonction de la température.

$$K = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

ÉQUATION I.1

Où : k : le coefficient de vitesse

T : la température en K (Kelvin)

R : la constante des gaz parfaits ($R = 8,31 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

E_a : l'énergie d'activation d'Arrhenius donnée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

A : le facteur de fréquence basé sur la fréquence des collisions et des effets stériques.




Bien que cette loi soit empirique, elle est majoritairement utilisée pour l'extrapolation des données de vieillissement accéléré [3]. Ce modèle implique que les mécanismes chimiques conduisant au vieillissement ne varient pas avec la température, et ainsi, que E_a ne change pas dans la région d'extrapolation.

Le modèle de Williams, Landel et Ferry (WLF) (Williams et al., 1955) : Il s'applique à divers cas de figures pour évaluer le comportement des élastomères en fonction de divers paramètres : temps, température, pression, fréquence... Le modèle WLF sera le plus adapté pour de très nombreuses applications où les phénomènes viscoélastiques (fluage, relaxation, etc.) prédominent. Il prend en compte le passage de la transition vitreuse pour les polymères amorphes ou semi-cristallins. Pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le cas du modèle d'Arrhenius, la méthode WLF de superposition temps-température ne permet en aucun cas de prédire de façon rigoureuse les durées de vie des matériaux étudiés [3].

I.5 Vieillissement physique des biopolymères :

I.5.1 Vieillissement hydrothermique des biopolymères :

Lors d'un vieillissement sans contrainte, la diffusion d'eau à travers la matrice a principalement pour conséquences :

-  La diminution des propriétés mécaniques et thermomécaniques de la matrice par plastification et hydrolyse.
-  La diminution des propriétés cohésives de l'interface par hydrolyse ou condensation de l'agent de couplage.
-  La création de microfissures et décohésions inter faciales sous l'effet de différentiels de gonflement et éventuellement de pressions osmotique.

I.5.2 La relaxation structurale :

Le vieillissement par relaxation structurale est un mode de vieillissement thermique qui peut s'associer à d'autres modes (oxydation, perte d'adjuvants, etc.). Lorsqu'un matériau polymère est refroidi lors 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. Le matériau se trouve dans un état métastable.

Le vieillissement par relaxation structurale est donc une évolution lente vers l'équilibre, dû à l'instabilité propre du matériau. Ce phénomène n'implique pas nécessairement une interaction avec l'environnement ; le matériau n'est pas le siège de transferts de masse, seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée [12].

I.5.3 Plastification :

Quand un matériau polymère est immergé dans le l'eau, les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau et se fixent sur les groupes hydrophiles des chaînes macromoléculaires (Figure I.6). Les molécules d'eau présentes dans le réseau détruisent partiellement la cohésion mécanique de ce dernier qui était assurée par ces liaisons secondaires. Ceci conduit à une augmentation de la mobilité moléculaire des chaînes.

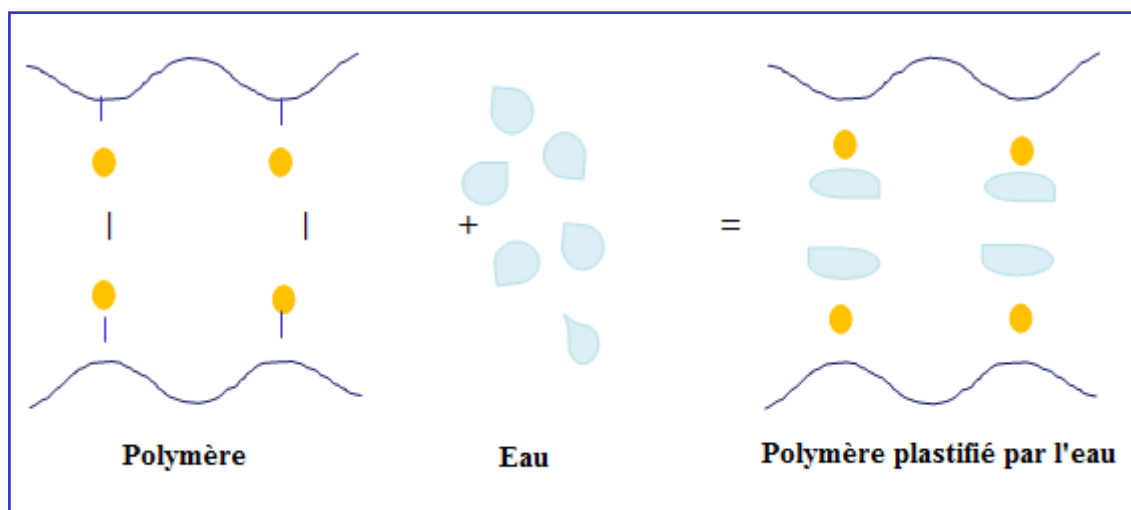


Figure I.6 : Effet de plastification dans une macromolécule

La plastification est une conséquence directe de l'absorption d'eau par le polymère. En effet, elle mène à une baisse notable de la contrainte au seuil d'écoulement et du module d'élasticité accompagnée d'une forte augmentation de l'énergie à la rupture. La présence d'eau dans le réseau macromoléculaire entraîne également une diminution de la température de transition vitreuse.

I.5.4 Gonflement :

Le gonflement des polymères est consécutif à l'absorption du solvant et donc à une prise de masse. Lors de la diffusion, les molécules de solvant vont progressivement s'insérer entre les chaînes du polymère et ainsi remplir le volume libre.

La polarité des molécules d'eau permet de former des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles présents sur la chaîne moléculaire. Les liaisons hydrogène inter-chaînes (entre deux groupements hydroxyles du polymère) sont alors rompues. Une molécule d'eau s'insère entre deux chaînes et augmente ainsi la distance entre les chaînes. Cette eau est dite liée et entraîne donc un gonflement du matériau [13].

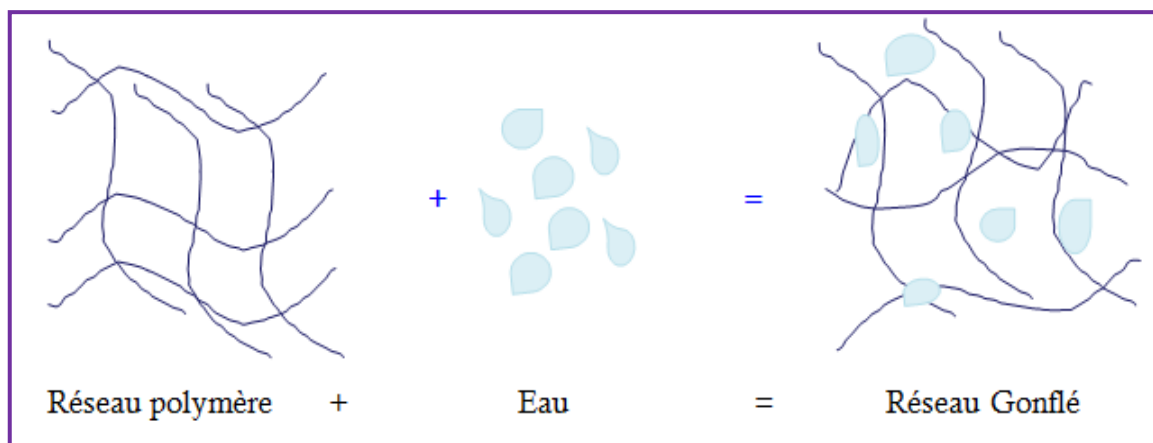
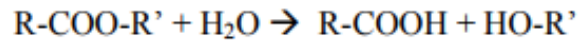


Figure I.7 : Effet de gonflement sur un réseau polymère

I.6 Vieillesse chimique des polymères :

Les principaux groupements chimiques d'hydrolyse dans les polymères sont les liaisons esters, amides ou encore imides. La réaction d'hydrolyse d'un groupement ester est schématisée comme suit :



Le groupement hydrolysable se trouve généralement dans le squelette de la macromolécule. Les phénomènes d'hydrolyse sont généralement lents à température ambiante. En effet, sa vitesse est elle-même faible et ce processus est bien souvent contrôlé par la diffusion de l'eau dans le matériau qui est aussi lente.

Les effets de l'hydrolyse se manifestent à long terme, après plusieurs mois ou plusieurs années. Ces effets se superposent généralement aux effets physiques de l'absorption d'eau et présentent un caractère irréversible.

Le phénomène d'hydrolyse se traduit par des coupures de chaînes conduisant à une diminution de la masse molaire [14]. L'étape initiale est localisée dans les zones amorphes, donnant aux chaînes restantes plus d'espace et mobilité. Ceci est conduit à un réarrangement des chaînes et une augmentation de la cristallinité [15-17]. Dans des études sur le PLA [18, 19], ce phénomène est observé avec le blanchiment du matériau. Pour des temps plus longs, la structure cristalline peut être dégradée réduisant alors le taux de cristallinité [20]. Berthé et al [21] ont mis en avant ce phénomène sur deux grades de PLA vieillis à 65°C et une humidité relative de 100% (Figure I.8). Dans ce cas, les conditions de vieillissement sont particulières car la température utilisée est supérieure à la température de transition vitreuse du PLA. De plus, ce point a déjà été observé sur d'autres polymères tels que le PET dans la littérature [15], [22].

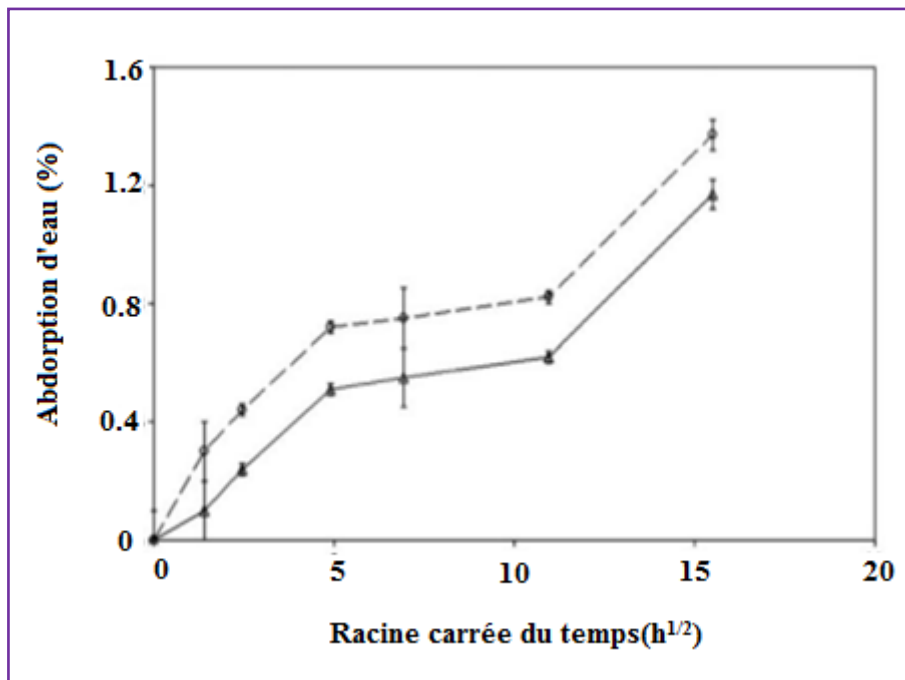


Figure I.8 : Variation de masse avec le temps d'exposition dans le cas d'un endommagement induit par dégradation hydrolytique (--- : P(L) LA from Nature Works et : P(L) LA from Unitika) [21]

I.7 Absorption ou diffusion dans l'eau des polymères :

Dans la plupart des études, la cinétique d'absorption d'eau par les polymères ou les composites à matrice polymère présentent des écarts par rapport au comportement fickien. La Figure I.9 illustre les courbes schématiques représentatives des différents cas rencontrés dans la littérature.

La courbe (0) correspond au comportement fickien, cette partie de la courbe est contrôlée par la diffusion de l'eau dans le polymère jusqu'à atteindre la stabilisation à t_{∞} ou la pseudo-stabilisation. La courbe (1), montrant une augmentation continue de la prise de masse, correspond au cas pseudo-fickien couramment rencontré. La deuxième courbe représente une cinétique de type Langmuir [13], la prise de masse peut aussi augmenter après un temps de latence. La troisième courbe correspond à une accélération rapide de l'absorption d'eau, qui est généralement accompagnée de déformations importantes, d'endommagements au sein du matériau [23]. Enfin, la quatrième courbe présente une perte de masse du matériau, après une certaine durée de vieillissement. On peut attribuer ce cas à des dégradations physiques ou chimiques, à une hydrolyse du matériau. Des groupements chimiques peuvent être

arrachés des chaînes polymères et être évacués dans le solvant, ce qui explique la perte de matière et la baisse de la masse globale, malgré l'absorption d'eau.

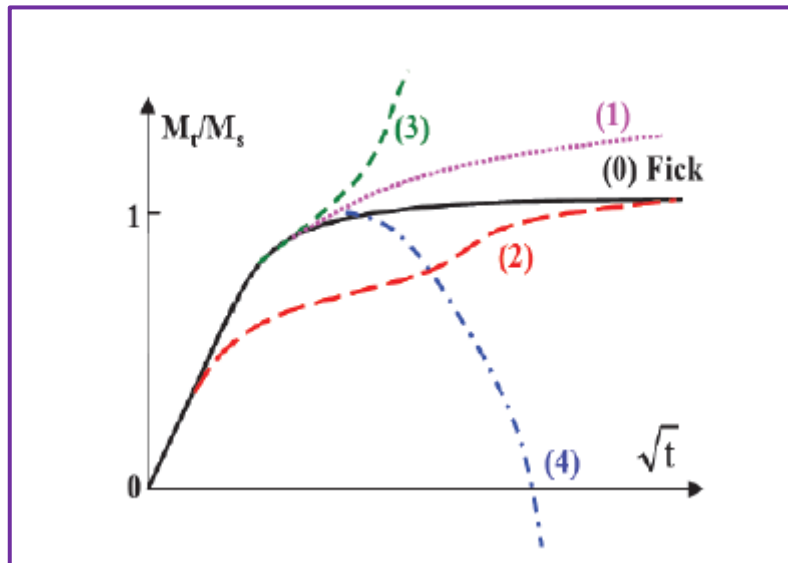


Figure I.9 : Courbes schématiques représentatives des quatre catégories de cinétique d'absorption d'eau fickienne et non fickienne [24]

Le modèle de Fick décrit la diffusion/désorption d'une espèce dans le polymère sans qu'il y ait d'interaction entre ceux-ci, et peut être défini par deux grandeurs : la diffusivité qui est relative à la vitesse de pénétration du solvant dans le polymère et la solubilité, relative à la quantité maximale absorbée dans le cas d'une absorption sans endommagement. Le modèle de diffusion de Fick est régi par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{ÉQUATION I.2}$$

Avec :

c : Concentration locale en solvant

x : Abscisse dans l'épaisseur (en m)

D : Coefficient de diffusion (ou diffusivité) (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Références bibliographiques

- [1] Statista Research Department, Production internationale de matières plastiques 2002-2017, 18 mars 2019.
- [2] Morgan Deroine. Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin. Thèse de doctorat. Matériaux. Université de Bretagne Sud, 2014.
- [3] Charlotte JACQUOT. Vieillissement des biopolymères : étude structurale et fonctionnelle université de lorraine 2013.
- [4] G. Lo Re, M. Morreale, R. Scaffaro, F.P. La Mantia , Biodegradation paths of mater-Bi®/Kenaf biodegradable composites . J. Appl. Polym. Sci., 129, p. 3198, 2013.
- [5] L. M. Rios, C. Moore, and P. R. Jones, Persistent organic pollutant scarried by synthetic.
- [6] J. R. Dorgan, H. Lehermeier, and M. Mang, Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly (LacticAcid)s, Journal of Polymers and the Environment, 8, 1–9, 2000.
- [7] A. P. Gupta and V. Kumar, New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide : A critique, European Polymer Journal, 43, 4053–4074, 2007.
- [8] 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.
- [9] Thibaut Gerard, Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhy droxyalcanoates (PHA), Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.

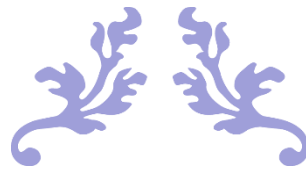
- [10] Lata Soccalingame, Etude des scenarios de fin de vie des Biocomposites Vieillissement et retransformation de biocomposites PP/farine de bois et PLA/fibres de lin, Université de Montpellier 2, 2014.
- [11] Nguyen thanhhoi, vieillissement artificiel et naturel en ambiance tropicale de composites modeles epoxy/verre université du Sud Toulon var 2013.
- [12] G. Q. Chen, A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry, *Chemical Society Reviews*, 38, 2434–2446, 2009.
- [13] H. G. Carter and K. G. Kibler, Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins, *Journal of Composite Materials*, 12, 118–131, 1978.
- [14] A. Regazzi, Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- [15] P. M. Jacobs and F. R. Jones, Diffusion of moisture into two-phase polymers, *J Mater Sci*, 24, 7, 2331–2336, 1989.
- [16] F. Jacquemin, S. Fréour, and R. Guillén, Prediction of local hygroscopic stresses for composite structures – Analytical and numerical micro-mechanical approaches, *Composites Science and Technology*, 69, 1, 17–21, 2009.
- [17] S. Li and S. McCarthy, Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide), *Biomaterials*, 20, 1, 35–44, 1999.
- [18] M. Hakkarainen, Aliphatic Polyesters: Abiotic and Biotic Degradation and Degradation Products, in *Degradable Aliphatic Polyesters*, Springer Berlin Heidelberg, 2002, 113–138.
- [19] C. C. Chu, Degradation phenomena of two linear aliphatic polyester fibres used in medicine and surgery, *Polymer*, 26, 4, 591–594, 1985.
- [20] S. Chanprateep, Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 110, 6, 621–632, 2010.

[21] H. G. Carter and K. G. Kibler, Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins, *Journal of Composite Materials*, 12, 2, 118–131, 1978.

[22] M.-A. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degée, F. Monteverde, and P. Dubois, Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 87, 3, 535–542, 2005.

[23] V. Le Saux, *Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure*, Thèse de l'Université de Bretagne occidentale - Brest, 2010.

[24] S. S. Shah, K. J. Zhu, and C. G. Pitt, Poly-DL-lacticacid : Polyethylene glycol block copolymers. The influence of polyethylene glycol on the degradation of poly-DL-lacticacid, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 5, 5, 421–431, 1994.



CHAPITRE II :

Matériaux et techniques de caractérisation



Résumé :

Dans ce chapitre on va décrire les 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 (FTIR), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et la détermination des propriétés rhéologiques.

II.1 Matériaux utilisés :

II.1.1. La matrice Polylactide :

Dans notre expérience nous avons utilisé le PLA 4043D de NatureWorks LLC, qui existe sous forme de granulés opaques d'environ 2 à 4 mm (Figure II.1), à partir desquelles un film PLA avec une densité apparente égale à 1.24g/cm^3 a été obtenu. Cargill Dow a produit 180 000 tonnes de PLA par an depuis 2002. Il possède une température de transition vitreuse à environ 60°C et une température de fusion de 175°C . Il peut être dissous dans le chloroforme ou le dichlorométhane [1].

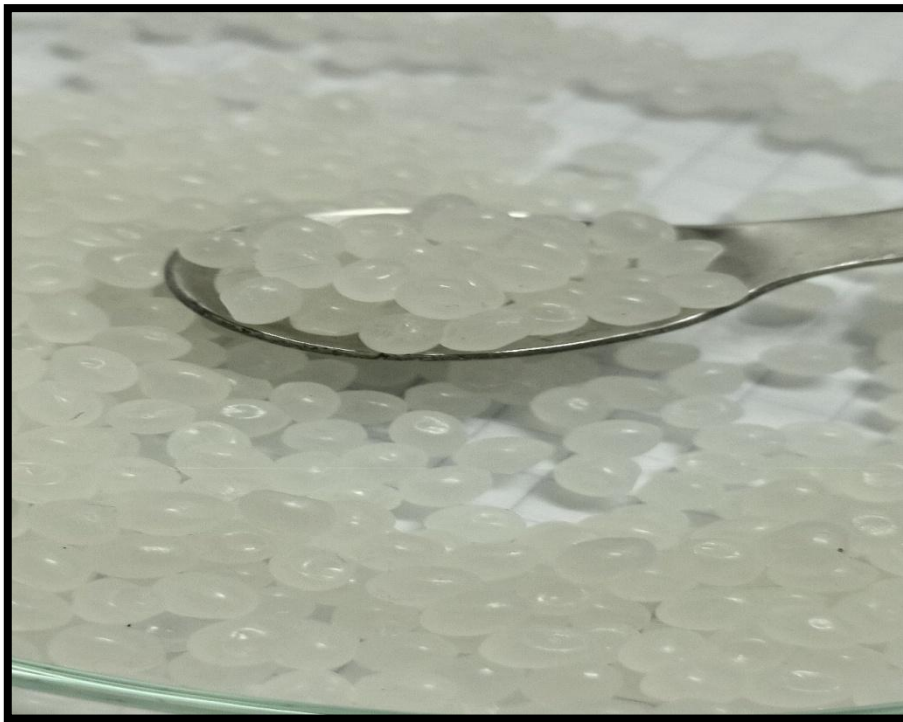


Figure II.1 : Le Polylactide en granulés

La technologie de fabrication du PLA produit par Nature Works permet d'utiliser des ressources naturelles renouvelables annuellement, comme le maïs ordinaire de culture, en lieu et place de ressources épuisables telles que le pétrole, pour fabriquer des produits de tous les jours comme les emballages de produits alimentaires, les bouteilles, la vaisselle jetable, les étiquettes ou les produits en feuille. Le tableau II.1 résume quelques propriétés physiques et mécaniques.

Tableau II.1 : Quelques propriétés usuelles du Polylactide

Propriétés physiques	Valeurs
Viscosité Relative	4
Température de fusion	145 – 160 (°C)
Température de Transition vitreuse	55 – 60 (°C)
Propriétés mécaniques	Valeurs
Allongement à la traction	6 (%)
Module de traction	3.6 (MPa)
Limite d'élasticité à la traction	60 (MPa)
Résistance à la traction à la rupture	53 (MPa)

II.1.2. Les fibres d'Alfa :

En Algérie, l'Alfa peut être rencontré partout, depuis les pentes Sud de l'Atlas tellien jusqu'à la bordure Nord du Sahara la où l'alfa s'arrête le désert débute. L'Alfa est une plante buissonnante qui pousse en touffe avec des tiges dressées d'environ 60 à 150 cm de long. Son Nom scientifique est *Stipa tenacissima* L. La gaine foliaire de cette plante a un pavillon de 10 à 12 mm de haut. Elle possède des feuilles de 30 à 120 cm de long et de 1 à 3 mm de large avec des points durs aux extrémités.

a) Composition chimique :

Les fibres végétales d'où l'Alfa sont composées de cellulose, hémicelluloses, la lignine, la pectine et des cires. Le tableau suivant donne la composition chimique et les proportions en pourcentage (%) de chaque substance d'alfa [2] :

Tableau II.2 : Composition chimique des fibres Alfa

Composition (%)	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Cire	Cendre minérale
Alfa	44-48	22-28	8-20	1.5	5-7

b) Méthodes d'extraction des fibres d'alfa :

Ces fibres sont obtenues par une méthode d'extraction agressive qui élimine le liant. Ce sont dans leur état d'origine (tiges), des fibres aux propriétés mécaniques insuffisantes ou généralement utilisées en papeterie.

Du fait de leur composition chimique, les fibres longues sont difficiles à extraire (dégradation rapide de la cellulose). Il existe plusieurs méthodes d'extraction dont la soude fait partie. Cependant, ces méthodes peuvent affecter la qualité des fibres obtenues [3].

Les fibres cellulosiques sélectionnées pour ce travail en tant que renfort dans la matrice PLA, sont extraites par un traitement alcalin des tiges d'Alfa [4]. Les tiges d'alfa ont été trempées dans l'eau salée à 60 °C pendant 24 heures pour éliminer une partie des cires, les saletés et la poussière. Ces fibres sont lavées avec l'eau distillée et immergées dans une solution chaude de NaOH à une température de 100°C pendant deux heures. Les fibres obtenues (Figure II.2) sont rincées plusieurs fois avec l'eau distillée et séchées à l'air libre ensuite dans l'étuve sous vide à 40 °C pendant deux heures. Ces fibres sont courtes en moyenne et possèdent un diamètre de 4 à 5 μm [4].



Figure II.2 : Les fibres Alfa après extraction

c) Propriétés mécaniques :

La caractérisation mécanique des fibres végétales sous tension est le mode de caractérisation mécanique le plus utilisé. Le tableau II.3 résume les propriétés mécaniques mesurées en traction sur des faisceaux de fibres. La résistance à la traction vaut 145 MPa, le module de Young est d'environ 21 GPa et l'allongement à la rupture des fibres d'alfa est de 1,8 %. Selon la littérature, les propriétés mécaniques de l'Alfa sont proches de celles du sisal, du jute et du bambou [5, 6, 7]. Le tableau II.3 récapitule les propriétés mécaniques des fibres Alfa comparativement avec d'autres fibres végétales.

Tableau II.3 : Propriétés mécaniques des fibres Alfa et d'autres fibres végétales [7].

Fibres	Densité (g/cm ³)	Longueur (mm)	Diamètre (µm)	Elongation à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (GPa)
Agave	1.3–1.5	0.8 – 8	100–300	2–2.9	507–855	9–28
Typha	1.25	80	66.7	1.7	450	27
Pennisetum	0.82	0.7	70–400	2.5	185	7.4
Halfa	1.4	0.2–3.3	6–22	1.5–2.4	134–247	13–21.5
Diss	0.89	-	-	1.7	149	9.3
Lin	1.38	10-65	5–38	1.2–3	343–1035	27–80
Cotton	1.21	15–56	12–35	2–10	287–597	5.5–12.6
Jute	1.23	0.8–6	5–25	1.5–3.1	187–773	3–55
Chanvre	1.35	5–55	10–51	1.6–4.5	580–1110	3–99
Kenaf	1.2	1.4–11	12–36	2.7–6.9	295–930	22–53
Bagasse	1.2	0.8–2.8	10–34	0.9	20–290	2.7–17
Ramie	1.44	40–250	18–80	2-4	400–938	44–128
Bois (épinette)	0.46–1.5	2.7–4.6	32–43	-	112–1000	11–40
Bois (bouleau)	0.67–1.5	0.7–3	20–40	-	300-1500	30–80

II.2. Elaboration des échantillons :

Le PLA et les fibres d'Alfa sont étuvés à 40°C sous vide pendant une nuit pour diminuer au maximum l'eau absorbée. Les matériaux sont ensuite pesés à des différentes concentrations des fibres d'Alfa (0%, 5%, 10%, 15%).

Les constituants sont chauffés à une température de 180°C qui est proche à la température de fusion de polymère utilisé. Sur une plaque chauffante réglée à 180°C on mélange bien les deux matériaux afin d'avoir une bonne dispersion de la fibre dans le PLA. On dépose une presse de 7 kg sur le contenu pendant 15 minutes pour avoir un film mince de 200 µm environ. Enfin, chaque échantillon sera trempé dans l'eau pendant 1 minute. La figure ci-dessous illustre quelques films composites obtenus à différentes concentrations.

Les composites PLA/Alfa ont été soumis ensuite à une température de 120°C pendant 24 heures dans une étuve sous vide à une pression de 200 mbar afin d'améliorer son cristallinité.



Figure II.3 : Les échantillons composites PLA/Alfa à différentes concentrations

II.3. Conditions de vieillissement hydrolytique

Les films PLA/Alfa sont immergés dans l'eau distillée dans une étuve à deux températures différentes ; 30 et 50°C pendant 2 mois dont le but est d'étudier le comportement des matériaux composites par rapport à leur matrice. La quantité de l'eau distillée est renouvelée tous les trois jours. L'effet de la teneur en fibres sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites lors du vieillissement a été aussi contrôlé. Les échantillons sont pesés puis disposés dans des bécher remplis de l'eau distillée sur des grilles (Figure II.4) à l'intérieur de l'étuve.

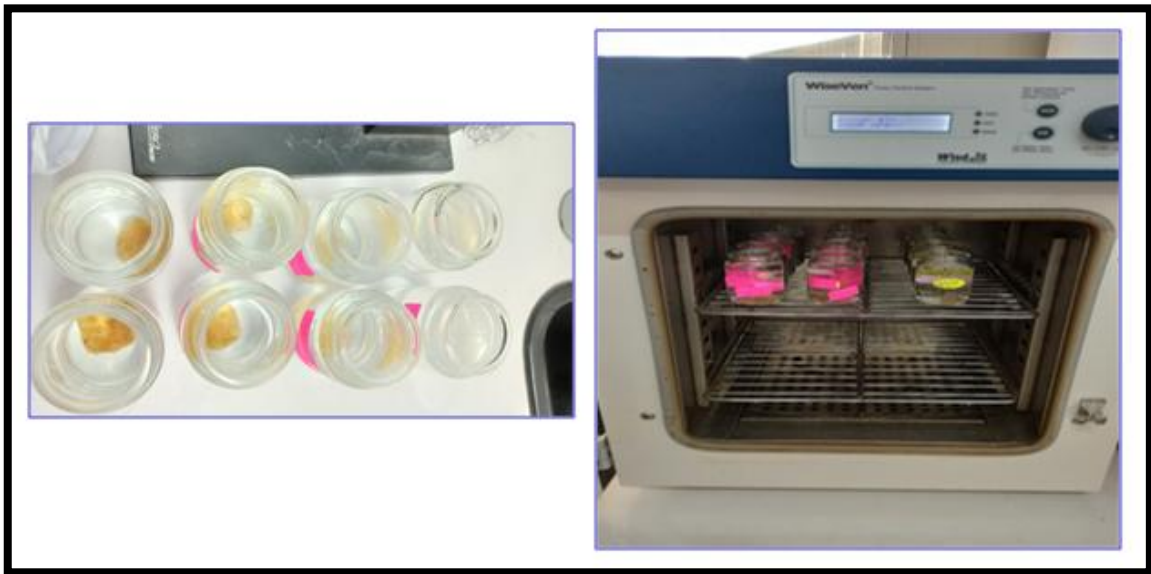


Figure II.4 : Les composites PLA/Alfa à différentes concentrations immergés dans l'eau distillée à 50°C

Après hydrolyse pendant une semaine, deux semaines, un mois et deux mois (Figure II.5), les échantillons sont retirés de l'étuve et pesés chaque fois pour pouvoir calculer l'excès d'eau dans le matériau. On remarque sur la figure que le PLA se dégrade deux mois d'immersion dans l'eau distillée à 50°C.

Le pourcentage d'absorption d'eau à chaque instant t , est déterminé par l'équation suivante :

$$M_t (\%) = \frac{w_t - w_0}{w_0} * 100 \quad (\text{II.1})$$

Où w_0 et w_t sont, respectivement, la masse initiale de l'éprouvette avant immersion et la masse de l'éprouvette après immersion au temps t . Afin d'assurer la fiabilité des mesures, les pesées sont effectuées sur deux échantillons.

Selon la loi de Fick, le gain de masse résultant de l'absorption d'eau peut être modélisé en fonction de deux paramètres, le coefficient de diffusion D et la teneur en eau maximale M_∞ . Si cette loi est applicable, l'exploitation des pentes de chacune des courbes nous permet alors de déterminer les coefficients de diffusion pour chaque température étudiée.

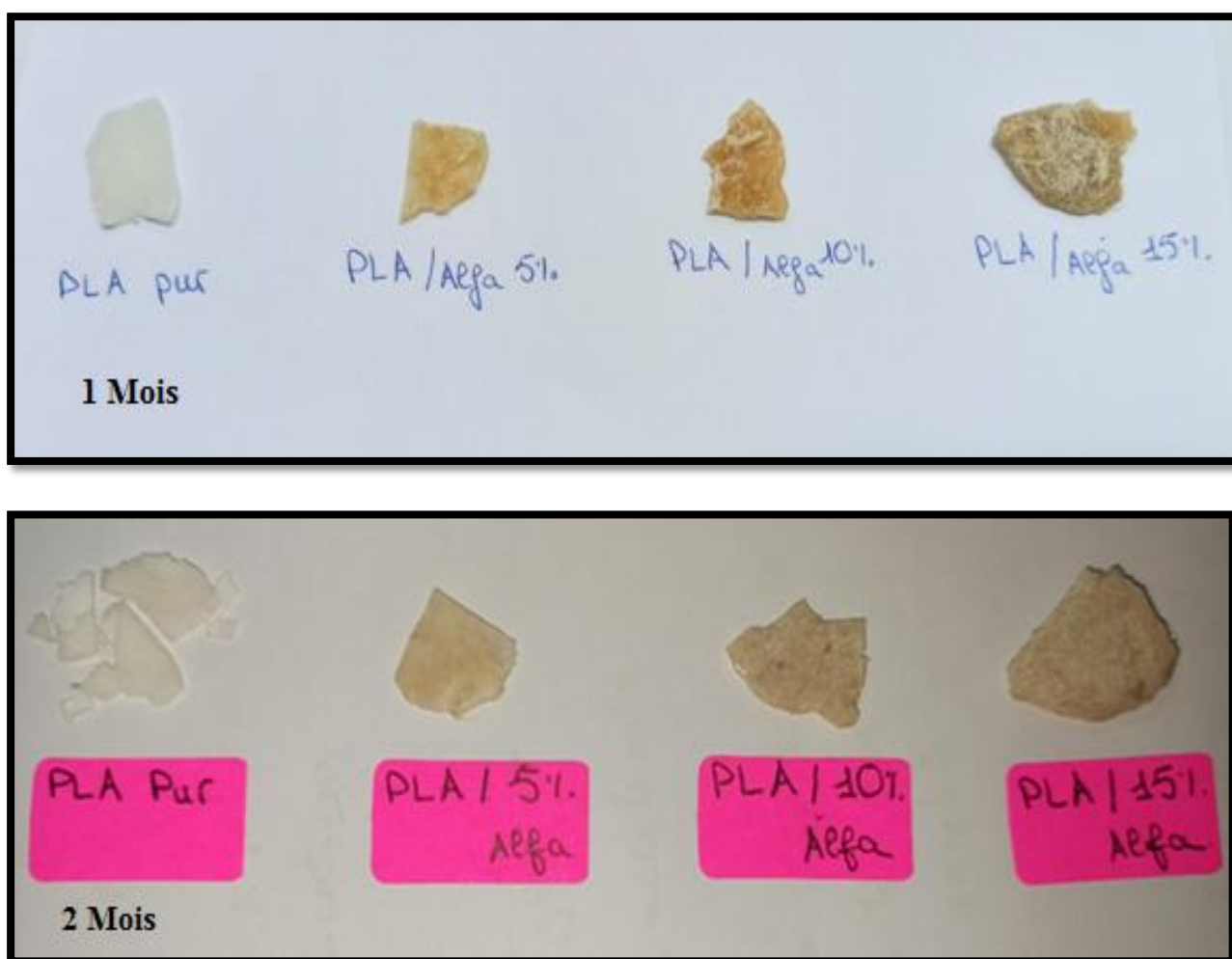


Figure II.4 : Les composites PLA/Alfa à différentes concentrations immergés dans l'eau distillée à 50°C

II.4. Méthodes de caractérisation :**II.4.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier peut caractériser la fonctionnalité de surface des matériaux et identifier différents composants de polymères au niveau moléculaire, 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 .Dans notre étude nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier de type Agilent Cary 640 (Figure II.5). Il envoie un rayonnement infrarouge à l'échantillon (ATR) et utilise un logiciel de traitement pour mesurer les longueurs d'onde absorbées par le matériau (graphique).

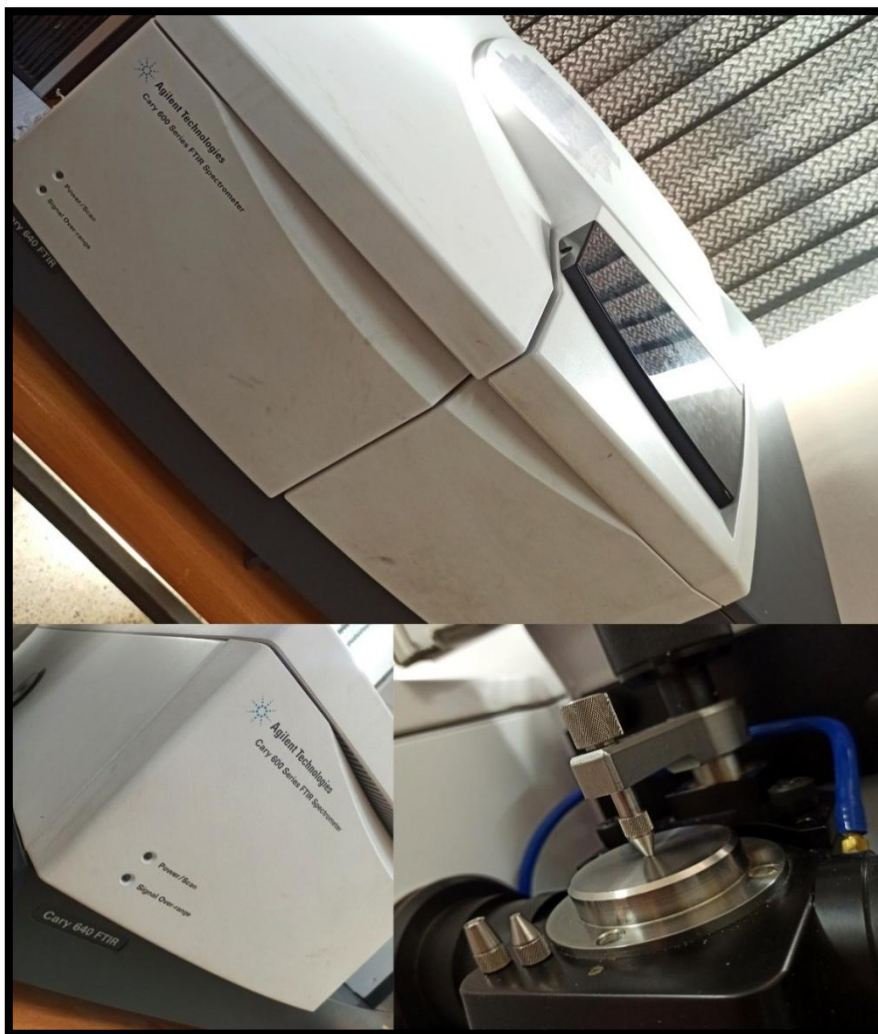


Figure II.5 : Spectromètre Infrarouge Agilent Technologies Cary 600

Les molécules absorbent le rayonnement lorsque l'énergie ou la longueur d'onde fournie par le faisceau est proche de son énergie vibratoire. Le domaine infrarouge s'étendant entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie vibratoire moléculaire.

Le spectromètre détecte ces absorptions d'énergie et enregistre la quantité d'absorption pour chaque nombre d'onde correspondant. L'absorption d'énergie se traduit alors par une diminution de l'intensité infrarouge. Le spectre se compose de cette intensité et de ce nombre d'onde [8].

II.4.2. Analyse Calorimétrique différentielle (DSC) :

L'Analyse Calorimétrique Différentielle est une technique d'analyse thermique qui détermine la différence de chaleur entre un échantillon et une référence. Cette technique permet de nous renseigner sur : Transitions Vitreuses • Points de Fusion et d'Ébullition • Température et Temps de Cristallisation • Taux de Cristallinité (Figure II.6) • Chaleurs de Fusion et de Réaction • Chaleur Spécifique et Capacité Calorifique • Stabilité à l'Oxydation • Degré et Vitesse de Polymérisation ou Réticulation • Cinétiques de Réaction • Pureté [9].

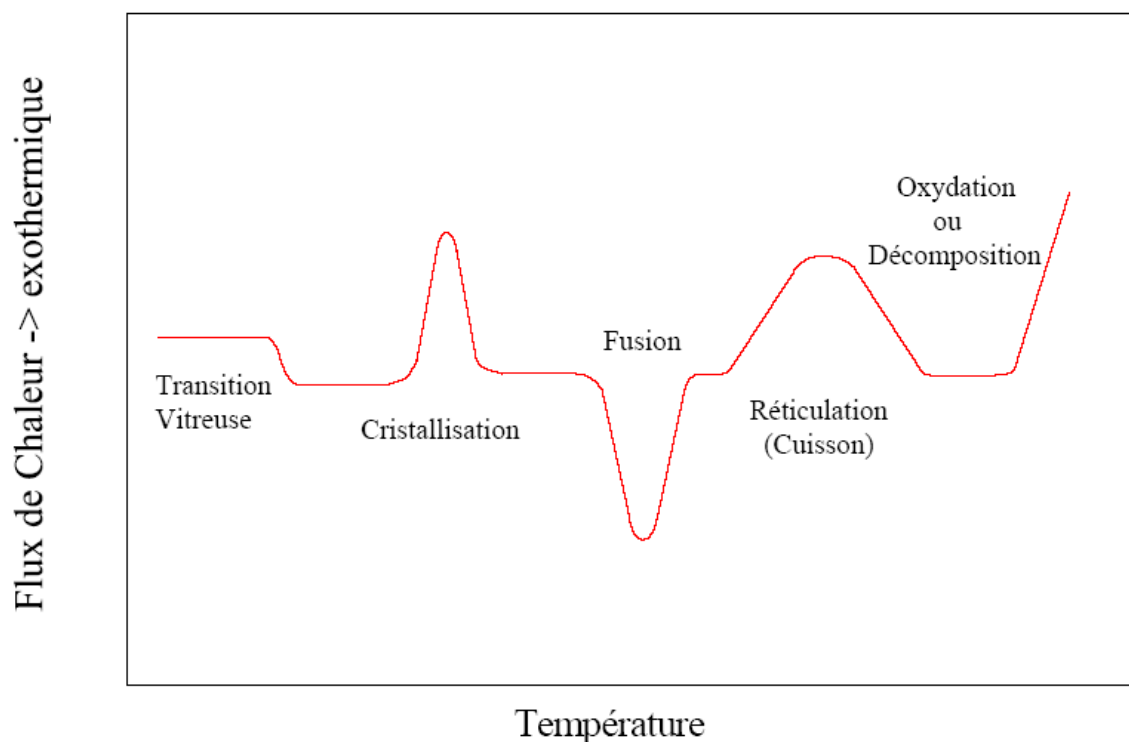


Figure II.6 : Différentes transitions déterminées par la DSC

Dans notre travail nous avons utilisé une DSC à flux de chaleur, de type Thermal Analysis Instruments (DSC Q2000) (Figure II.7), 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 connecté 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.7 : Analyse calorimétrique différentielle Q2000.

II.4.3. Rhéomètre :

Les mesures rhéologiques à l'état fondu des matériaux étudiés sont effectuées, en utilisant un rhéomètre rotatif (Discovery Hybrid DHR2) de TA Instruments, placé sous atmosphère inerte d'azote. Il s'agit d'un rhéomètre à déformation imposée. Cette déformation de cisaillement simple est appliquée par la rotation du plateau inférieur. Le cisaillement varie en fonction du rayon R.

Les mesures sont effectuées sur des outils plan/plan de 25 mm de diamètre (Figure II.8), 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 qui permettent d'évaluer la contrainte de cisaillement σ ainsi que l'angle de déphasage δ entre la déformation appliquée et la contrainte.



Figure II.8 : Rhéomètre Discovery Hybrid DHR2.

Les mesures rhéologiques à l'état fondu des matériaux étudiés sont effectuées, en utilisant un rhéomètre rotatif (Discovery Hybrid DHR2) de TA Instruments, placé sous atmosphère inerte d'azote. Il s'agit d'un rhéomètre à déformation imposée. Cette déformation de cisaillement simple est appliquée par la rotation du plateau inférieur. Le cisaillement varie en fonction du rayon R.

Le comportement de matériau est défini suivant l'angle de déphasage. Quand il n'y a pas de déphasage entre la déformation et la contrainte, le matériau est purement élastique. Alors que le matériau est considéré comme visqueux si le déphasage vaut $\pi/2$. Enfin, pour un déphasage intermédiaire, le matériau a un comportement viscoélastique, qui est le cas de la majorité des matériaux polymères [10].

Les formules complexes sont couramment utilisées pour décrire ce comportement sinusoïdal. Le module dynamique complexe G^* peut être défini comme le rapport entre la contrainte complexe σ^* et la déformation complexe γ^* (Eq II.2). Les parties réelle et imaginaire de G^* correspondent respectivement au module élastique G' appelé aussi module de conservation et au module visqueux G'' ou module de perte (Eq II.3). On peut aussi déduire $\tan \delta$ du rapport de ces deux modules (Eq II.4).

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma_0^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \exp(i\delta) \quad \text{(II.2)}$$

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta), \quad G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad \text{(II.3)}$$

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad \text{(II.4)}$$

La viscosité de cisaillement complexe η^* est exprimée par rapport de la contrainte complexe σ^* et du taux de cisaillement complexe $d\gamma^*/dt$ (Eq II.5). Elle se dissocie aussi en 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.6) [10].

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma_0}{i\omega\gamma_0} \exp(i\delta) \quad (\text{II.5})$$

$$\eta'(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega},$$

$$\eta''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (\text{II.6})$$

Un balayage en déformation est effectué de 0.1 à 100 % pour des pulsations de 0.1, 10 et 100 rad/s à une température de 180 °C. Une fois le domaine viscoélastique linéaire est déterminé, l'échantillon est soumis à un balayage en fréquence allant de 0.1 à 10³ (rad/s), pour une température fixée à 180°C en mode de cisaillement oscillatoire.

Références bibliographiques

- [1] Vieillissement thermique des composites biodégradables polylactide (PLA)/ fibres Alfa BENAMAR Welid université de Tlemcen 2019.
- [2] Etude de la dégradation et vieillissement physico-chimie d'un composite biodégradable poly butylène succinate (PBS) / fibre cellulosique BENDIMERAD Soraya université de Tlemcen 2019.
- [3] Mustapha MALHA, Mise En Œuvre, Caractérisation Et Modélisation De Matériaux Composites : Polymère Thermoplastique Renforce Par Des Fibres De Doum, Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Faculté Des Sciences, Rabat, 2013.
- [4] Khadidja Arabeche, Fatiha Abdelmalek, Laurent Delbreilh, Latifa 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.
- [5] 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.
- [6] Romildo DTF., 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.
- [7] Wissam Ghorzi, Elaboration d'un réseau de polymère acrylique par photo polymérisation UV : caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants, mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, 25 juin 2014.

[8] EL OMARI Hind, Matériaux lignocellulosiques fonctionnels à partir de plantes vivaces marocaines et de pâtes commerciales, thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Techniques (FSTG), Université Cadi Ayyad-Marrakech (UCAM), 11 Juillet 2016.

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

[10] 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



Résumé :

Ce chapitre représente les résultats obtenus des différentes méthodes de caractérisation des composites PLA/Alfa avec des différentes concentrations de fibres 5%, 10% et 15%. Nous commencerons par une analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Ensuite, les propriétés rhéologiques du polymère dans le but de déterminer le comportement viscoélastique du polymère. Nous étudierons aussi les propriétés thermiques avec une DSC.

III.1 Propriétés structurales des composites PLA/Alfa

III.1.1 Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier :

Nous avons caractérisé des échantillons PLA Pur et d'autres avec 5% ,10% et 15% d'Alfa à 50°C et d'autres à 30°C avec un spectromètre Agilent Carry 640, nous avons obtenu les spectres Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) par absorption entre 4000 et 500 cm^{-1} (Figure III.1).

De manière générale, le spectre infrarouge représente une bande d'absorption intense à 1750 cm^{-1} qui correspond au groupe carbonyle C = O.

- On remarque aussi la présence du groupe vinyle $\text{CH}_2 = \text{CH}$ dans la région non saturée qui se situe entre 800 et 1000 cm^{-1} ,
- Entre 1000 et 1200 cm^{-1} on remarque deux bandes intenses qui correspondent aux vibrations d'élongation C – O,
- Une bande d'absorption intense vers 1180 cm^{-1} relative à l'élongation asymétrique C – O – C dans le groupe ester du PLA,
- Des pics entre 1300 et 1400 cm^{-1} qui caractérisent les vibrations de déformation C – C – H ou de cisaillement C – O – H,
- Il est également détecté la présence des liaisons O – H à 2360 cm^{-1} et des liaisons C – H à 2900 cm^{-1} ,
- Des faibles bandes se trouvent entre 3600 et 3800 cm^{-1} qui conviennent au groupement hydroxyles O–H.

On voit que le même spectre se répète pour chaque concentration, nous avons remarqué une modification de l'intensité des pics d'absorption dans le cas de 5% et 15% immergés dans l'eau distillé une semaine et deux semaines comparativement à celles d'un mois et deux mois qui ont une intensité très faible. D'autre part, les composites à 10% Alfa, présentent une diminution considérable de l'intensité d'absorption d'une semaine de vieillissement à un mois. Une légère augmentation est remarquée après deux mois de vieillissement.

Le pic d'absorption aux alentours de 1750 cm^{-1} correspond à la présence de la fonction acide carboxylique. Cette fonction est très importante dans le cas du vieillissement des composites PLA/Alfa à 5% et 15% de fibres. Au cours d'un vieillissement hydrothermique, l'acide carboxylique peut être attribué principalement à l'hydrolyse. Dans le cas du PLA et des composites renforcés de 10% Alfa, l'absorbance associée à l'acide est moins importante. Par rapport à la littérature [2], l'absorbance attribuée aux acides carboxyliques isolés (1750 cm^{-1}) est faible.

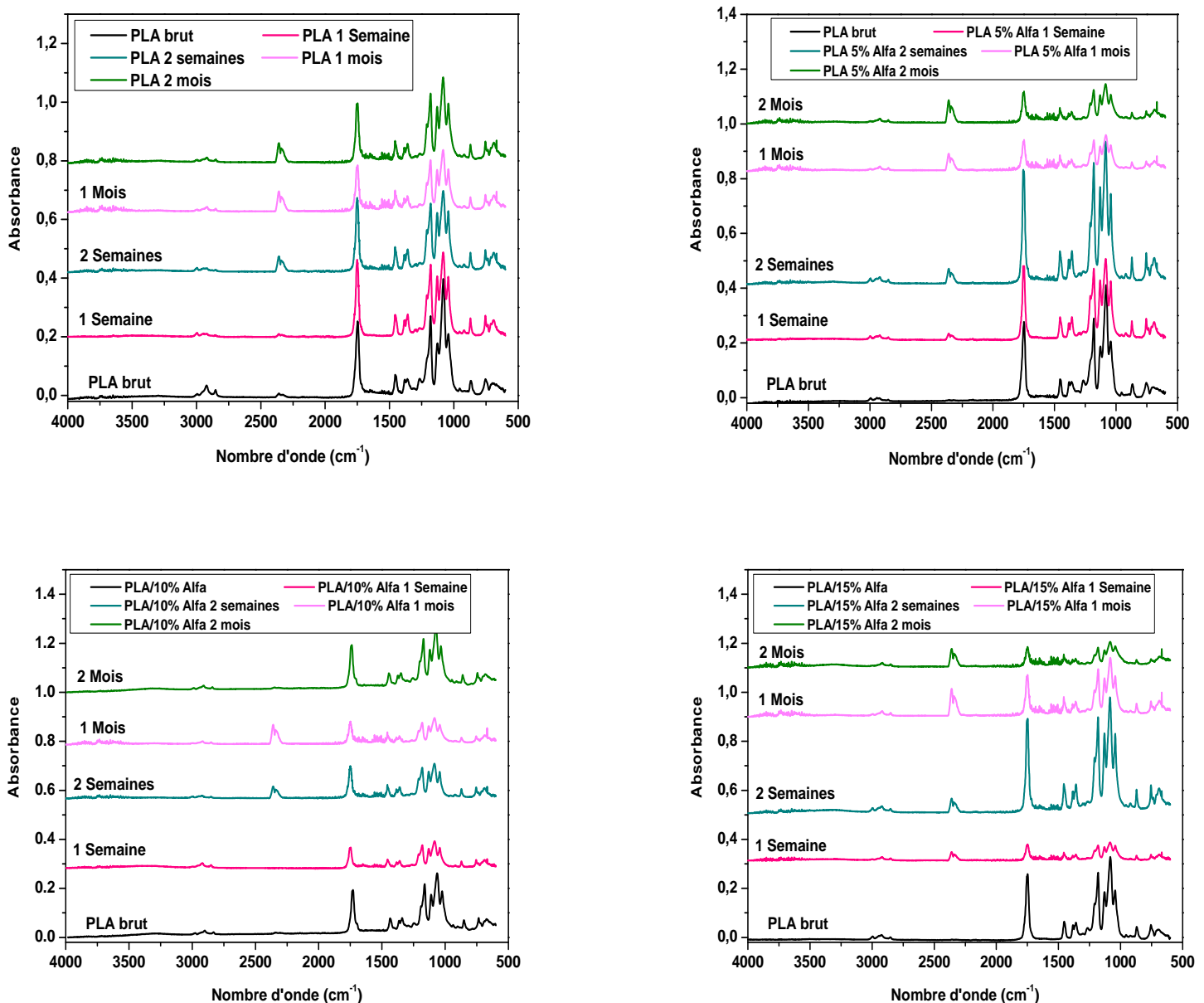


Figure III. 1: Spectre IR à transformée de Fourier des composites PLA/Alfa avec différentes concentrations de fibres 5%, 10% et 15% à 50°C .

III.1.2 Modification de certaines fonctions chimiques

La figure III.2 décrit les évolutions des fonctions carbonyles entre 1660 et 1800 cm^{-1} qui ont été suivies dans le cas du PLA 4043D utilisé dans cette étude, et celles des fonctions entre 2200 et 2500 cm^{-1} . Une diminution de l'intensité d'absorption est remarquée pour une semaine de vieillissement à 30°C pour les différents échantillons caractérisés. Cette diminution est due principalement à la présence des fibres au sein de la matrice PLA d'un côté et de la dégradation des échantillons d'un autre.

Une augmentation du signal d'absorption entre 1720 et 1770 cm^{-1} est observée pour le PLA après une semaine dans les deux températures 30 et 50°C. Dans le cas des composites, on remarque une diminution importante du pic d'absorption à 1740 cm^{-1} comparativement à leur état initial. Le matériau à 15 % de fibres Alfa semble avoir une augmentation de l'absorbance autour de 1740 cm^{-1} après deux mois d'immersion à 50°C. La présence de la fonction acide carboxylique est très importante dans le cas du vieillissement à soixante jours dans l'eau distillé.

Un autre pic d'absorption se manifeste autour de 2360 cm^{-1} après deux semaines, correspond à la présence de la liaison O – H. Ce pic est visible dans le cas du PLA/5% Alfa après une semaine à une température de 30°C. L'acide carboxylique peut être attribué principalement à l'hydrolyse au cours d'un vieillissement hydrothermique qui induit en plus un phénomène de coupures de chaînes par hydrolyse, caractérisée par le pic d'absorbance de l'acide carboxylique.

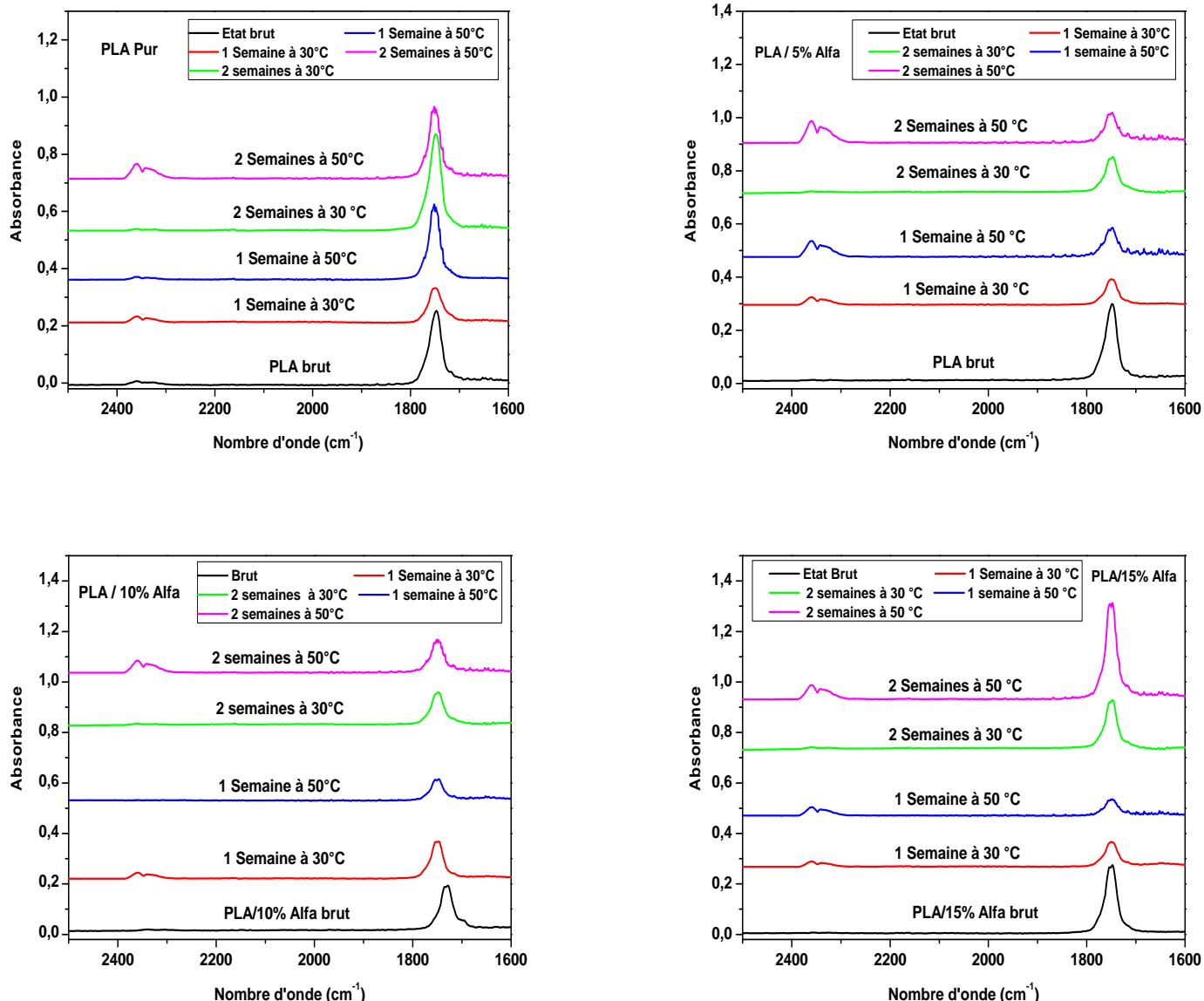


Figure III.2 : Comparaison des spectres IR à transformée de Fourier des composites PLA/Alfa avec différentes concentrations de fibre à 30°C et 50°C.

III.2 Evolution des propriétés thermiques

Afin de suivre l'évolution des températures de transition et d'étudier l'évolution de la morphologie du PLA au cours du temps, des analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été menées. Pour cela ; on a choisi un domaine de température allant de 25°C jusqu'à 180°C avec une montée de 10°C, nous avons réalisé trois cycles comme suit : une montée en température de 20 à 180°C (10°C/min), une descente de 180 à 20°C (10°C/min) et

puis une deuxième montée en température de 20 à 180°C (10°C/min). Une masse d'environ 8.5 mg en moyenne a été prise pour les échantillons PLA, une moyenne de masse d'environ 13.5 mg a été utilisé pour les composites PLA/ 15% Alfa.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les figures ci-dessous (Figure III.3). L'ajout des fibres d'Alfa fait augmenter la température de transition vitreuse d'environ 4 à 5°C pour les composites à 15% Alfa, ceci est accompagné d'une amélioration du taux de cristallinité.

À 30°C, on distingue trois pics relatifs à la transition vitreuse $T_g = 57.65$ °C, la cristallisation $T_c = 111.20$ °C et la fusion $T_f = 153.51$ °C pour le PLA immergé dans l'eau pendant deux semaines. Les mêmes pics sont présents pour le composite PLA/ 15% Alfa qui possède une température de transition vitreuse $T_g = 61.11$ °C, une température de cristallisation $T_c = 125.89$ °C et une température de fusion $T_f = 154.11$ °C.

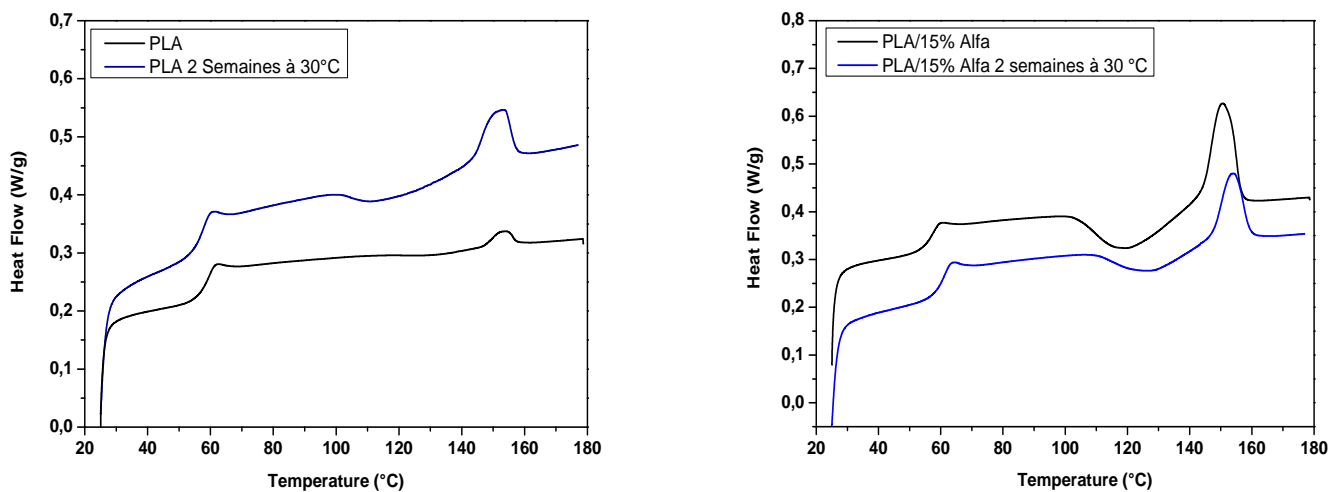


Figure III.3 : Evolution du flux de chaleur en fonction de la température du PLA Pur et du composite PLA /15% Alfa vieilli à 30°C.

À $T=50^{\circ}\text{C}$ (Figure III.4), une baisse des températures de transition est observée avec une augmentation des enthalpies de fusion et de cristallisation froide après deux semaines de vieillissement. Cette augmentation est d'autant plus importante que la température d'immersion est élevée. Un double pic de fusion est apparu au voisinage de 145.80°C . Après un mois à 50°C , un dédoublement des pics de fusion est observé à 149.17°C . Ces conséquences indiquent la dégradation très avancée du PLA vieilli à 50°C après seulement un mois. Ces effets sont bien illustrés dans le cas des composites PLA / 15% Alfa dans les mêmes conditions de vieillissement.

L'apparition d'un double pic de fusion après vieillissement peut correspondre aux phénomènes de fusion, recristallisation et refusion dans un écart de temps très court ou encore à la formation d'une population de cristaux différents avec une variation dans l'épaisseur des lamelles par exemple. Les lamelles entraînent une augmentation de la température de fusion [2].

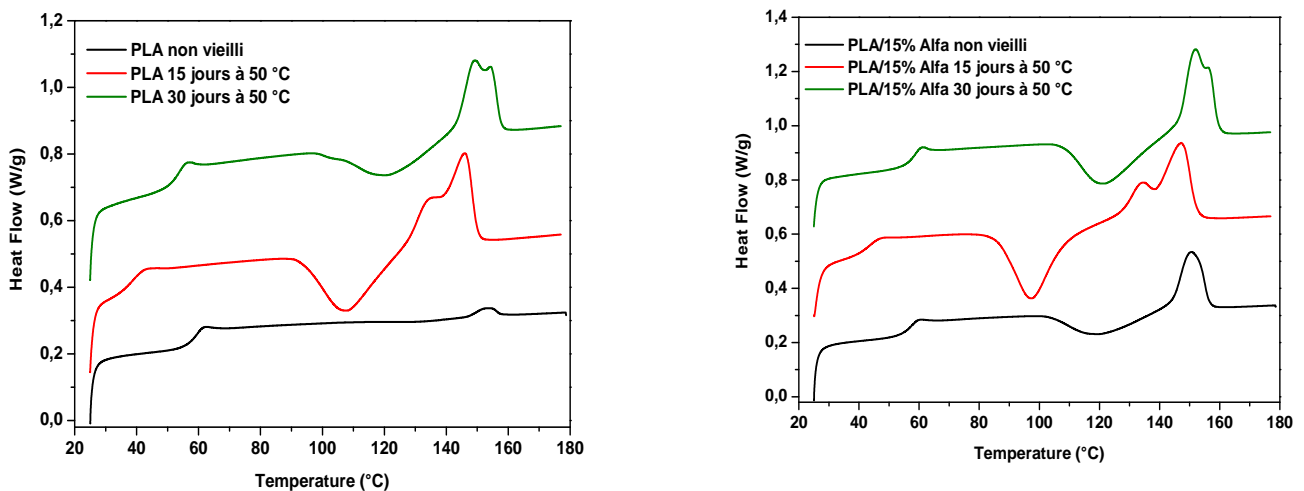


Figure III.4 : Evolution du flux de chaleur en fonction de la température du PLA Pur et du composite PLA / 15% Alfa vieillis à 50°C .

Le taux de cristallinité du PLA 4043D est initialement très faible, environ 1% avant vieillissement à cause d'un refroidissement très rapide à l'issue de l'injection [3]. A 50°C, le taux de cristallinité est relativement constant. La cristallinité augmente pour une faible température d'immersion 30°C après deux semaines. Au même temps d'immersion à 50°C, la température de cristallisation diminue encore plus avec l'ajout des fibres. Cette diminution de ces composites est due principalement à la dégradation rapide des fibres cellulosiques. La température de fusion diminue de quelques degrés Celsius quand on augmente la température d'immersion (50°C). Elle augmente d'environ 4 – 5°C avec le temps.

La température d'immersion est proche de la température de transition vitreuse, ce qui implique une augmentation plus importante de la mobilité des chaînes et donc une réorganisation des chaînes moléculaires. Après 30 jours, la température de transition vitreuse du PLA est devenue inférieure à la température du bain. À cet instant, le PLA n'est plus dans le même état morphologique.

À température ambiante, le PLA est un biopolymère relativement stable avec une cinétique de dégradation hydrolytique très lente, mais dès lors que la température augmente et se rapproche de sa température de transition vitreuse (60°C), sa cinétique de dégradation devient beaucoup plus rapide. Ceci explique en partie les raisons de sa biodégradabilité dans des conditions de compost bien spécifiques.

La dégradation hydrolytique s'attaque en priorité aux zones amorphes plus accessibles aux molécules d'eau. Dans des conditions de vieillissement à une température proche de la transition vitreuse du PLA, les coupures de chaînes engendrées par l'hydrolyse des liaisons esters favorisent la mobilité moléculaire et par conséquent le réarrangement des chaînes dans la phase amorphe. Elles sont à l'origine du phénomène de chimi – cristallisation [4, 5], c'est-à-dire que pendant le chauffage, les chaînes ont le temps de se réorganiser augmentant ainsi les enthalpies de cristallisation froide et par conséquent les enthalpies de fusion.

Les zones cristallines sont très peu perméables et restent relativement épargnées par l'hydrolyse, dans un premier temps. Pour des durées de vieillissement plus longues, les lamelles cristallines peuvent également être affectées par l'hydrolyse,

conduisant à une diminution du taux de cristallinité. Une autre conséquence de la réorganisation interne est l'augmentation de l'opacité des échantillons en fonction du temps de vieillissement (Figure II.4 chapitre II), d'autant plus importante que le temps d'immersion est long ou que la température est élevée.

III.3 Conséquence d'hydrolyse sur la prise de masse

Afin d'illustrer l'effet d'hydrolyse sur la masse du polymère, on a tracé le pourcentage de masse en fonction de la racine carrée du temps (Figure III.5). Une relation quasi linéaire est observée jusqu'à environ 1%. On remarque une augmentation de l'absorption d'eau avec le temps. Cet accroissement traduit un endommagement induit par une dégradation hydrolytique et est attribuée à plusieurs phénomènes consécutifs.

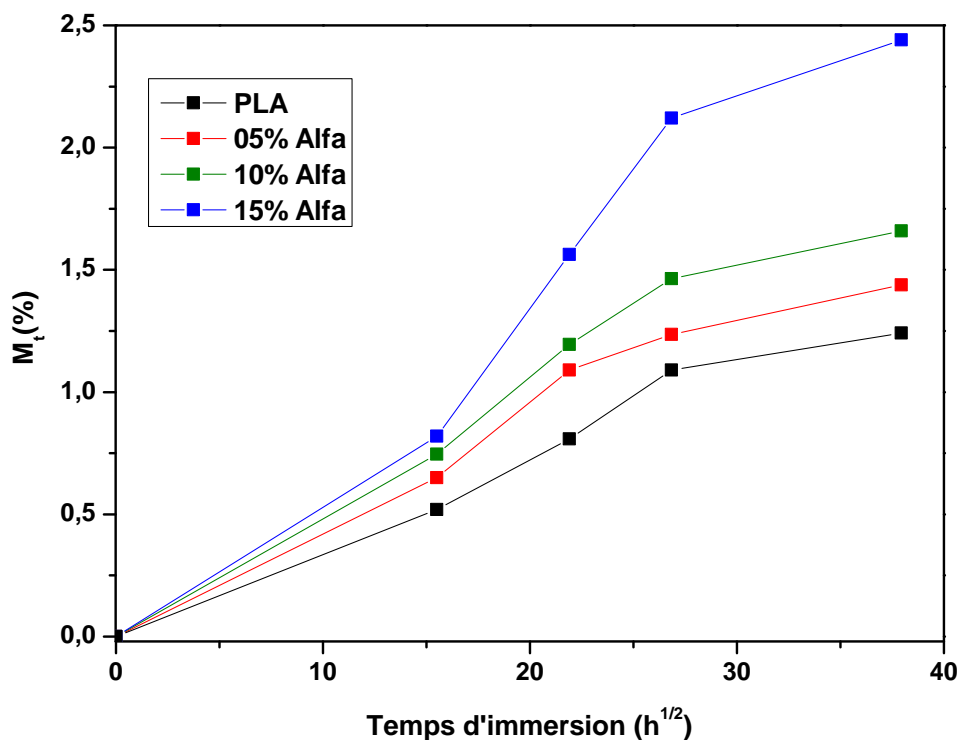


Figure III.5 : Évolution de l'absorption d'eau du PLA en fonction de la racine carrée du temps

Des microcavités se forment, associées au phénomène de craquement osmotique, et leurs croissances peuvent être à l'origine de cette augmentation [6, 7]. Elle peut être liée à la création de chemins de diffusion générés par les fissures [8]. Enfin, le processus d'hydrolyse du PLA produit des groupements carboxyles qui ont une affinité plus forte avec l'eau [9].

III.4 Comportement rhéologique à l'état fondu

Pour caractériser le comportement rhéologique de nos échantillons PLA et ses composites PLA/Alfa nous avons effectué des balayages en fréquence à une déformation de 5%, un Gap entre 500 et 1000 μm et une température de 180 °C. Nous avons obtenu la variation de la viscosité complexe $|\eta^*|$, le module d'élasticité G' et le module de la viscosité G'' en fonction de la fréquence angulaire ω .

La figure ci-dessous (figure III.6) présente la variation du module d'élasticité G' en fonction de la fréquence angulaire ω entre 0.1 à 600 rad/s pour le PLA et les composites PLA / (5%, 10%, 15%) Alfa immergés à une température de 30°C. Le module de conservation du PLA augmente sur toute la gamme de fréquence. Cet effet est aussi présent pour les composites PLA/Alfa qui sont plus rigides que la matrice polymère. Cette amélioration du module est due au fait que les fibres cellulosiques sont dures et restent solides même à une température de 180°C. Ce qui mène à une modification du déplacement des chaînes polymères et de la dynamique moléculaire du réseau polymère [10].

Après une semaine de vieillissement, le module de PLA augmente pour les basses fréquences comparativement à celui de l'échantillon non vieilli. Les composites renforcés par les fibres naturelles Alfa montrent une diminution du module de conservation par rapport aux films initiaux. Les films PLA les composites avec 5% en Alfa présentent le comportement d'un fluide viscoélastique.

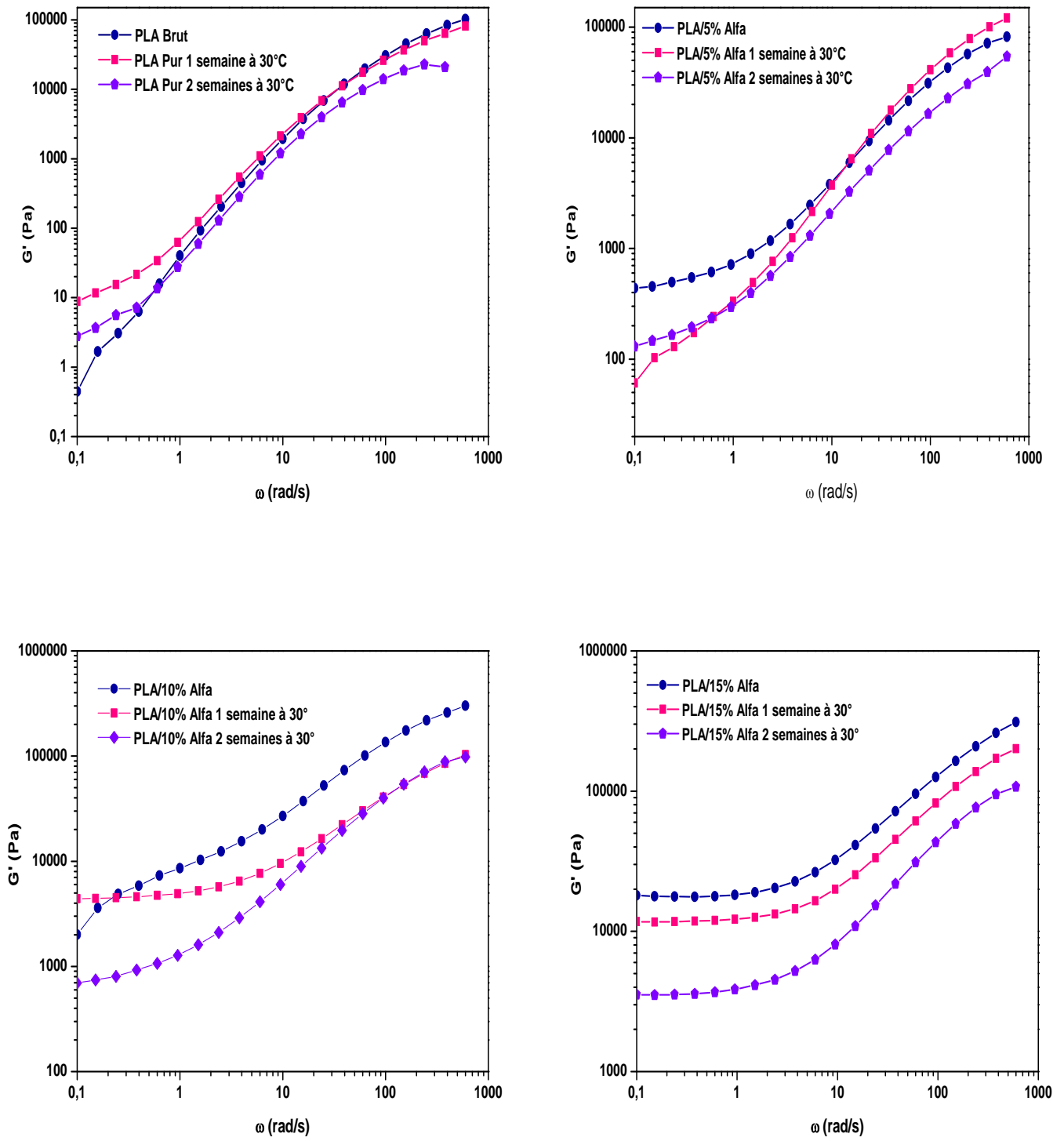


Figure III.6 : Variation du module G' en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA / (5%, 10%, 15%) Alfa vieillis à 30°C.

Un changement de comportement rhéologique est aperçu à partir d'une teneur de 10% en fibres après une semaine d'immersion à 30 °C. On remarque que ces films présentent un plateau newtonien de 0.1 jusqu'à 10 rad/s, au-delà de cette fréquence le comportement des films devient rhéo-fluidifiant avec des valeurs presque identiques en module. Le module des échantillons à 15 % en Alfa diminue en fonction du temps d'immersion sur toute la gamme de fréquence. Cette diminution est très importante après deux semaines de vieillissement, ce qui est dû principalement au phénomène d'hydrolyse conduisant à des scissions de chaînes moléculaires.

Les figures ci-dessous illustrent la variation du module viscoélastique G'' en fonction de la fréquence angulaire ω entre 0.1 à 600 rad/s pour le PLA Pur et ses composites en fibres Alfa.

Le module viscoélastique G'' du PLA Pur et des composites PLA / (5%, 15%) diminue après deux semaines de vieillissement à 30 °C. Pour le PLA / 10% Alfa le module est élevé et forme un plateau dans les basses fréquences après une semaine.

En augmentant la concentration en fibres, l'effet d'hydrolyse s'accroît. Les fibres sont de nature hydrophiles, ce qui facilite la pénétration de molécules d'eau à l'intérieur du matériau. Ces molécules ont tendance à former des liaisons dans le matériau polymère comprenant des atomes d'oxygène électro-négatifs [11]. Ce qui induit une modification de la structure macromoléculaire de polymère conduisant à des scissions de chaînes plus importantes, d'où la dégradation rapide du PLA/Alfa. Ce résultat a été confirmé par l'analyse DSC montrant une diminution des températures de cristallisation et de fusion.

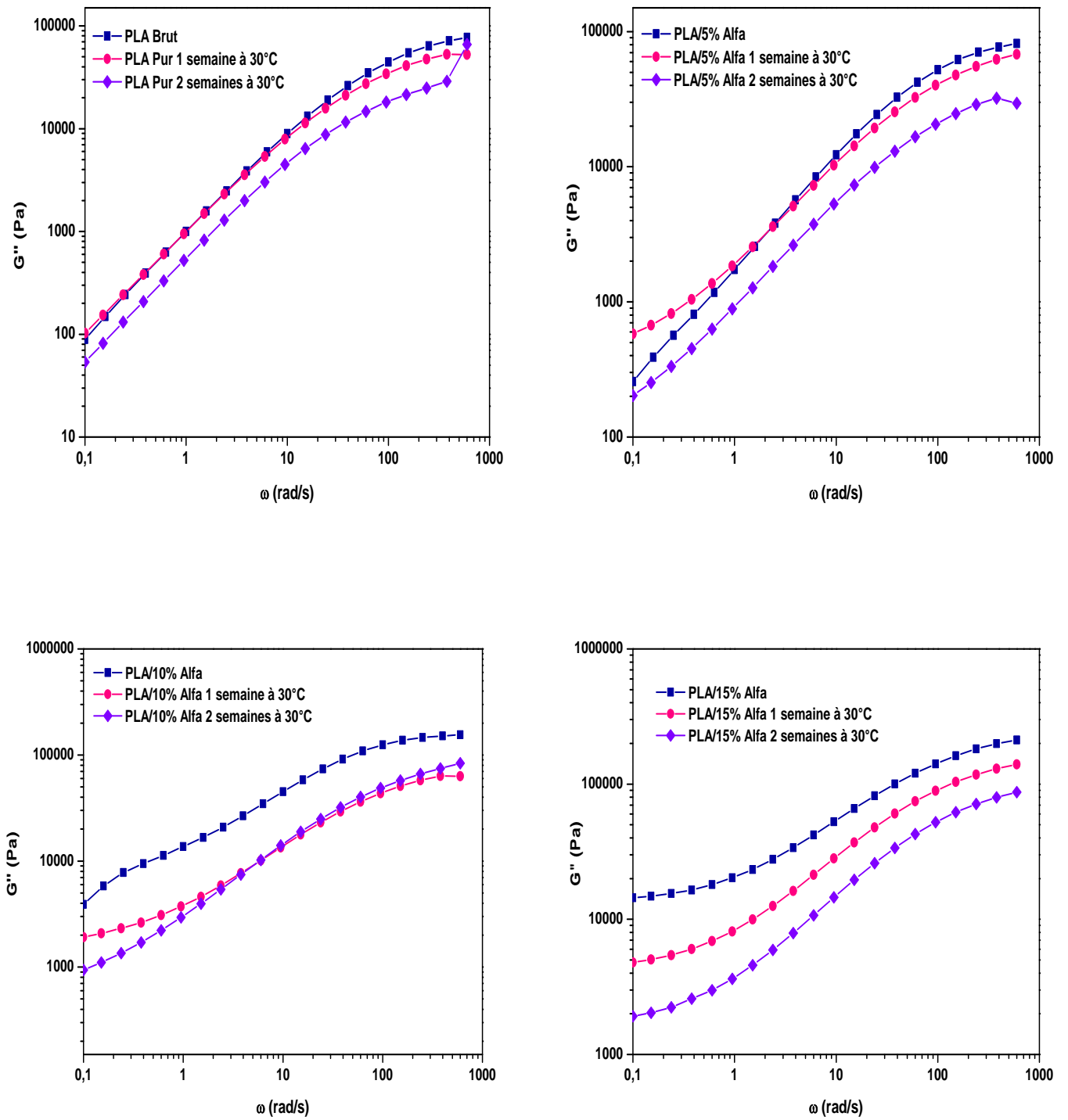


Figure III.7 : Variation du module G'' en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA / (5%, 10%, 15%) Alfa vieillis à 30°C.

La variation de la viscosité $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence angulaire ω entre 0.1 à 600 rad/s est illustrée sur la figure III.8, pour différentes durées d'hydrolyse à une température de 30°C.

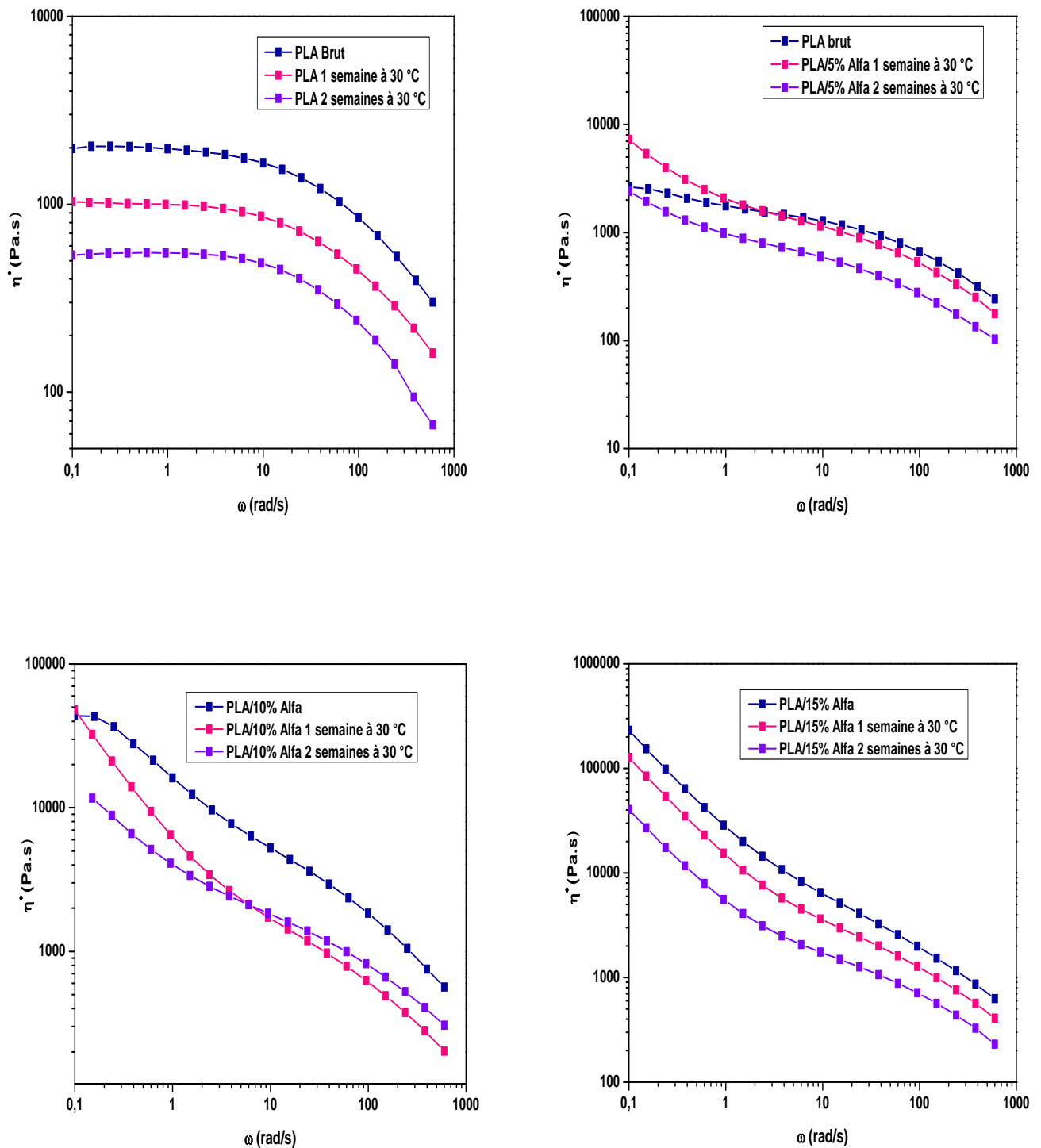


Figure III.8 : Variation de la viscosité en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA / (5%, 10%, 15%) Alfa vieillis à 30°C.

La viscosité complexe du PLA montre une diminution considérable pour une semaine et deux semaines d'hydrolyse par rapport à son état avant vieillissement. Le Polylactide se comporte comme un fluide newtonien qui passe à un pseudo-plastique à partir de 10 rad/s. Ce changement du comportement est dû probablement à l'effet de la réticulation ou la recombinaison des chaînes causée par l'hydrolyse.

Les composites PLA/5% Alfa révèlent une légère augmentation de la viscosité complexe pour les basses fréquences après une semaine de vieillissement. Ensuite une faible diminution de ce paramètre est observée durant les deux semaines d'hydrolyse. L'augmentation de la teneur en fibres Alfa mène à une diminution de la viscosité complexe plus importante. Cette diminution de la viscosité complexe est en bon accord avec les résultats obtenus par le FTIR et la DSC.

III.4.1 Effet de la température sur le comportement rhéologique

La figure III.9 illustre la variation du module de conservation G' en fonction de la fréquence angulaire ω entre 0.1 à 600 rad/s pour les différents échantillons immergés dans l'eau portée à 50°C. Le PLA vierge et les composites à base de fibres Alfa non vieillis se comportent comme des solides visquo-élastiques, montrant une augmentation du module G' en fonction de la fréquence angulaire.

Après une semaine de vieillissement, les modules d'élasticité du PLA pur et des composite PLA/Alfa montrent une diminution considérable en fonction de la durée de vieillissement, mis à part les échantillons à 5% de fibres qui présentent une élévation importante de leur module pendant une semaine d'immersion, indiquant un comportement newtonien jusqu'une fréquence de 20 rad/s. Le même effet est remarquable pour le PLA/10% Alfa dans les basses fréquences uniquement (jusqu'à 1 rad/s).

Une chute brusque du module G' est observée pour les échantillons contenant 10 et 15 % en Alfa après un mois de vieillissement. L'élévation de la température de l'eau pousse des endommagements dans les composites. En effet, l'immersion du composite dans l'eau conduit à un accroissement de la mobilité moléculaire et structurale des fibres.

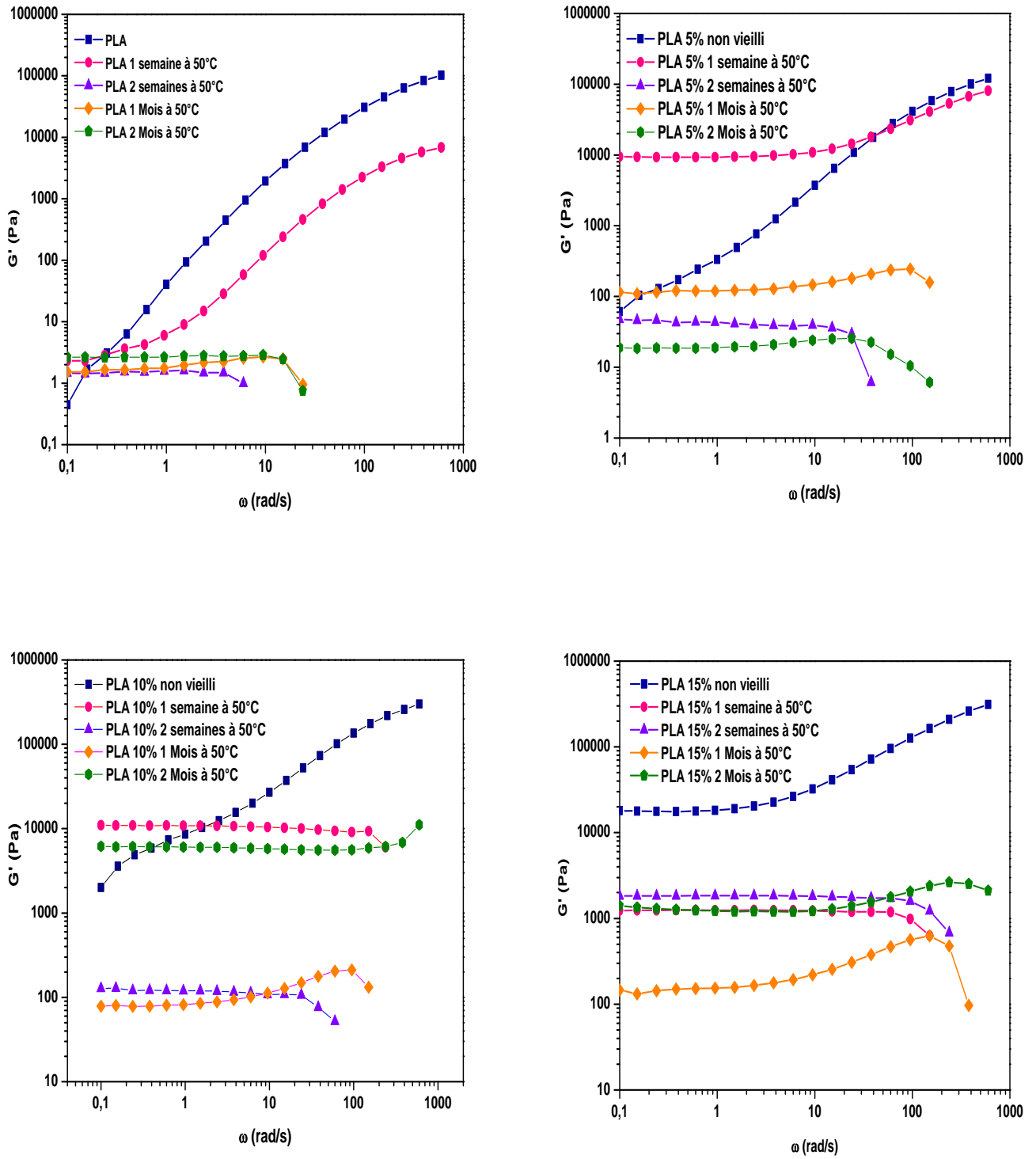


Figure III.9 : Variation du module G' en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA / (5%, 10%, 15%) Alfa vieillis à 50°C.

La perte de rigidité constatée indique que la présence des molécules d'eau a modifié les structures des fibres et des interfaces fibre – matrice. L'augmentation de la température d'immersion dégrade les fibres par destruction des parois cellulaires et par hydrolyse des composants de la matrice amorphe, ce qui diminue considérablement la masse moléculaire des fibres et par conséquent les propriétés du composite [12].

Les modules du PLA mesurés après seulement 14 jours d'immersion à 50°C sont fortement inférieurs à celui du matériau non vieilli. Une légère augmentation de ce dernier est observée après deux mois d'immersion dans l'eau distillée. Un changement considérable du comportement est remarqué comparativement à celui du PLA à son état initial et pendant une semaine de vieillissement. Le prolongement du temps d'immersion jusqu'à deux mois n'affecte pas la rigidité du polylactide qui est remarquablement constante après une semaine de vieillissement.

De manière générale, l'augmentation de la température entraîne une diminution des propriétés mécaniques et peut être mise en relation avec l'absorption d'eau pour chaque température. L'augmentation brutale de l'absorption d'eau pour une température de 50°C entraîne donc une diminution importante de la résistance du PLA. Les scissions de chaîne induisent une réorganisation moléculaire au niveau de la structure du matériau [13], ceci est confirmé par les DSC. Des études similaires du vieillissement de PLA ont montré la formation des microcavités observée par microscope électronique à balayage [14]. Ces observations suggèrent que la dégradation est très faible à 25 et 30°C et confirment l'absence de changements structuraux. Dans notre cas, à 50°C, les échantillons ont complètement blanchis (Figure II.4).

Après deux mois d'hydrolyse, on remarque une augmentation du module d'Young qui peut être liée à l'augmentation de la cristallinité [15] causée par la libération de courtes chaînes se réorganisant localement pour recristalliser. Les coupures de chaînes vont affecter les propriétés mécaniques et thermiques du polymère. Par conséquent, la rigidité du matériau augmente avec la durée de vieillissement. Les auteurs ont attribué ce phénomène à la chimio-cristallisation [15, 16].

Afin de mener à bien cette étude, la variation de la viscosité $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence angulaire ω est mise en évidence. La figure III.10 récapitule l'évolution de la viscosité complexe pour une immersion des échantillons à 50 °C.

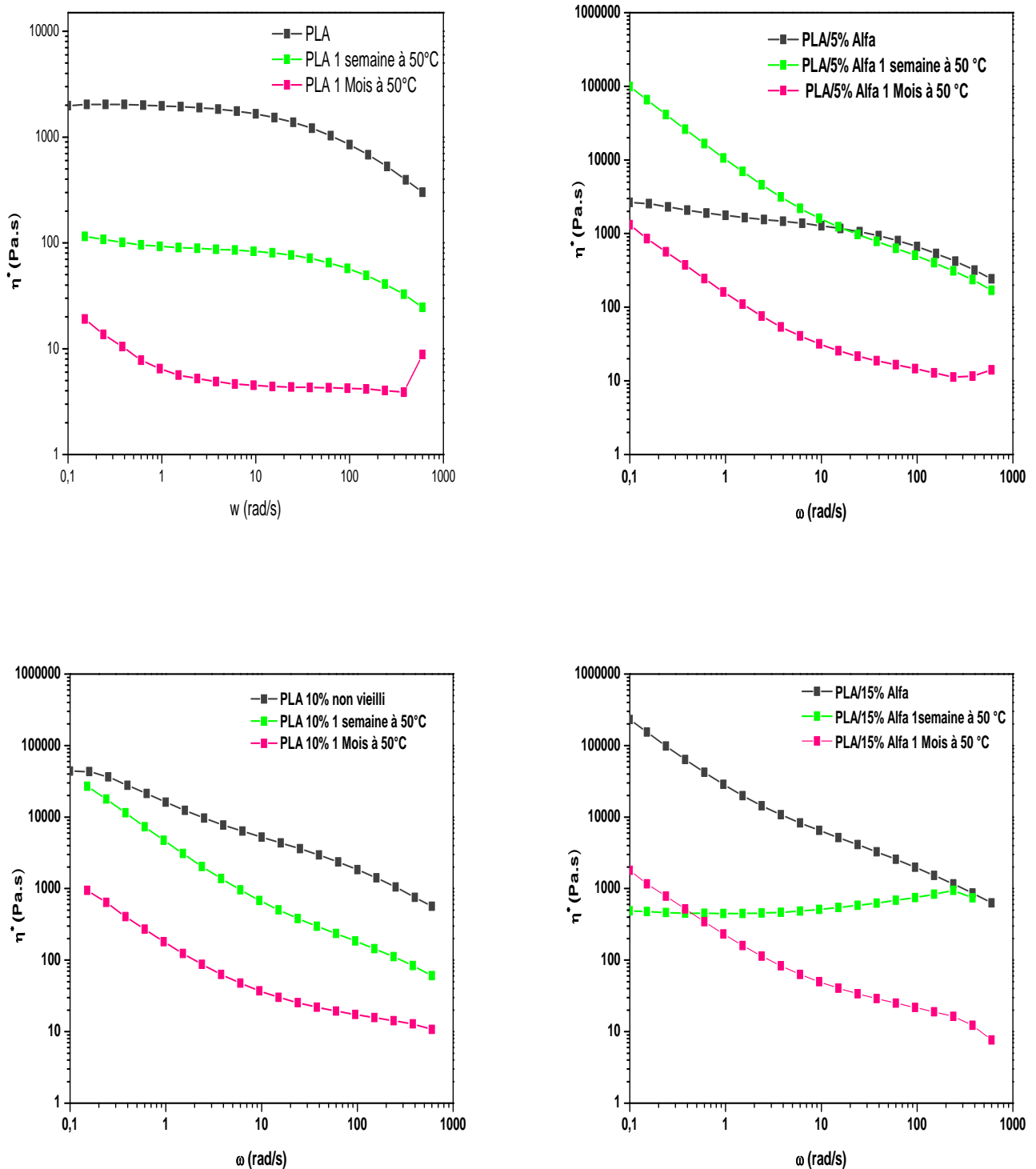


Figure III.10 : Variation de la viscosité en fonction de la fréquence angulaire des composites PLA /(5%, 10%, 15%) Alfa vieillis à 50°C.

Pour les échantillons non vieillis, on remarque que la teneur en fibres conduit à une augmentation importante de la viscosité des composites, avec un renforcement plus affirmé à basse fréquence. Le PLA pur présente un plateau newtonien pour une semaine et un mois de vieillissement. Ce plateau est pratiquement aperçu dans le cas du composite à 5 % de fibres non vieilli. Une diminution considérable de la viscosité complexe est bien remarquée pour le Polylactide et les composites renforcés d'une teneur de 10 et 15% en Alfa après une semaine et quatre semaines de vieillissement.

Un cas particulier est configuré dans les films contenant 5% de renfort. Ces derniers montrent une élévation de la viscosité après une semaine d'immersion dans le domaine des basses fréquences.

De manière générale, la viscosité complexe des composites à base du PLA diminue avec le temps d'hydrolyse. Ceci révèle que le comportement de polymère change durant la dégradation hydrolytique. Cette réduction de viscosité pourrait être liée aux changements morphologiques dans la structure du PLA associés à la fragmentation moléculaire, à la rupture des chaînes et à la variation de sa rigidité.

Références bibliographiques

- [1] Sofiane MAÏZA, Fragilisation mécanique du Polyamide 11 en condition d'hydrolyse : mécanismes et modélisation, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure De Mécanique Et d'aérotechnique (France), 28 Septembre 2017.
- [2] S. Wang, C. Song, G. Chen, T. Guo, J. Liu, B. Zhang, and S. Takeuchi, "Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate -co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite," *Polymer Degradation and Stability*, 87, 1, 69–76, 2005.
- [3] V. Bellenger, M. Ganem, B. Mortaigne, and J. Verdu, Life time prediction in the hydrolytic ageing of polyesters, *Polymer Degradation and Stability*, 49, 1, 91–97, 1995.
- [4] Y.-M. Corre, S. Bruzaud, J.-L. Audic, and Y. Grohens, Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study, *Polymer Testing*, 31, 2, 226–235, 2012.
- [5] K. Fukushima, C. Abbate, D. Tabuani, M. Gennari, and G. Camino, Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 10, 1646–1655, 2009.
- [6] H. G. Carter and K. G. Kibler, Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins, *Journal of Composite Materials*, 12, 2, 118–131, 1978.
- [7] K. Fukushima, D. Tabuani, M. Dottori, I. Armentano, J. M. Kenny, and G. Camino, "Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, 96, 12, 2120–2129, 2011.
- [8] A. Bergeret, L. Ferry, and P. Ienny, *Revue des Composites et des Matériaux Avancés* Vieillessement hygrothermique des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre. Partie I. Les mécanismes de vieillissement des composites polyéthylène téréphtalate (PET)/verre., 18, n°1, 2008.
- [9] L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger, and J. Verdu, Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix, *Polymer*, 41, 7, 2481–2490, 2000.

- [10] 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
- [11] H.Rabii, Etude du vieillissement de composites renforcés par des fibres naturelles : application bâtiment, Thèse de Doctorat , Université Paris-Est, 2016.
- [12] A. Stamboulis, C. A. Baillie, and T. Pejs, Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. Part A, no. 32, pp. 1105–1115, Dec. 2000.
- [13] A. Pegoretti and A. Penati, Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethyleneterephthalate) and its short glass fibre composites, *Polymer Degradation and Stability*, 86, 2, 233–243, 2004.
- [14] Pons, Bergeret A, Ferry L, and BENEZET JC, “Ageing of Biopolymers reinforced by Alterable Glass Fiber,” presented at the International Committee on Composite Materials, International Committee on Composite Materials, Edinbourg, Scotland, 2009.
- [15] 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/fiber modification, fiber content, water uptake and recycling,” *Composites Science and Technology*, 65, 10, 1582–1592, 2005.
- [16] Nam TH, Ogihara S, Tung NH, et al. Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly (butylenesuccinate) biodegradable composites. *Compos Part B Eng* 2011 ; 42 : 1648–1656.



CONCLUSION



Conclusion générale

Dans le cadre de ce mémoire de master, notre travail est porté sur l'étude du vieillissement hydrothermique d'un composite biodégradable constitué d'une matrice polymère biodégradable (Polyactide) PLA renforcée par des fibres d'Alfa. En premier lieu nous avons commencé par une recherche bibliographique sur la matière plastique, les polymères biosourcés et leur cycle de vie, ainsi que le Polyactide, ensuite des notions sur les différents types de vieillissements des biopolymères : le vieillissement naturel et accéléré, le vieillissement chimique et le vieillissement hydrothermique ont été mise en évidence.

Afin d'évaluer l'effet du vieillissement hydrothermique sur les propriétés des biopolymères nous avons élaboré nos composites biodégradables à base du (PLA/Alfa) à trois concentrations différentes. Ces derniers sont recuits à une température de 120 °C afin d'augmenter le taux de cristallinité du PLA. Les échantillons obtenus sont immergés dans l'eau distillée à des températures inférieures à la température de transition vitreuse de PLA, pendant différentes durées allant d'une semaine à deux mois. Pour cela, ces échantillons ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation telles que le FTIR, la DSC et le Rhéomètre.

De façon générale, les résultats d'analyse infrarouges obtenus lors d'une hydrolyse à 30 et 50°C ont montré la présence d'une fonction acide carboxylique autour de 1750 cm^{-1} pour toutes les concentrations en Alfa. Cette bande diminue sous l'effet de la température et avec la teneur en fibres, ce qui est bien aperçu dans le cas de 10 et 15% Alfa. Les différents composites ont subi des changements morphologiques et au niveau de leurs structures suite à l'effet de l'hydrolyse, 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 scissions de chaînes rendant ces matériaux susceptibles à la dégradation ou des recombinaisons améliorant leurs propriétés mécaniques et physiques.

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) nous a permis de suivre les propriétés thermiques telles que : la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f) pendant les différentes durées de vieillissement. La présence des fibres d'Alfa au sein de la matrice a amélioré légèrement la température de transition vitreuse des composites à 15% Alfa.

Le vieillissement à une température proche de la température de transition vitreuse induit une baisse de celle-ci. Ce qui indique une dégradation accélérée du PLA après seulement deux semaines d'hydrolyse. La dégradation hydrolytique s'adresse aux zones amorphes qui sont plus accessibles aux molécules d'eau. Les coupures de chaînes engendrées par l'hydrolyse des liaisons esters favorisent la mobilité moléculaire et par conséquent le réarrangement des chaînes dans la phase amorphe. Après uniquement quinze jours d'immersion à 50 °C, un double pic de fusion est apparu pour les échantillons de PLA pur et les composites à 15% en fibres. Le phénomène de fusion, recristallisation, refusion est la cause de l'augmentation des enthalpies de fusion et de cristallisation.

Le taux de cristallinité augmente pour une faible température d'immersion 30°C après deux semaines. Contrairement à 50°C, où les films montrent une diminution de la température de cristallisation avec l'ajout des fibres. Cet effet est dû à la dégradation rapide des fibres cellulosiques.

La caractérisation rhéologique à l'état fondu a montré une diminution importante du module de conservation des composites PLA/15%Alfa après deux semaines d'hydrolyse avec un changement de comportement pour une température de 50°C. Par conséquent, l'augmentation de la température d'immersion dégrade les fibres par hydrolyse des composants de la matrice amorphe.

L'effet de la température est très remarquable sur les composites ayant un taux de fibre d'Alfa de 15%, cela se traduit par une chute brusque de leur viscosité complexe. Nous constatons alors que la viscosité diminue considérablement lors du vieillissement hydrothermique. Toutefois, elle présente une légère augmentation pour les échantillons PLA/5% Alfa.

L'augmentation de la température d'immersion entraîne une modification des propriétés mécaniques et structurales du PLA et les composites renforcés des fibres cellulosiques Alfa. Ce changement de propriétés peut être mis en relation avec l'absorption d'eau pour chaque température d'immersion.

En résumé, nous avons montré que la dégradation du PLA dans l'eau distillée est un mécanisme complexe associant la plastification, l'hydrolyse et des changements de morphologie. Quand la température se rapproche de sa température de transition vitreuse (60°C), la cinétique de dégradation du PLA devient beaucoup plus rapide.

Résumé

Ce travail de mémoire a pour objectif la caractérisation des composites à base de polylactide acide (PLA) renforcé par des fibres végétales d'Alfa. L'effet du vieillissement hydrothermique sur les propriétés mécaniques et thermiques des ces composites est pris en considération. Afin d'étudier ce phénomène du vieillissement, des composites biodégradables PLA/Alfa ont été immergés dans l'eau distillée à différentes températures. L'analyse rhéologique montre un changement du comportement des composites vieillis, ce qui est confirmé par la DSC et le FTIR.

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

Abstract

This dissertation aims to characterize composites based on acid polylactide (PLA) reinforced with Alfa plant fiber. The effect of hydrothermal aging on the mechanical and thermal properties of these composites is considered. In order to study this aging phenomenon, biodegradable PLA/Alfa composites were immersed in distilled water at different temperatures. Rheological analysis shows a change in the behavior of aged composites, which is confirmed by DSC and FTIR.

Key words: PLA, Alfa fibers, biocomposites, hydrothermal aging...

ملخص

تهدف هذه الرسالة إلى توصيف المركبات القائمة على عديد حمض اللاكتيد (PLA) المعزز بألياف نبات ألفا. يؤخذ في الاعتبار تأثير الشيخوخة الحرارية المائية على الخواص الميكانيكية والحرارية لهذه المركبات. من أجل دراسة ظاهرة الشيخوخة، تم غمر المركبات القابلة للتحلل الحيوي PLA / Alfa في الماء المقطر عند درجات حرارة مختلفة. يُظهر التحليل الريولوجي تغييرًا في سلوك المركبات القديمة، وهو ما أكدته DSC و FTIR.

الكلمات المفتاحية: PLA ، ألياف Alfa ، المركبات الحيوية ، التحلل المائي ، الشيخوخة الحرارية المائية