



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : Matériaux et composites

Par :

M^{lle} Wafaa MAHI

Sur le thème

Etude microstructurale et modification des propriétés d'un polyester biodégradable

Soutenue publiquement le 14 Mars 2026 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|--------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| Mr Mohammed HAMOUNI | Professeur | Université de Tlemcen | Président |
| Mme Khadidja ARABECHE | Professeur | Université de Tlemcen | Directrice de thèse |
| Mr Boumediene LASRI | Professeur | Université de Saida | Examineur |
| Mr Boumediene DALI YUCEF | Professeur | Université de Tlemcen | Examineur |
| Mr Abdelkader BERRAYAH | Professeur | Université de Tlemcen | Invité |
| Mr Salah HAMRI | Directeur de recherche | CRAPC | Examineur |

*Laboratoire de recherche sur les macromolécules
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Avant tout, louange à ALLAH, le Tout-Puissant, qui m'a donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Je souhaite exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué à son accomplissement ainsi qu'à toutes celles qui m'ont soutenu durant mon parcours doctoral.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à ma directrice de thèse Madame Khadidja ARABECHE, d'avoir cru en mes capacités pour son soutien, pour le temps et la patience qu'elle m'a accordé tout au long de mes années passées au sein du laboratoire, pour sa disponibilité, sa patience et son implication tout au long de la réalisation de cette thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur Mohammed HAMOUNI, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et de ma sincère gratitude.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Boumediene DALI YOUCEF, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse. Je lui adresse mes plus sincères remerciements et toute ma considération.

Je remercie chaleureusement Monsieur Boumediene LASRI, Professeur à l'Université de Saïda, d'avoir consacré de son temps à l'examen de ce manuscrit.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Salah HAMRI, Directeur de Recherche, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'en être examinateur.

Je tiens enfin à exprimer ma gratitude à Monsieur Abdelkader BERRAYAH, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté d'honorer ce jury de thèse en qualité de membre invité.

Je remercie l'ensemble du personnel du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules pour leur soutien. Je remercie en particulier l'ingénieur du laboratoire, Monsieur Sid Ahmed BENABDELLAH, pour son aide technique.

Un grand merci à mes collègues doctorants(e) et amis(e) pour leur soutien et pour les agréables moments passés ensemble. Je leur souhaite plein de réussite.

Table de matière

| | |
|---|----|
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I: Étude bibliographique | 1 |
| I.1 Polymère biodégradable | 4 |
| I.1.1 Le polybutylène succinate | 4 |
| I.1.1.1 Synthèse du polybutylène succinate..... | 5 |
| I.1.1.2 Propriétés du polybutylène succinate..... | 7 |
| I.1.2 Polybutylène succinate étendu avec le 1,6-diisocyanatohexane (PBSu) | 7 |
| I.1.3 Application des polymères biodégradables | 8 |
| I.2 Composites à matrice polymère/Fibre naturelle | 8 |
| I.2.1 Charge de type Fibre d'Alfa | 9 |
| I.2.2 Structure et composition..... | 9 |
| I.2.3 Extraction des fibres d'Alfa..... | 11 |
| I.3 Nanocomposites à matrice polymère biodégradable | 12 |
| I.3.1 Nanocharge de type montmorillonite | 12 |
| I.3.1.1 Structures de la montmorillonite | 12 |
| I.3.2 Nanocharge de type silice | 14 |
| I.3.2.1 Mode de préparation de silices..... | 15 |
| Chapitre II : Matériaux et méthodes | 18 |
| II.1 Introduction..... | 19 |
| II.2 Présentation des matériaux | 19 |
| II.2.1 Le polybutylène succinate (PBS)..... | 19 |
| II.2.2 Poly (butylène succinate) étendu avec 1,6- diisocyanatohexane (PBS-DCH) :..... | 20 |
| II.2.3 Les fibres cellulosiques d'Alfa..... | 20 |
| II.2.4 La Montmorillonite (MMT) :..... | 21 |
| II.2.5 Les nanoparticules de Silice (SiO ₂) :..... | 21 |
| II.3 Méthodes expérimentales | 22 |
| II.3.1 Elaboration des films..... | 22 |
| II.4 Les techniques d'analyses : | 23 |
| II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... | 23 |
| II.4.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) | 25 |
| II.4.3 Analyse thermogravimétrique (ATG) | 28 |
| II.4.4 Analyse rhéologique | 29 |

| | | |
|----------------|--|----|
| II.4.5 | Diffractions des Rayons X(DRX) | 32 |
| II.4.6 | Microscopie Électronique à Balayage (MEB) | 33 |
| II.4.7 | Microscope Optique à Lumière Polarisée (MOP) | 34 |
| II.5 | Etudes préliminaires : | 35 |
| II.5.1 | Caractérisation par analyse calorimétrique différentielle (DSC) : | 35 |
| II.5.2 | Analyse spectroscopique par infrarouge a transformé de Fourier en réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) : | 36 |
| II.5.3 | Mesures rhéologiques | 38 |
| Chapitre III : | Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS | 40 |
| III.1 | Analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) : | 41 |
| III.2 | Stabilité thermique | 42 |
| III.3 | Propriétés physiques : | 43 |
| III.3.1 | Comportement thermique | 43 |
| III.3.2 | Etude des cinétiques de cristallisation | 45 |
| III.3.2.1 | Comportement thermique (Analyse DSC) : | 45 |
| III.3.2.2 | Effet de la température sur la cristallisation | 49 |
| III.3.2.3 | Analyse microscopique : | 52 |
| III.4 | Propriétés rhéologiques : | 56 |
| Chapitre IV : | Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS | 60 |
| IV.1 | Structure et morphologie des composites et nanocomposites à matrice PBSu : | 61 |
| IV.1.1 | Analyse des nanocomposites par le FTIR | 61 |
| IV.1.1.1 | Cas du PBSu/SiO ₂ nanocomposites | 61 |
| IV.1.1.2 | Cas du PBSu/MMT | 62 |
| IV.1.1.3 | Cas du PBSu/Fibre d'Alfa | 63 |
| IV.1.2 | Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) du PBSu et ses composites | 65 |
| IV.1.2.1 | Cas du PBSu/SiO ₂ | 65 |
| IV.1.2.2 | Cas du PBSu/MMT | 65 |
| IV.1.2.3 | Cas du PBSu/Fibre d'alfa | 66 |
| IV.1.3 | Analyse par diffraction des rayons X | 67 |
| IV.2 | Propriétés thermiques | 68 |
| IV.2.1 | Analyse thermogravimétrique (ATG) | 68 |
| IV.2.1.1 | Cas du PBSu/MMT | 68 |
| IV.2.1.2 | Cas du PBSu/SiO ₂ | 69 |
| IV.2.1.3 | Cas du PBSu/Fibre d'Alfa | 69 |
| IV.2.2 | Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) | 70 |

| | |
|--|----|
| IV.2.2.1 Cas du PBSu/MMT..... | 70 |
| IV.2.2.2 Cas du PBSu/SiO ₂ | 73 |
| IV.2.2.3 Cas du PBSu/Fibre d'Alfa..... | 75 |
| IV.3 Caractérisation rhéologique..... | 78 |
| IV.3.1 Effet de la Nature et de la Teneur en Charges sur le Comportement viscoélastique des composites à Matrice PBSu :..... | 78 |
| IV.3.1.1 Comportement rhéologique des nanocomposites PBSu/MMT..... | 78 |
| IV.3.1.2 Comportement rhéologique des nanocomposites PBSu/SiO ₂ | 80 |
| IV.3.1.3 Comportement rhéologique des composites de PBSu/Alfa :..... | 82 |
| IV.3.2 Influence du Type de Charge sur le Comportement Rhéofluidifiant des Composites à Matrice PBSu :..... | 84 |
| IV.3.3 Analyse Structurale des Composites PBSu par la Courbe $\log G' - \log G''$ (<i>courbes Col-col</i>) | 87 |
| IV.3.4 L'effet de la charge sur le temps de relaxation (λ) du PBSu :..... | 90 |
| IV.3.5 Évolution de l'Angle de Phase δ dans les Composites PBSu : Analyse par les Courbes de van Gorp–Palmen :..... | 91 |
| Conclusion générale..... | 93 |
| Références bibliographiques..... | 96 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Structure chimique du Poly (1,4-butylène succinate) étendu avec 1,6 diisocyanatohexane..... | 4 |
| Figure I.2 : Molécule de la cellulose..... | 6 |
| Figure I.3 : Structure d'hémicellulose..... | 8 |
| Figure I.4 : Structure de la lignine..... | 10 |
| Figure I.5 : Représentation de la molécule de pectine..... | 11 |
| Figure I.6 : Structure multi-échelle de la Montmorillonite..... | 12 |
| Figure II.1 : Fibres cellulosiques d'Alfa après broyage..... | 28 |
| Figure II.2 : La Montmorillonite..... | 30 |
| Figure II.3 : Poudre de Silice..... | 31 |
| Figure II.4 : Les composites et nanocomposites élaborés PBSu chargés à différentes fractions massiques..... | 32 |
| Figure II.5 : Le diagramme optique d'un interféromètre de Michelson..... | 33 |
| Figure II.6 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)..... | 35 |
| Figure II.7 : Courbe de DSC typique d'un polymère cristallisable avec $\Delta C_p(T_g)$ le saut de chaleur spécifique à la température de transition vitreuse T_g , q la vitesse de chauffe, ΔH_c l'enthalpie de l'enthalpie de fusion.cristallisation et ΔH_f | 36 |
| Figure II.8 : Coupe transversale de la cellule de la DSC Q2000..... | 37 |
| Figure II.9 : Schéma de la géométrie plan-plan..... | 40 |
| Figure II.10 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg..... | 43 |
| Figure II.11 : Thermogrammes DSC pour PBSu pur au cours de a) la seconde montée en température et b) la descente (le sens endothermique vers le haut)..... | 45 |
| Figure II.12 : Spectre infrarouge du PBSu..... | 46 |
| Figure II.13 : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction de la déformation pour le PBSu à 160°C..... | 50 |
| Figure II.14 : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps pour le PBSu à 160°C..... | 51 |
| Figure II.15 : Evolution de module de stockage G' , module de perte G'' et de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence angulaire (ω) pour le PBSu à 160°C..... | 53 |
| Figure III.1 : Superposition des spectres infrarouge du PBS et PBSu..... | 54 |
| Figure III.2 : Thermogrammes de la variation de la masse en fonction de la température obtenue par analyse thermogravimétrie (ATG) pour a) PBS et (b) PBSu..... | 55 |

| | |
|---|----|
| Figure III.3 : Thermogrammes DSC pour le PBS pur au cours de a) la seconde montée en température et b) la descente..... | 56 |
| Figure III.4 : Thermogrammes DSC pour PBSu pur au cours de a) la seconde montée en température et b) la descente (le sens endothermique vers le haut)..... | 57 |
| Figure III.5 : Thermogrammes DSC pour le PBS cristallisé à 70°C depuis l'état fondu à différents temps de recuit..... | 58 |
| Figure III.6 : Thermogrammes DSC pour le PBSu cristallisé à 70°C depuis l'état fondu à différents temps de recuit..... | 59 |
| Figure III.7 : Agrandissement des zones correspondant aux pics exothermiques et de fusion du PBS et PBSu..... | 61 |
| Figure III.8 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de cristallisation pour a) le PBS et b) le PBSu..... | 62 |
| Figure III.9 : Images obtenues avec un microscope optique à lumière polarisée pour le PBS cristallisé à a) 70°C et b) 90°C..... | 64 |
| Figure III.10 : Images obtenues avec un microscope optique à lumière polarisée pour le PBSu cristallisé à a) 70°C et b) 90°C..... | 67 |
| Figure III.11 : Les pics de fusion obtenus pour le PBSu cristallisé depuis l'état fondu à différentes températures : 80 °C, 85 °C et 95 °C..... | 68 |
| Figure III.12 : Les photographies des sphérolites du PBS cristallisé depuis l'état fondu prises pour différents temps de cristallisation..... | 69 |
| Figure III.13 : Les photographies des sphérolites du PBSu cristallisé depuis l'état fondu prises pour différents temps de cristallisation..... | 69 |
| Figure III.14 : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction de la déformation pour a) PBS et b) PBSu à 160°C..... | 71 |
| Figure III.15 : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps pour a) PBS et b) PBSu à 160°C..... | 72 |
| Figure III.16 : Evolution de module de stockage G' , module de perte G'' et de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire (ω) pour (a) PBS (b) PBSu à 160°C..... | 73 |
| Figure III.17 : Superposition (a) de la viscosité complexe, (b) du module de stockage G' et (c) du module de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire ω pour le PBS et le PBSu. | |
| Figure VI.1 : Spectres ATR-FTIR de la silice (SiO_2), du PBSu et des nanocomposites PBSu/ SiO_2 | 73 |
| Figure VI.2 : Spectres ATR-FTIR de la MMT, du PBSu et des nanocomposites PBSu/MMT..... | 74 |
| Figure VI.3 : Spectres ATR-FTIR des fibres d'Alfa, du PBSu et des composites PBSu/Alfa..... | 75 |
| Figure VI.4 : Images MEB des nanocomposites : a) PBSu/ SiO_2 2% et b) PBSu/ SiO_2 20%..... | 76 |
| Figure VI.5 : Images MEB des nanocomposites : a) PBSu/MMT 2% et b) PBSu/MMT 20%..... | 77 |

| | |
|---|-----|
| Figure VI.6 : Images MEB des nanocomposites : a)PBSu/Fibre d'alfa2%et b) Fibre d'alfa 20%..... | 78 |
| Figure VI.7 : Spectres DRX du PBSu, la MMT et des nanocompositesPBSu/MMT..... | 78 |
| Figure VI.8 : Les courbes de perte de masse et des dérivées correspondantes (DTG) du PBSu et d'une série de nanocomposites PBSu/MMT : a) courbes de masse et b) courbes dérivées..... | 80 |
| Figure VI.9 : Les courbes de perte de masse et des dérivées correspondantes du PBSu et du nanocomposite PBSu/SiO2 20%. : a) courbes de perte de masse b) courbes dérivées..... | 81 |
| Figure VI.10 : Les courbes de perte de masse et des dérivées correspondantes du PBSu,les fibres d'Alfa et du nanocompositePBSu/SiO2 20%. : a) courbes de perte de masse b) courbes dérivées..... | 81 |
| Figure VI.11.b : Thermogrammes obtenus lors du refroidissement du PBSu et ses nanocomposites PBSu/MMT..... | 82 |
| Figure VI.12.a : Thermogrammes obtenus au cours de la seconde montée en température du PBSu et ses nanocomposites PBSu/SiO2..... | 83 |
| Figure VI.13.a : Thermogrammes obtenus au cours de la seconde montée en température du PBSu et ses composites PBSu/Alfa..... | 87 |
| Figure VI.13.b : Thermogrammes obtenus lors du refroidissement du PBSu et ses composites PBSu/Alfa..... | 88 |
| Figure VI.14 : Propriétés rhéologiques à l'état fondu en fonction de la teneur en argile et de la fréquence à 160 °C : a) viscosité complexe η^* , b) module de stockage G' et c)module de perte G'' | 91 |
| Figure VI.15 : Propriétés rhéologiques à l'état fondu en fonction de la teneur en nanoparticules de silice et de la fréquence à 160 °C : (a) viscosité complexe η^* , (b) module de stockage G' et (c) module de perte G'' | 93 |
| Figure VI.16 : Propriétés rhéologiques à l'état fondu en fonction de la teneur en fibre d'Alfa et de la fréquence à 160 °C : (a) viscosité complexe η^* , (b) module de stockage G' et (c) module de perte G'' | 95 |
| Figure VI.17 : Courbes Cole–Cole pour le PBSu et ses composites..... | 99 |
| Figure VI.18 : Courbes Cole–Cole $\eta''-\eta'(\omega)$ du PBSu (a), PBSu/MMT (b), PBSu/SiO2 et (c) PBSu/Fibre d'Alfa..... | 100 |
| Figure VI.19 : Représentations de van Gulp–Palmen du PBSu et de ses composites a) PBSu/SiO2 b) PBSu/MMT et c) PBSu/Alfa..... | 104 |

Introduction générale

Les plastiques synthétiques représentent une grande partie des déchets persistants dans l'environnement naturel, et sont considérés comme des polluants émergents en raison de leur caractère non biodégradable, ce qui engendre un impact environnemental significatif.

Dans ce contexte, les chercheurs et les entreprises s'intéressent de plus en plus aux polymères biodégradables en raison de leur résilience environnementale, de leur respect de l'environnement et de leur adéquation à un large éventail d'applications. Contrairement aux polymères conventionnels, ces matériaux peuvent être dégradés par des micro-organismes, retournant ainsi au sol et contribuant à sa fertilisation.

Le poly (butylène succinate) (PBS) est l'un de ces polymères biodégradables prometteurs. Il présente de bonnes propriétés de traitement, ainsi qu'une excellente résistance chimique et thermique. Cependant, ses applications restent limitées en raison de performances insuffisantes, en raison notamment de ses faibles propriétés mécaniques, sa faible barrière aux gaz et de sa stabilité thermique limitée.

Pour remédier à ces lacunes, plusieurs stratégies d'amélioration peuvent être envisagées. Parmi elles, l'extension de chaîne représente une méthode efficace permettant d'optimiser l'ensemble des propriétés du PBS.

Une autre approche largement adoptée consiste à incorporer des charges (micro- ou nanoparticulaires) dans la matrice polymère, ce qui peut également contribuer à renforcer les performances globales du PBS. L'incorporation de nanocharges permet notamment d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques, optiques ou encore barrière du matériau. Parmi les plus étudiées figurent les nanoparticules de silice (SiO_2) et les argiles comme la montmorillonite (MMT), reconnues pour leur capacité à renforcer les matrices polymères.

Les nanocomposites à matrice polymère contenant des charges à l'échelle nanométrique représentent une avancée importante dans le domaine des nanotechnologies, Ils permettent d'obtenir des propriétés thermiques, mécaniques, ignifuges et barrières nettement supérieures à celles du polymère pur.

Parmi les nanocharges utilisées, les nanoparticules de silice (SiO_2) et les argiles comme la montmorillonite (MMT) ont montré une bonne compatibilité avec les matrices biodégradables

Introduction générale

En parallèle, l'utilisation de fibres naturelles comme renfort offre une solution écologique et économique. Les fibres d'alfa, en particulier, ont récemment retenu l'attention en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques spécifiques, leur disponibilité locale, leur faible coût et leur biodégradabilité naturelle. Leur incorporation dans des matrices biodégradables ouvre la voie à des applications dans des secteurs variés, notamment l'emballage et l'automobile. En ce qui concerne leur production, ces fibres d'alfa peuvent concurrencer les fibres synthétiques dans de nombreux domaines et les remplacer pour conquérir de nouveaux marchés.

Dans ce contexte, cette thèse s'articule autour de deux axes complémentaires. Le premier volet est consacré à l'étude comparative entre le PBS standard et un PBS étendu commercial (PBSu), dans le but d'évaluer l'impact de l'extension de chaîne sur ses propriétés.

Et la seconde partie vise à contribuer à l'avancement des composites et nanocomposites polymères biodégradables en examinant l'amélioration du poly (1,4-butylène succinate) étendu avec du 1,6-diisocyanatohexane (PBSu), par l'incorporation de montmorillonite (MMT), des nanoparticules de silice (SiO_2) et les fibres d'Alfa. Notre objectif est de mettre en lumière les mécanismes par lesquels ces charges et nanocharges améliorent les performances du PBSu, en fournissant des informations essentielles qui orienteront le développement de polymères biodégradables à haute performance et respectueux de l'environnement pour des applications industrielles.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres, dont le contenu est présenté ci-après.

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique portant sur le PBS et le PBS étendu (PBSu) ainsi que les charges utilisées pour renforcer le PBSu,

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux, méthodes de préparation et techniques de caractérisation utilisées, suivie d'une étude préliminaire sur les propriétés du PBSu

Le troisième chapitre, est consacré à l'évaluation de l'effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

Le quatrième chapitre traite les mélanges de nanocomposites PBSu/MMT et PBSu/ SiO_2 ainsi que les composites PBSu/Fibre d'Alfa obtenus par mélange à l'état fondu. L'incorporation des charges a été réalisée dans le but d'améliorer les propriétés du PBSu qui limite son utilisation dans plusieurs domaines

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de cette étude.

Chapitre I: Étude bibliographique

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I.1 Polymère biodégradable

Les matériaux biodégradables, qu'ils soient issus de ressources renouvelables ou non, sont capables de subir un processus de décomposition sous l'action de micro-organismes. Ce processus entraîne une modification de leur structure, une perte de leurs propriétés, et conduit à leur conversion finale en eau, CO₂, CH₄ et/ou en biomasse [1].

En fonction de l'origine des matières premières et des procédés de synthèse, leur production peut suivre deux principales voies : les polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique, et ceux obtenus à partir de ressources renouvelables [2].

I.1.1 Le polybutylène succinate

Le poly (butylène succinate) (PBS) est un polymère thermoplastique biodégradable appartenant à la famille des polyesters [3]. Il peut être synthétisé à partir de deux monomères (l'acide succinique et le 1,4-butanediol) qui peuvent être pétrosourcés ou biosourcés [4], ce qui rend la production du PBS plus écologique.

Le PBS est disponible commercialement depuis 1993 sous le nom commercial de Bionolle TM. En 2003, Mitsubishi Chemicals a construit une usine d'une capacité de 3000 tonnes par an et a lancé sur le marché un PBS appelé GS Pla (Green and Sustainable Plastic). Ce polymère présente des masses molaires élevées sans l'utilisation d'un agent d'extension de chaîne. Depuis lors, plusieurs producteurs de PBS, tels que Hexing Chemical (Anhui, Chine), Xinfu Pharmaceutical (Hangzhou, Chine) ou IRe Chemical (Corée du Sud), sont apparus sur le marché. En 2010, Hexing Chemical est devenue la première grande entreprise chinoise de PBS, avec une capacité annuelle de 10 000 tonnes. La même année, Xinfu Pharmaceutical a annoncé la construction de la plus grande ligne de production continue de PBS au monde, avec une capacité annuelle de 20 000 tonnes [5].

En 2017, le PBS a également été commercialisé sous la marque BIOPBS par la société PTT MCC Biochem Company Limited, une coentreprise à parts égales (50-50) entre Mitsubishi Chemical Corporation (MMC) et PTT Global Chemical Public Company Limited (PTTGC). Récemment, le PBS d'origine fossile et le PBS d'origine biologique ont été vendus sur le marché par de nouveaux acteurs, dont la plupart sont situés en Chine et en Corée du Sud [6].

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I.1.1.1 Synthèse du polybutylène succinate

L'acide succinique peut être synthétisé par voie pétrochimique ou par voie biosourcée. Les méthodes de production de l'acide succinique par voie pétrochimique incluent : l'oxydation des paraffines, Hydrogénation catalytique, Synthèse électrochimique et la Production à partir d'acétylène, monoxyde de carbone et eau. L'acide succinique peut aussi être d'origine biosourcée.

En effet, Dans une logique de diminution de la part de matériaux pétrosourcés, l'acide succinique peut être produit par fermentation microbienne des matières premières renouvelables comme le glucose. Un avantage supplémentaire de la fermentation pour produire de l'acide succinique est la fixation du gaz à effet de serre CO₂ dans le produit [7].

Il existe encore une autre méthode qui consiste à extraire le furfural de la lignine, elle présente l'avantage de ne pas utiliser des ressources alimentaires mais son rendement est limité (environ 47 %) ce qui la rend moins efficace d'un point de vue industriel [8].

Le 1,4-butanediol (BDO) est généralement produit à partir de matières premières pétrochimiques, et plusieurs méthodes industrielles existent pour sa production. L'une des premières méthodes pour produire le BDO est le procédé Reppe inventée dans les années 1930, Le processus Mitsubishi (développé dans les années 1970), La technologie Lyondell Basell et le processus Davy, qui consiste à produire le BDO à partir de l'anhydride maléique [9].

Pour répondre à la demande croissante en matériaux plus durables et respectueux de l'environnement, des alternatives biosourcées ont été développées. Dans ces procédés, des ressources renouvelables sont utilisées pour produire du BDO, consiste à produire du BDO par l'hydrogénation de l'acide succinique biosourcé, un acide d'origine renouvelable. Une autre technologie a été développée par la société Genomatica qui utilise les souches d'*Escherichia coli* génétiquement modifiée pour produire du BDO à partir du sucre [10].

À l'aide de ces deux monomères (l'acide succinique et BDO), différentes voies de synthèse peuvent être envisagées pour produire du PBS, telles que la polycondensation directe, la polycondensation par transestérification, ou la polycondensation directe et allongement de chaînes [16].

Chapitre 1 : Etude bibliographique

- **Polycondensation directe**

Deux voies sont possibles pour réaliser cette méthode : la voie fondue et la voie par solvant.

La voie fondue est la méthode la plus répandue en industrie à cause de sa simplicité et aussi elle permet d'obtenir des masses molaires très élevées. Cette méthode permet de synthétiser le PBS en deux étapes. La première étape est une réaction d'estérification entre l'acide succinique et le 1,4-butanediol, la réaction d'estérification est suivie de la polycondensation sous vide élevé.

Les deux étapes de cette synthèse sont réalisées sous azote de façon à éviter les réactions d'oxydation et la température doit être optimisée pour éviter la formation de sous-produits

Dans la polycondensation par voie solvant, les monomères sont dissous dans un solvant tel que le xylène ou le décahydronaphtalène (décaline). Il est crucial d'éliminer l'eau formée durant la réaction pour obtenir des polymères de hautes masses molaires. Le solvant doit être bien choisi éviter la dissolution du polymère formé.

- **Polycondensation par transestérification :**

Dans cette méthode, le diméthyl succinate subit une transestérification avec le butanediol à partir d'un mélange stœchiométrique à l'état fondu. La réaction produit du méthanol au lieu de l'eau comme sous-produit. La seconde étape est une réaction de polycondensation sous vides des oligomères obtenues dans la première étape afin d'obtenir des chaînes polymères de masse molaire élevée [7, 9].

Azim et al [11] ont monté récemment, que le PBS peut être synthétisé en présence de Candida antarctica Lipase B N435 ce qui permet de remplacer les catalyseurs souvent métallique par une lipase.

- **Polycondensation directe et allongement de chaînes**

L'extension de chaînes est l'étape qui suit la polycondensation, c'est une méthode très efficace qui permet d'obtenir un PBS de haute masse molaire à partir de PBS de masses molaires moyennes [10].

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Le PBS a été produit avec un poids moléculaire élevé en utilisant différents types d'allongeurs de chaîne, y compris l'hexaméthylène diisocyanate, la bisoxazoline, l'acide maléique, les allongeurs de chaîne à base d'époxy, le biscaprolactamate de téréphtaloyl et le biscaprolactamate d'adipoyl [5].

Ces allongeurs de chaînes couplent une paire de deux PBS ou PBS et une autre chaîne de polymère pour améliorer le poids moléculaire du polymère résultant.

I.1.1.2 Propriétés du polybutylène succinate

Comme brièvement mentionné dans l'introduction, le PBS est un polymère semi-cristallin présentant une température de fusion située entre 90 °C et 120 °C et une température de transition vitreuse comprise entre -45 °C et -10 °C [12]. Sa structure cristalline est du type monoclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 0,523 \text{ nm}$; $b = 0,908 \text{ nm}$; $c = 1,079 \text{ nm}$ et $\beta = 123,87^\circ$ [11].

Le (PBS) a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années, grâce à ses propriétés mécaniques proches de celles des polyoléfines. En effet, sa résistance à l'écoulement en traction des échantillons non orientés est d'environ 30 à 35 MPa. Il s'agit d'un polymère très ductile (avec un allongement à la rupture supérieur à 300 %) et présentant un module d'élasticité compris entre 300 et 500 MPa, selon le degré de cristallinité. Il est bien établi que ce paramètre influence la rigidité finale du matériau, ainsi que sa transparence et sa flexibilité [13].

Les propriétés barrières sont importantes pour les applications d'emballage alimentaire. Le PBS présente une faible perméabilité à l'oxygène mais une perméabilité importante à la vapeur d'eau, très largement supérieure à celle du PE et du PLA [4].

I.1.2 Polybutylène succinate étendu avec le 1,6-diisocyanatohexane (PBSu)

Le poly (1,4-butylène succinate) étendu avec 1,6-diisocyanatohexane (PBS-DCH) ou PBSu est un polyester aliphatique biodégradable obtenu suite à un couplage de deux PBS à l'aide d'un allongeur de chaîne qui est le diisocyanate d'hexaméthylène pour améliorer le poids moléculaire du polymère résultant.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I.2.1 Charge de type Fibre d'Alfa

L'Alfa, connu sous le nom scientifique *Stipa tenacissima* L., est la plante herbacée dominante des écosystèmes méditerranéens arides. Également appelée "alfa" ou "halfa" dans la plupart des pays arabes, elle pousse en touffes d'environ 1 à 1,20 mètre de hauteur, formant ainsi de vastes nappes [16]. Sa culture est respectueuse de l'environnement, car elle pousse spontanément, sans recours aux pesticides, aux insecticides ni aux engrais, en parfaite harmonie avec son milieu naturel.

Aujourd'hui, les applications d'alfa sont diversifiées : elle est principalement utilisée dans la fabrication de papiers de haute qualité et dans l'artisanat. Certains chercheurs se sont penchés sur la faisabilité d'utiliser les fibres d'alfa comme renfort dans les matrices polymères [17, 18].

I.2.2 Structure et composition

La composition chimique d'une plante varie selon son espèce, et peut même différer entre différentes parties d'une même plante [19–22]. Cette variabilité dépend de nombreux paramètres, notamment l'espèce végétale, les conditions climatiques, la nature du sol, l'âge de la plante ainsi que le procédé d'extraction [23].

La composition chimique des fibres végétales repose principalement sur la cellulose, la lignine et les hémicelluloses, avec des traces d'autres composants tels que les protéines, les sels minéraux, les pectines et l'amidon [24, 25].

- **La cellulose** est le composant le plus abondant des fibres végétales. Il s'agit d'une macromolécule naturelle constituée de longues chaînes de D-anhydroglucopyranoses reliées entre elles par des liaisons β -(1,4)-glycosidiques en position C1 et C4, comme illustré sur la figure I.2.

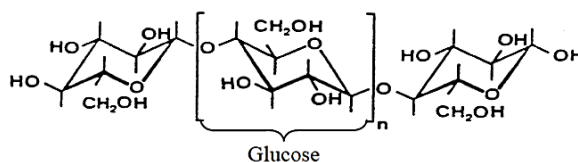


Figure I.2 : Molécule de la cellulose.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

- **L' hémicellulose** est un polymère hétérogène à structure linéaire modifiée, présent dans toutes les parois des fibres végétales. Elle constitue le troisième composant principal, juste après la cellulose et la lignine, représentant environ 25 % de la biomasse en poids. Il s'agit d'une substance hydrophile facilement biodégradable. L'hémicellulose joue un rôle fondamental dans le maintien d'une architecture pariétale organisée, en liant les fibrilles de cellulose entre elles.

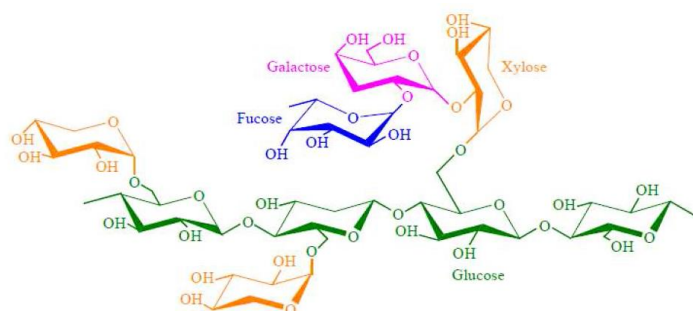


Figure I.3 : Structure d'hémicellulose.

- **La lignine** comble les espaces entre les pectines, les hémicelluloses et la cellulose, ce qui contribue à renforcer la rigidité de la structure végétale [26, 27]. Elle agit comme une colle assurant la cohésion des parois cellulaires [28], et joue également un rôle protecteur en défendant la plante contre les attaques d'organismes pathogènes. À l'inverse, l'hémicellulose présente une teneur en humidité environ 2,6 fois plus élevée que celle de la lignine [29].

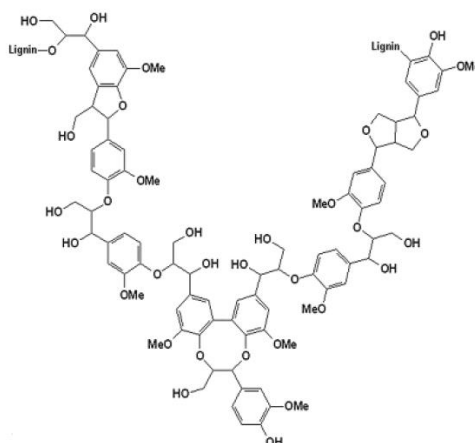


Figure I.4 : Structure de la lignine.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

- **Les pectines** sont des polysaccharides acides dont la chaîne principale est constituée de monomères d'acide uronique reliés en position 1→4. Il s'agit d'un composant essentiel des fibres naturelles, car elles contribuent à leur cohésion en les maintenant groupées en faisceaux, tout en influençant leur brillance et leur toucher

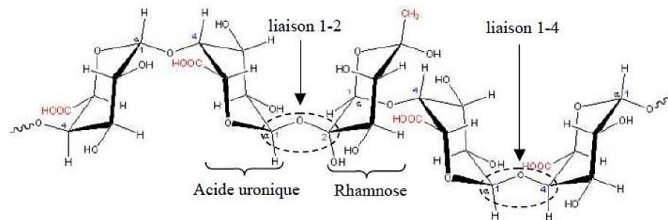


Figure I.4 : Représentation de la molécule de pectine.

- **Les cires** sont des constituants des fibres naturelles, qui peuvent être extraits avec des solutions organiques, se composent de différents types d'alcools insolubles dans l'eau et de plusieurs acides tels que l'acide palmitique, l'acide oléagineux et l'acide stéarique [29].

I.2.3 Extraction des fibres d'Alfa

- **Extraction mécanique :**

L'extraction mécanique d'une fibre végétale nécessite l'application de quelques sollicitations mécaniques qui peuvent être agressives en modifiant la structure de la fibre et d'une autre part non rentable.

- Le teillage.
- Par déflexion.
- Par laminage.
- Par explosion à la vapeur.

- **Extraction chimique :**

Contrairement à l'extraction mécanique, l'extraction chimique a moins d'inconvénients avec un gain de temps et d'énergie considérables, ses principaux procédés sont les suivants [30]:

- Procédé Kraft.
- Procédé au bisulfite.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

- Procédé acide.
- Procédé Soude-Anthraquinone.
- Procédé à la soude.
- Procédé au sulfate neutre de sodium.

I.3 Nanocomposites à matrice polymère biodégradable

Les nanocomposites à matrice polymère représentent une nouvelle classe de matériaux hybrides. Ce sont des matériaux dans lesquels au moins un des composants possède une dimension inférieure à 100 nm. Les nanoparticules influencent souvent de manière significative les propriétés des composites, même à de très faibles fractions volumiques, ce qui permet d'atteindre les performances souhaitées avec une faible teneur en charge. Les nanocomposites peuvent contenir des charges inorganiques classées en trois catégories, selon les dimensions primaires de leurs particules.

Dans ce travail, deux types de nanocharges, la montmorillonite et la silice, seront utilisés comme renforts dans une matrice polymère biodégradable (PBSu) afin d'élaborer des nanocomposites.

I.3.1 Nanocharge de type montmorillonite

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat et identifiée par Knight en 1986 [31]. La dénomination technique et commerciale est connue sous le nom de bentonite qui dérive du nom de Ford Benton dans le Wyoming (USA), dénommé par le géologue W. Cwight en 1889 [32].

I.3.1.1 Structures de la montmorillonite

La montmorillonite (MMT) est une argile naturelle et économique appartenant à la famille structurale des phyllosilicates de type 2:1, composée d'un feuillet octaédrique pris en sandwich entre deux feuillets tétraédriques parallèles. L'épaisseur de chaque couche est d'environ 1 nm. Chaque couche est constituée d'un feuillet octaédrique O-Al(Mg)-O (d'environ 100 nm × 100 nm en largeur et en longueur), encadré par deux feuillets tétraédriques O-Si-O. Ces feuillets sont séparés par une distance caractéristique, appelée espace interfoliaire (ou distance interlamellaire) d , gouvernée principalement par les forces de Van der Waals [33].

Chapitre 1 : Etude bibliographique

La Montmorillonite présente différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation : le feuillet, la particule primaire et l'agrégat.

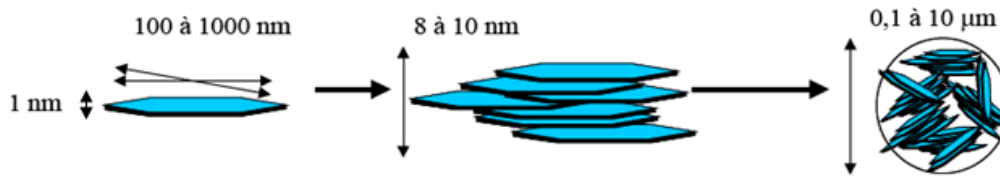


Figure I.5: Structure multi-échelle de la Montmorillonite [34].

I.3.1.2 Structures des nanocomposites polymère/montmorillonite

En fonction du type de montmorillonite utilisé et de la méthode de préparation, trois principaux types de nanocomposites peuvent être obtenus lorsqu'elle est associée à un polymère :

- **Structure à phases séparées (microcomposite) :**

Un composite à phases séparées se forme lorsque le polymère n'est pas capable de s'intercaler ni de se disperser dans l'espace entre les feuillets d'argile. Il en résulte un composite à phases séparées dont les propriétés restent comparables à celles des microcomposites traditionnels.

- **Structure intercalée :**

Ce type de nanocomposite se forme lorsqu'une ou plusieurs chaînes de polymère parviennent à s'intercaler dans l'espace interlamellaire de l'argile pendant la synthèse, ce qui entraîne une augmentation de l'espace entre les feuillets, formant ainsi une morphologie multilamellaire bien ordonnée. Cette structure présente de meilleures caractéristiques que celle du composite à phases séparées.

- **Structure exfoliée :**

Lorsque les couches d'argile se désintègrent complètement en feuillets individuels, bien séparés et uniformément dispersés dans la matrice polymère, une structure exfoliée (ou délaminée) est alors formée.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I.3.1.3 Méthodes de mise en œuvre des nanocomposites polymère/argile

Il existe trois de mise en œuvre des nanocomposites polymère/argile :

A. Préparation en solution

Dans cette technique, le polymère est généralement dissous dans un solvant spécifique avant utilisation. Parallèlement, l'argile est dispersée séparément dans ce même solvant. Le mélange polymère/argile est ensuite homogénéisé pendant un certain temps, puis coulé dans une boîte de Pétri afin de permettre l'évaporation du solvant. L'optimisation de cette méthode repose principalement sur le choix approprié du solvant. Ce procédé favorise l'intercalation des chaînes polymères, permettant la fabrication de films minces comportant des couches d'argile intercalées et orientées. Toutefois, cette voie de mise en œuvre est peu utilisée à l'échelle industrielle en raison des contraintes techniques liées à l'utilisation de solvants organiques, qui présentent un impact négatif sur l'environnement.

B. Préparation par polymérisation in situ

Dans cette technique, l'argile est préalablement gonflée dans le monomère liquide, permettant la formation de chaînes macromoléculaires entre les feuillets de la nanocharge. La polymérisation peut être déclenchée thermiquement ou par irradiation, en présence d'un catalyseur ou d'un initiateur approprié. À l'issue du procédé, on obtient un nanocomposite dans lequel les chaînes polymères sont greffées à l'argile nanométrique.

C. Préparation à l'état fondu

Le procédé consiste à mélanger l'argile avec le polymère à une température supérieure au point de fusion de ce dernier. Cette technique offre une meilleure compatibilité entre les silicates lamellaires et le polymère. Le nanocomposite obtenu sera intercalé ou exfolié. Elle est de plus en plus utilisée car elle permet la mise en œuvre des nanocomposites par des méthodes conventionnelles telles que l'extrusion tout en étant plus respectueuse de l'environnement.

I.3.2 Nanocharge de type silice

La silice est la forme naturelle de dioxyde de silicium, très répandue dans la nature, elle représente plus de 70% de la masse de la croûte terrestre [35]. Dans sa forme amorphe, elle est largement utilisée comme nanocharge dans les matériaux composites en raison de sa structure

Chapitre 1 : Etude bibliographique

tridimensionnelle ouverte formée par des réseaux de tétraèdres SiO_4 . Elle a l'avantage d'avoir une grande surface spécifique (jusqu'à 300–400 m^2/g selon le procédé), et une stabilité thermique élevée qui en font un excellent renfort mécanique, un agent barrière, ou encore un support fonctionnel pour diverses applications comme les revêtements, les capteurs et les biomatériaux

I.3.2.1 Mode de préparation de silices

Il existe un large éventail de silices amorphes de synthèse dont les propriétés sont liées au procédé de fabrication choisi [36]:

- **Méthode sol-gel :**

La silice, à l'exception des silices fumées, est le plus souvent synthétisée par la méthode sol-gel, développée par Stöber. Qu'elle soit incorporée à la matrice sous forme de monomère ou en tant que solide préalablement formé [37, 38]. Cette synthèse repose sur l'utilisation d'un précurseur moléculaire inorganique, généralement un alcoxy silane $\text{Si}(\text{OR})_n$, qui d'abord une hydrolyse suivie d'une réaction d'oxolation, (polycondensation) accompagnée de la formation d'eau ou d'alcool)

Cette technique est la plus utilisée car elle permet de produire des particules sphériques uniformes à haute pureté avec une taille contrôlable (10 nm à 500 nm)

- **Méthode de précipitation chimique :**

Cette méthode est plus simple et plus économique pour la synthèse de la silice, bien qu'elle soit généralement moins utilisée. Elle consiste à précipiter la silice par acidification d'une solution de silicate de sodium ou d'autres sels siliciés. Le gel formé est ensuite filtré, lavé, séché puis calciné pour obtenir de la silice solide souvent utilisées pour le renforcement des élastomères.

- **Silices de microémulsion :**

La synthèse de nanoparticules de silice par la méthode de microémulsion constitue une approche efficace pour obtenir des particules bien dispersées, avec un contrôle précis de leur taille et de leur morphologie. Cette méthode repose sur la formation de micelles inverses dans

Chapitre 1 : Etude bibliographique

un système multiphasique eau/huile, stabilisé par un tensioactif et un co-tensioactif sont utilisés pour stabiliser le système.

Une fois introduit dans la phase micellaire, le précurseur silicié subit des réactions d'hydrolyse et de condensation. Lorsque la réaction est achevée, la microémulsion est rompue et les nanoparticules sont récupérées, lavées et calcinées.

Toutefois, cette méthode est complexe, nécessite de nombreuses étapes de purification et son coût est élevé ce qui la rend moins utilisée pour la production des nanoparticules de silice.

I.3.2.2 Méthodes de mise en œuvre des nanocomposites polymère/argile

Il existe quatre méthodes pour élaborer des nanocomposites polymère/Silice :

A. Mélange physique (Blending)

Cette méthode est l'une des techniques les plus simples, économiques et couramment employées pour la préparation de nanocomposites silice/polymère. Elle repose sur le mélange des nanoparticules de silice avec la matrice polymère, soit à l'état fondu, soit en solution.

Dans le cas du mélange à l'état fondu, le polymère est chauffé jusqu'à atteindre son état fondu, puis les nanoparticules de silice sont incorporées. Cette méthode présente l'avantage d'être plus respectueuse de l'environnement, et facilement transposable à l'échelle industrielle.

Le mélange en solution implique, quant à lui, la dissolution du polymère et la dispersion des nanoparticules dans un solvant commun. Ensuite, le solvant est éliminé soit par évaporation lente ou séchage contrôlé. Cette méthode permet une meilleure distribution de charges dans la matrice. Cependant, elle est souvent limitée par l'utilisation de solvants organiques, qui peuvent poser des problèmes de toxicité, de coût de récupération, et de compatibilité avec certains polymères.

B. Méthode sol-gel in situ

Cette méthode consiste à générer la silice à l'intérieur de la matrice polymère, à travers un processus d'hydrolyse et de polycondensation de précurseurs organosiliciés. Ce procédé permet de former une phase dispersée de silice répartie dans le polymère, souvent sous forme de noyaux nanométriques. Le contrôle fin du pH, de la température, et du taux d'hydrolyse, sont des

Chapitre 1 : Etude bibliographique

facteurs clé pour la réussite de cette méthode, ainsi que sur la compatibilité chimique entre les précurseurs siliciés et les chaînes polymères.

C. Polymérisation in situ

Cette technique repose sur l'introduction des nanoparticules de silice dans un milieu réactionnel contenant les monomères. Une fois la polymérisation est initiée, l'encapsulation progressive des charges au sein de la matrice polymère peut être faite.

Cette méthode est adaptée à de nombreuses applications, tel que la fabrication de revêtements intelligents, matériaux pour électronique, membranes à haut pouvoir de séparation, et biomatériaux fonctionnels.

D. Méthodes colloïdales et auto-assemblage

Les méthodes colloïdales et l'auto-assemblage dirigé constituent une catégorie avancée de techniques visant à créer des nanocomposites hautement structurés. Dans ces systèmes, les nanoparticules de silice sont dispersées dans un milieu contenant des polymères capables d'interagir avec elles via des forces électrostatiques, hydrophobes ou covalentes. Elles constituent une catégorie importante des techniques visant à créer des nanocomposites hautement structurés.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Chapitre II : Matériaux et méthodes

II.1 Introduction

Cette partie a pour objectif de présenter les différents matériaux utilisés (polymères et charges), ainsi que leur mise en œuvre. Nous détaillerons par la suite le traitement des fibres d'Alfa, les techniques de caractérisation employées dans cette étude, ainsi que les conditions de vieillissement.

Nous avons fait appel à plusieurs techniques pour examiner la dispersion des renforts dans la matrice biodégradable (PBSu), évaluer les performances des matériaux élaborés, et analyser la cinétique de cristallisation.

Nous avons ainsi consacré une partie de ce chapitre à une étude préliminaire portant sur les différentes propriétés du PBSu,

II.2 Présentation des matériaux

II.2.1 Le polybutylène succinate (PBS)

Le poly (butylène succinate) (PBS) utilisé dans cette étude est un polymère biodégradable de qualité commerciale, acquis auprès de la société Anqing Hexing Chemical Co., Ltd (Anhui, Chine). Il présente un poids moléculaire moyen pondéré (M_w) de $1,29 \times 10^5$ Da et une densité relative de 1,26. Le matériau se présente sous forme de granulés blancs. Ce grade de PBS est conçu pour une large gamme d'applications, notamment dans les domaines de l'emballage, de l'agriculture, et des matériaux biodégradables à usage général.

Les principales propriétés qui caractérisent le PBS pur de l'étude telles qu'indiquées sur la fiche technique correspondante, sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.1 : Principales caractéristiques du PBS

| Caractéristique | Valeur | Unité |
|--|----------------|-------|
| Masse molaire moyenne en nombre (M_n) | 117 000 | g/mol |
| Masse molaire moyenne en masse (M_w) | 277 000 | g/mol |
| Indice de polymolécularité ($I = M_w / M_n$) | 2.37 | --- |
| Pourcentage d'énantiomères (L/D) | (98.4% / 1.6%) | % |
| Densité | 1.22 | --- |

Chapitre II : Matériaux et méthodes

II.2.2 Poly (butylène succinate) étendu avec 1,6- diisocyanatohexane (PBS-DCH) :

Le deuxième polymère utilisé dans cette étude est un poly (butylène succinate) modifié par extension de chaîne avec du 1,6-diisocyanatohexane, communément désigné sous l'acronyme PBS-DCH (ou PBSu).

Ce matériau présente un indice de fluidité (MFI) de 10 g/10 min (mesuré à 190 °C sous une charge de 2,16 kg) et une densité de 1,30 g/cm³ à 25 °C. Il se présente sous forme de granulés blancs et a été acquis auprès de la société Sigma-Aldrich.

II.2.3 Les fibres cellulosiques d'Alfa

Les fibres cellulosiques choisies pour renforcer le PBSu, sont extraites des tiges de la plante d'Alfa qui a été récoltée au mois d'octobre à TLEMCEN et a subi plusieurs prétraitements au laboratoire.

Les tiges ont été séchées dans une étuve pendant 24 h à 60 °C, trempées dans de l'eau salée pendant 24 h, puis lavées à l'eau distillée, et enfin de nouveau séchées dans l'étuve pendant 24 h à 60 °C. Les fibres d'alfa ont ensuite été extraites à l'aide d'une solution aqueuse de soude, un traitement alcalin visant à éliminer les constituants non cellulosiques tels que la lignine, l'hémicellulose et la pectine, qui peuvent limiter l'adhésion des fibres à la matrice polymère. Ce procédé consistait à cuire les tiges de la plante dans une solution de NaOH 2 N à 100 °C pendant 2 h sous pression atmosphérique, avant de les blanchir dans une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium (NaOCl) à 40 % pendant 1 h.

Enfin, les fibres cellulosiques d'Alfa sont abondamment lavées à l'eau distillée, puis séchées à 60 °C pendant 12 h.

Pour l'élaboration des biocomposites, les fibres sont broyées pendant 30 secondes afin d'éviter leur enroulement ou leur rupture éventuelle, tout en homogénéisant leurs dimensions (longueur et diamètre), dans le but d'améliorer les propriétés des matériaux obtenus.



Figure II.1 : Fibres cellulosiques d'Alfa après broyage.

II.2.4 La Montmorillonite (MMT) :

La deuxième charge utilisée pour l'élaboration des nanocomposites est la montmorillonite K10, de surface spécifique 220-270 m²/g et un pH de 2,5-3,5. Elle est fournie par la société américaine Sigma-Aldrich.



Figure II.2 : La Montmorillonite.

II.2.5 Les nanoparticules de Silice (SiO₂) :

Au final, notre choix s'est porté sur les nanoparticules de silice (ou dioxyde de silicium, SiO₂) fournies par Sigma-Aldrich, pour l'élaboration du dernier nanocomposite. Ces nanoparticules se présentent sous forme de nanopoudre sphérique blanche, avec un diamètre moyen d'environ 12 nm, et ont été utilisées sans traitement préalable.



Figure II.3 : Poudre de Silice.

II.3 Méthodes expérimentales

II.3.1 Elaboration des films

Les séries de composites et des nanocomposites sont élaborées par une seule méthode de mise en œuvre qui est le mélange à l'état fondu. L'argile MMT, les nanoparticules de silice, les fibres cellulosiques et le PBSu ont été séchés à 60 °C dans une étuve pendant 24 heures avant utilisation.

Avant l'élaboration, les deux ingrédients (polymère pur et la charge) ont été mélangés avec une teneur en charge de 2, 5, 10 et 20 % en poids à une température de 160 °C, et le mélange obtenu a été pulvérisé mécaniquement. La poudre obtenue a été placée dans un moule en silicone, puis moulée par compression à l'aide d'une presse. L'épaisseur des biocomposites (et nanocomposites) résultants a été ajustée en fonction des exigences des échantillons pour les analyses.

Les échantillons obtenus, sont placés dans un dessiccateur afin de limiter leur humidification au contact de l'air et réduire leur dégradation (hydrolyse en particulier).

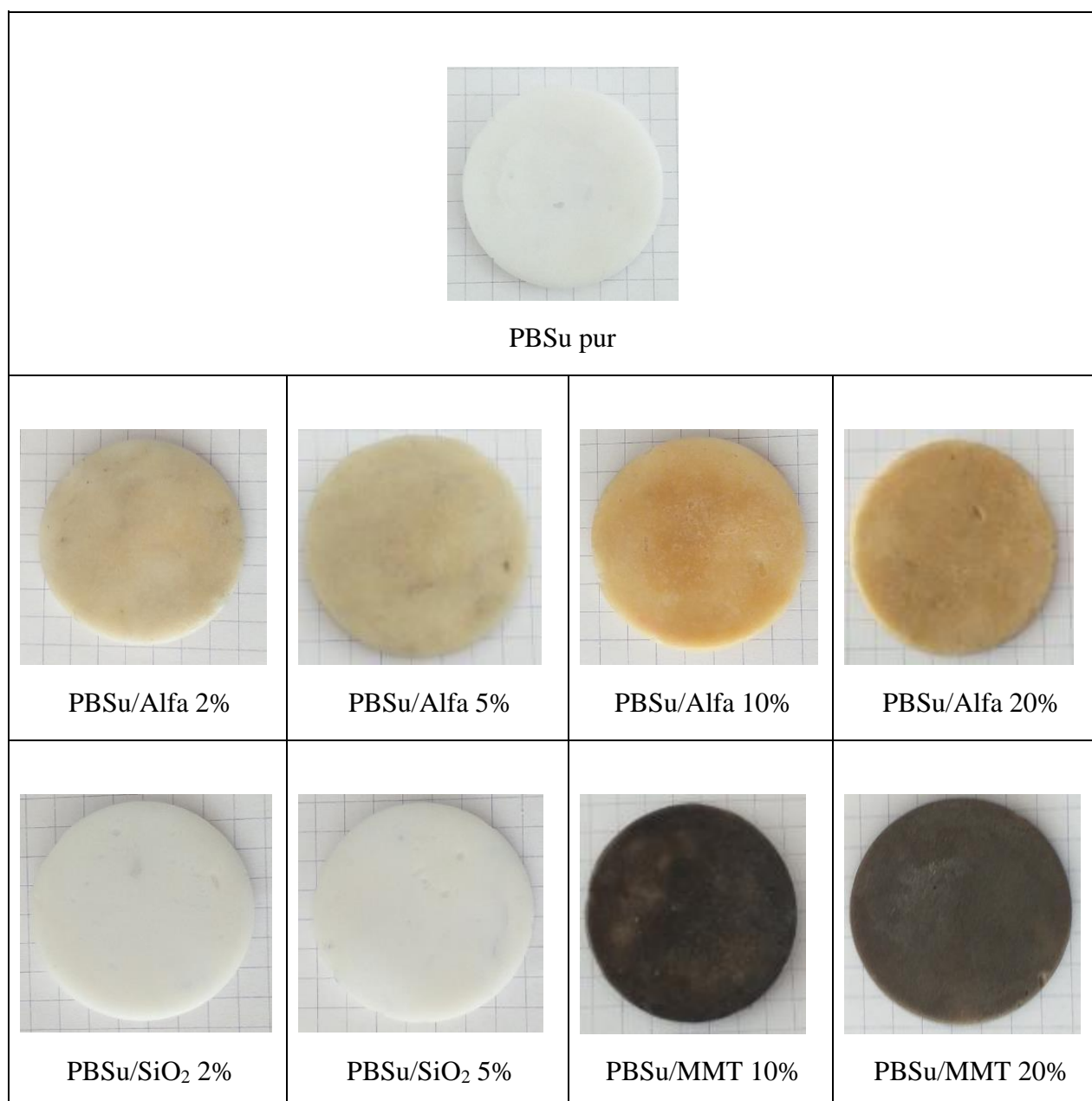


Figure II.4 : Les composites et nanocomposites élaborés PBSu chargés à différentes fractions massiques.

II.4 Les techniques d'analyses :

II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, pour Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est une technique puissante et largement utilisée pour analyser les matériaux, en particulier les solides et les surfaces. C'est une méthode **physico-chimique**, qualitative et quantitative, non destructive, permettant l'étude des liaisons chimiques. Elle repose sur

Chapitre II : Matériaux et méthodes

l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. En général, la spectroscopie infrarouge couvre une gamme de nombres d'onde allant de 4000 à 200 cm^{-1} [39]. La spectroscopie FTIR repose sur le principe de l'utilisation de la transformée de Fourier pour convertir les données brutes (l'interférogramme) en un spectre IR. La méthode est basée sur l'interféromètre de Michelson, qui se compose d'une source infrarouge, de miroirs (fixe et mobile), et d'un séparateur de faisceau, qui en est le cœur. Le séparateur de faisceau reçoit un faisceau lumineux entrant et le divise en deux faisceaux distincts, généralement à l'aide d'un miroir semi-réfléchissant. Ces deux faisceaux suivent des chemins optiques différents : l'un est réfléchi par un miroir fixe, l'autre par un miroir mobile. Leur recombinaison au niveau du séparateur de faisceau crée des interférences, détectées par un détecteur. Ces interférences mesurent les variations très précises dans la distance parcourue par les faisceaux. L'interférogramme ainsi enregistré subit une transformée de Fourier, qui permet de produire un spectre infrarouge montrant les pics d'absorption caractéristiques des différentes liaisons chimiques présentes dans l'échantillon.

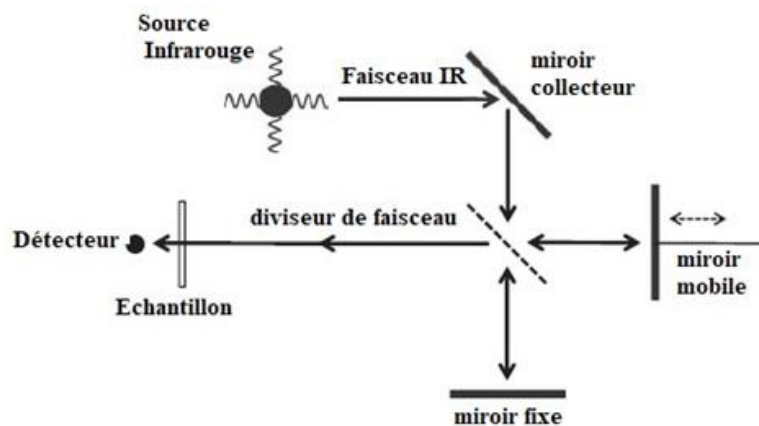


Figure II.5 : Le diagramme optique d'un interféromètre de Michelson [39].

Deux modes principaux permettent d'enregistrer un spectre infrarouge : la transmission, où le faisceau traverse directement l'échantillon, et la réflexion totale atténuée (ATR), où le faisceau traverse un cristal à indice de réfraction élevé avant d'être réfléchi au contact de l'échantillon. Le spectre infrarouge peut être exprimé en absorbance, avec des pics pointant vers le haut, ou en transmittance (%T), où les pics pointent vers le bas. L'absorbance indique la quantité de lumière absorbée par l'échantillon, tandis que la transmittance exprime le pourcentage de lumière transmise.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode ATR, qui repose sur la réflexion totale interne dans un cristal. Bien que l'on parle de réflexion totale, une onde évanescente pénètre dans l'échantillon sur une faible profondeur (de l'ordre du micromètre). Lorsque cette onde rencontre une liaison absorbante, son intensité est atténuée. Le faisceau atténué ressort du cristal et est dirigé vers le détecteur, qui enregistre l'interférogramme nécessaire pour générer le spectre.

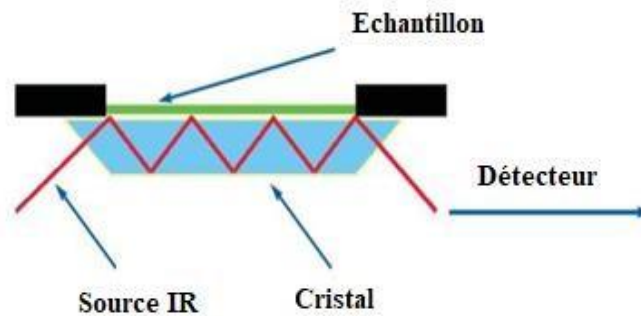


Figure II.6 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).

Les analyses ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Agilent Technologies, Cary 640, piloté par ordinateur via un logiciel de traitement. Les spectres ont été obtenus après 16 balayages sur une plage allant de 4000 à 500 cm^{-1} , pour les matrices, les films composites (et nanocomposites), ainsi que les charges à leur état naturel.

II.4.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage, connue principalement sous son acronyme anglais DSC (Differential Scanning Calorimetry), est une technique d'analyse thermique utilisée pour mesurer de manière qualitative et quantitative les phénomènes thermiques liés aux transitions et transformations de phase des matériaux. Dans le cas des polymères, la DSC permet d'évaluer leurs transitions thermiques telles que la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f), la température de cristallisation (T_c) ou encore une enthalpie de réaction (ΔH). Cette analyse fournit des informations précieuses sur la structure et la morphologie des zones cristallines, ainsi que sur le taux de cristallinité.

Le principe de fonctionnement de la DSC à flux de chaleur repose sur la mesure de la différence de flux thermique entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide servant de référence [40], lors d'un chauffage ou d'un refroidissement sous contrôle de température.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Si un processus endothermique ou exothermique se produit pendant le balayage, une variation de flux thermique est observée, se traduisant par un pic sur le thermogramme DSC. L'enthalpie de changement d'état apparaît sous forme de pic endothermique (fusion) ou exothermique (cristallisation), ou encore par un changement de ligne de base dans le cas de la transition vitreuse.

Pour un polymère semi-cristallin tel que le PBS ou le PBSu utilisés dans cette étude, les principaux phénomènes thermiques observables sur le thermogramme sont la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion.

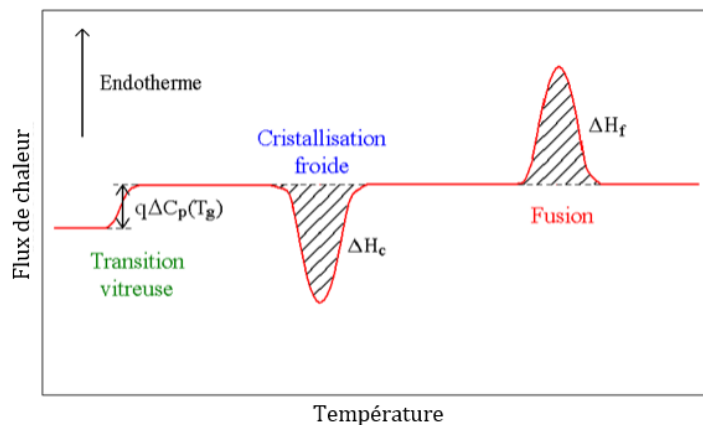


Figure II.7 : Courbe de DSC typique d'un polymère cristallisable avec $\Delta C_p(T_g)$ le saut de chaleur spécifique à la température de transition vitreuse T_g , q la vitesse de chauffe, ΔH_c l'enthalpie de cristallisation et ΔH_f l'enthalpie de fusion

Les énergies mises en jeu lors de la fusion ou de la cristallisation sont calculées par intégration de l'aire sous le pic correspondant. L'enthalpie de fusion ou de cristallisation représente la quantité de chaleur nécessaire pour fondre ou cristalliser le matériau, respectivement. Le taux de cristallinité (χ_c , en %) est déterminé à partir des données mesurées en DSC selon l'équation suivante :

$$\chi_c = \frac{1}{1 - W} \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \right) * 100 \quad (\text{II.1})$$

ΔH_f est l'enthalpie de fusion en Joule par gramme (J/g).

ΔH_{f0} est l'enthalpie de fusion du matériau théoriquement cristallin à 100%, fixé à 110.3J/g pour le PBS et le PBSu pur.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

W est la fraction massique réelle en charge dans le composite.

Nos analyses ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC), modèle Q2000 de TA Instruments, piloté par le logiciel TA Instruments Software et équipé d'un système de refroidissement RCS90.

Il est muni d'une cellule de mesure comportant un four unique avec deux plots supportant respectivement les creusets d'échantillon et de référence, connectés à un capteur intégré ou à des thermocouples. La différence de température entre les deux creusets est mesurée et convertie en flux de chaleur selon une analogie avec la loi d'Ohm :

$$\phi = \frac{\Delta T}{R} \quad (\text{II.2})$$

Où ϕ est le flux de chaleur différentiel, ΔT la différence de température entre la référence et l'échantillon et R la résistance thermique du système.

Les capsules sont soumises à un flux d'azote à l'aide d'un générateur d'azote afin d'éviter tout processus de dégradation facilité par la présence d'oxygène.

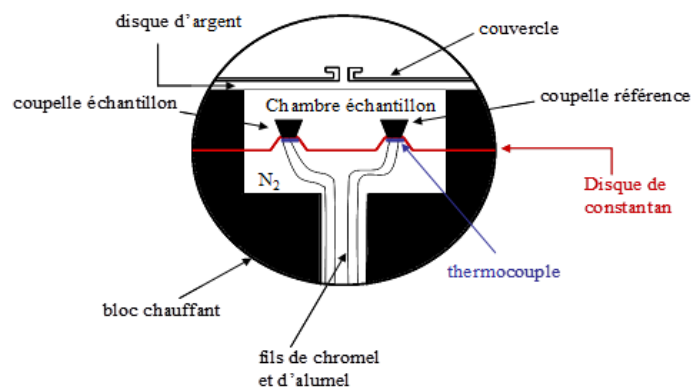


Figure II.8 : Coupe transversale de la cellule de la DSC Q2000 [41].

Les analyses sont réalisées sous un flux d'azote, délivré par un générateur d'azote, afin d'éviter toute dégradation de l'échantillon facilitée par la présence d'oxygène.

Les analyses ont été effectuées sur des échantillons de 10 mg scellés dans des creusets avec couvercles hermétiques en aluminium TA Instruments Tzero. Pour l'étude de l'influence des charges sur le PBSu ainsi que de la dégradation, les échantillons ont subi un programme de trois

Chapitre II : Matériaux et méthodes

cycles. Ils ont tout d'abord été chauffés une première fois de -80°C à 130°C , la température a été maintenue pendant 2 min pour effacer l'historique thermique des échantillons avant d'effectuer un refroidissement jusqu'à -80°C puis réchauffés jusqu'à 130°C . Les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été fixées à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le profil de fusion du PBS étant assez complexe, l'enthalpie de fusion est calculée en tenant compte de la cristallisation froide ayant lieu avant le phénomène de fusion.

II.4.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique regroupe un ensemble de techniques permettant d'étudier le comportement des matériaux en fonction de la température. Parmi celles-ci, l'analyse thermogravimétrique (ATG), souvent accompagnée de sa dérivée (DTG), constitue un outil incontournable pour évaluer la stabilité thermique des polymères et de leurs composites. Cette méthode permet également d'analyser la composition des matériaux et d'établir un lien entre leur structure et leur comportement vis-à-vis de la dégradation thermique.

L'ATG peut être couplée à d'autres techniques d'analyse thermique réalisées simultanément, telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou l'analyse thermique différentielle (ATD), afin de fournir une vision plus complète des transitions thermiques et des phénomènes de décomposition.

La courbe DTG, correspondant à la dérivée première de la courbe ATG, représente la vitesse de variation de la masse en fonction du temps. L'exploitation des données DTG permet de décomposer des pertes de masse concomitantes et de détecter des événements thermiques peu visibles sur la courbe ATG seule [42].

Le principe de l'ATG repose sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, sous atmosphère contrôlée (air ou gaz inerte), lors d'un chauffage à vitesse constante [41]. Pour ce faire, l'échantillon est placé dans un creuset, disposé au-dessus de la thermobalance à l'intérieur du four. La balance, située en dehors de la zone chauffée, est protégée de la chaleur directe, garantissant ainsi une mesure stable et précise de la masse tout au long de l'analyse.

Dans cette étude, la stabilité thermique des échantillons a été évaluée par ATG, à l'aide d'un analyseur thermique SDT Q600 (TA Instruments), équipé d'une cellule en aluminium. Les analyses ont été réalisées sous flux d'azote, avec une vitesse de chauffage de $20\text{ K}/\text{min}$, de la température ambiante jusqu'à 600°C .

II.4.4 Analyse rhéologique

La rhéologie est une technique permettant d'obtenir des informations précises sur le comportement, la structure et la texture d'un matériau. Elle permet notamment de suivre le mouvement des chaînes macromoléculaires, ainsi que les modifications de leur longueur au cours d'une réaction chimique ou lors d'une dégradation photochimique [43].

Dans le domaine des composites (et nanocomposites), la rhéologie constitue un outil précieux pour évaluer la microstructure, vérifier l'état de dispersion des charges et analyser les interactions entre la matrice et le renfort. Cette technique est également essentielle pour comprendre et optimiser les conditions de mise en œuvre.

En rhéométrie, on distingue généralement deux modes d'analyse : la rhéologie dynamique oscillatoire et la rhéologie en cisaillement simple.

Le mode en cisaillement simple (ou continu) est principalement utilisé pour caractériser le comportement à l'écoulement d'un fluide ou pour étudier la réponse d'un matériau sous des conditions d'écoulement. Le principe consiste à soumettre l'échantillon à un balayage continu en vitesse de cisaillement. La viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement est donnée par le rapport entre la contrainte mesurée (σ , déduite du couple appliqué) et la vitesse de cisaillement imposée ($\dot{\gamma}$) :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (\text{II.3})$$

Le mode oscillant (dynamique), quant à lui, est particulièrement adapté à l'étude des comportements complexes et la structure interne d'un matériau, en fonction de la fréquence d'excitation. Le principe consiste à soumettre le matériau à une déformation oscillatoire et à mesurer la réponse, ce qui permet de déterminer les modules élastique (G') et visqueux (G''). Ces grandeurs dépendent de la nature du matériau (solide élastique, fluide visqueux, ou fluide viscoélastique).

Lorsque le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ d'amplitude γ_0 , si cette amplitude est suffisamment faible pour que la réponse soit linéaire, la contrainte résultante (t) est également sinusoïdale, d'amplitude σ_0 et de même pulsation (ω) que la déformation avec un angle de déphasage δ .

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{II.4})$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{II.5})$$

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Avec $0 \leq \delta \leq \pi/2$

Selon la valeur du déphasage δ :

- $\delta = 0$: réponse purement élastique (en phase),
- $\delta = \pi/2$: réponse purement visqueuse (en quadrature),
- $0 < \delta < \pi/2$: réponse viscoélastique.

Pour plus de simplicité et pour distinguer les composantes élastiques et visqueuses, la notion complexe est couramment utilisée.

On définit ainsi la déformation de cisaillement complexe γ^* , la contrainte de cisaillement complexe σ^* ainsi que le module de cisaillement complexe G^* par les équations suivantes :

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

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

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = G' + iG'' \quad (\text{II.8})$$

avec
$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (\text{II.9})$$

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

La partie réelle G' est appelée module élastique ou module de stockage et représente l'énergie emmagasinée par le matériau ; c'est la réponse élastique, en phase avec la déformation. Cette énergie peut être complètement restituée, car les matériaux élastiques récupèrent leur énergie après déformation, ce qui en fait un processus réversible.

La partie imaginaire G'' est appelée module visqueux ou module de perte et représente l'énergie dissipée par le matériau ; c'est la réponse visqueuse, en quadrature de phase avec la déformation. Cette énergie ne peut pas être restituée, car les matériaux visqueux sont modifiés par déformation, ce qui en fait un processus irréversible.

La viscosité dynamique complexe (η^*) est une mesure de la résistance générale du matériau à l'écoulement. Elle est liée aux modules complexes par les relations suivantes :

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 i \omega} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \frac{\sin \delta - i \cos \delta}{\omega} = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} \quad (\text{II.11})$$

Chapitre II : Matériaux et méthodes

D'où découlent les relations :

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (\text{II.12})$$

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

Où : η' est la partie réelle, η'' est la partie imaginaire de la viscosité dynamique.

Dans la présente étude, les mesures rhéologiques en mode dynamique ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre rotatif à contrainte imposée, de type DiscoveryHybridRheometer DHR-2 (TA Instruments). La géométrie utilisée est de type plan-plan : la plaque inférieure est fixe tandis que la plaque supérieure est mobile. L'espace entre les plaques (gap) est fixé à une valeur suffisamment faible par rapport au rayon pour garantir un écoulement homogène. Le système est équipé d'un dispositif de contrôle de température à effet Peltier.

Toutes les mesures ont été réalisées à 160 °C. Les échantillons ont été placés entre les plaques pendant 2 minutes avant le début des essais afin de garantir une fusion complète et une stabilisation thermique.

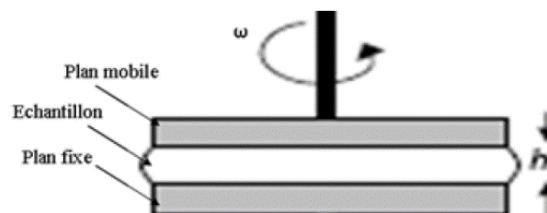


Figure II.9 : Schéma de la géométrie plan-plan.

Dans un premier temps, il est crucial de déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire (DVLE) des polymères et des composites (nanocomposites). C'est le domaine où les propriétés viscoélastiques ne dépendent pas de la déformation appliquée. Pour cela, des balayages en déformation de 0.1 à 100 % ont été effectués à une fréquence angulaire de 100 rad/s et à une température de 160°C. La limite de déformation du DVLE est identifiée par une diminution des modules (G' , G'') et de la viscosité complexe (η^*), et cette valeur doit être respectée pour les mesures qui suivent.

Dans un deuxième temps, la stabilité thermique des matériaux a été étudiée pour déterminer les conditions opératoires adéquates avant les mesures rhéologiques. L'évolution de la viscosité

Chapitre II : Matériaux et méthodes

complexe (η^*), du module élastique (G') et du module visqueux (G'') en fonction du temps, à une déformation de 2% et une fréquence angulaire de 100 rad/s pendant une heure à 160°C, a permis de confirmer la présence ou l'absence d'instabilité des matériaux.

Enfin, les expériences ont été réalisées dans une gamme de fréquences allant de 0.1 à 600 rad/s, à une température de 160°C, tout en respectant le domaine de viscoélasticité linéaire précédemment défini.

II.4.5 Diffractions des Rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X (DRX, ou XRD en anglais pour X-Ray Diffraction) est une technique non destructive, largement utilisée pour l'étude et la caractérisation des matériaux. Elle joue un rôle essentiel dans de nombreux domaines scientifiques et industriels, en fournissant une vision détaillée de l'organisation atomique des matériaux.

La DRX repose sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques périodiques des matériaux cristallins. Dans ces matériaux, les atomes sont organisés selon une structure ordonnée, formant des plans réticulaires séparés par des distances caractéristiques appelées distances interréticulaires.

Lorsqu'un faisceau de rayons X, de longueur d'onde λ , est dirigé sur l'échantillon, les plans cristallins agissent comme des surfaces de réflexion. Si les conditions géométriques sont satisfaites, les rayons sont diffractés dans des directions précises, générant des pics de diffraction. Ces derniers apparaissent à des angles θ bien définis et sont décrits par la loi de Bragg [44]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.14})$$

Où :

d : Distance interfoliaire.

θ : Angle d'incidence des rayons X.

λ : Longueur d'onde de rayons X.

n : Nombre entier positif, appelé ordre de diffraction.

Cette relation permet de déterminer les distances interréticulaires à partir des positions angulaires des pics, et donc d'accéder à des informations structurales telles que la phase cristalline, le degré de cristallinité, la taille des cristallites ou les contraintes internes du matériau.

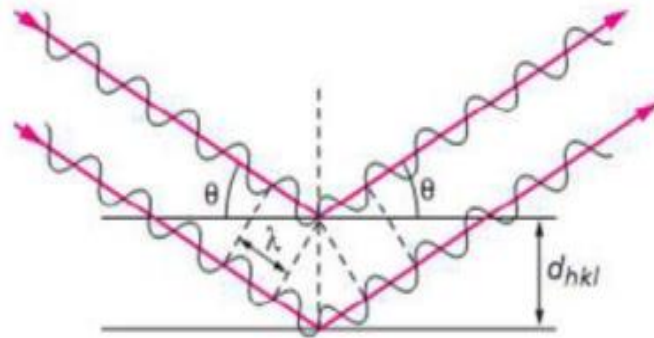


Figure II.10 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg [45].

Dans le cas des nanocomposites à base de polymères et d'argiles, la DRX est couramment utilisée pour évaluer la dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère et pour déterminer la morphologie finale du composite. En particulier, l'intercalation des chaînes polymères entre les feuillets d'argile entraîne une augmentation de la distance interfoliaire, se traduisant par un déplacement du pic basal 001 vers des angles 2θ plus faibles. À l'inverse, une exfoliation complète des feuillets conduit à la disparition de ce pic.

Ainsi, la DRX permet de distinguer les différentes structures obtenues (intercalées, exfoliées ou empilées) et constitue un outil essentiel pour contrôler la qualité des nanocomposites.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre RigakuMiniFlex 600, utilisant un rayonnement Cu K α (longueur d'onde $\lambda=1,54 \text{ \AA}$), associé à un monochromateur en graphite. L'appareil fonctionnait sous une tension de 45 kV et un courant de 30 mA. Les échantillons ont été placés dans un porte-échantillon en verre et scannés sur une plage de 2θ allant de 2° à 80° , à une vitesse de balayage de $2^\circ/\text{min}$.

II.4.6 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB, ou Scanning Electron Microscopy, SEM) est une technique d'imagerie utilisée pour observer les matériaux à l'échelle microscopique.

Cette technique est largement employée dans une grande variété de domaines scientifiques et industriels, tels que la science des matériaux, la géologie, le contrôle qualité industriel, l'archéologie, l'électronique, la nanotechnologie, et la biologie. Sa polyvalence s'explique par sa capacité à fournir des images à haute résolution ainsi que des informations détaillées sur la structure, la composition et la topographie des échantillons.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Le principe de fonctionnement du MEB repose sur la génération d'un faisceau d'électrons à partir d'un canon électronique. Ce faisceau est accéléré par une tension comprise entre 1 et 40 kV, puis focalisé à l'aide de lentilles électromagnétiques sur l'échantillon placé dans une chambre à vide. Ce dernier doit être sec, de petite taille, et généralement recouvert d'une fine couche conductrice s'il est isolant, afin d'éviter l'accumulation de charges électriques.

Lors du balayage de l'échantillon par le faisceau, différentes interactions se produisent, générant plusieurs types de signaux (électrons secondaires, rétrodiffusés, rayons X, etc.) qui sont collectés par des détecteurs pour former une image numérique visualisée à l'écran.

Dans le cadre de notre étude, des images de la structure des matériaux ont été obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope QUANTA 250, avec une tension d'accélération de 20 kV.

II.4.7 Microscope Optique à Lumière Polarisée (MOP)

La microscopie optique à lumière polarisée (MOP), également désignée par le terme anglais Polarized Optical Microscopy (POM), est une technique d'observation optique avancée, largement utilisée pour l'étude des matériaux anisotropes. Méthode non destructive, elle permet une visualisation en temps réel des modifications structurales internes des matériaux, notamment celles liées à la biréfringence.

Cette technique est basée sur deux parties : un polariseur, placé après la source lumineuse dans le chemin lumineux avant l'échantillon, et un analyseur (un deuxième polariseur) placé dans le chemin optique après l'échantillon, entre l'objectif et le système d'observation.

La source lumineuse émet une lumière composée d'ondes électromagnétiques oscillant dans toutes les directions. Le polariseur transforme cette lumière en une lumière polarisée plane, dont les oscillations sont limitées à une seule direction. Lorsque cette lumière traverse l'échantillon, celui-ci peut modifier son orientation en fonction de ses propriétés internes (notamment la biréfringence). L'analyseur, positionné perpendiculairement au polariseur, permet de détecter ces modifications de polarisation, révélant ainsi des détails sur la structure interne du matériau. Il est alors possible d'observer divers effets optiques, notamment des interférences colorées, en faisant tourner l'échantillon ou en ajustant l'orientation des polariseurs.

Dans le cadre de ce travail, les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique OLYMPUS BX41, couplé à une caméra numérique dotée d'un système d'acquisition en temps réel et reliée à un ordinateur via un logiciel de capture d'images. Le microscope est également

Chapitre II : Matériaux et méthodes

équipé d'une platine chauffante Mettler FP90, permettant l'application de rampes de température contrôlées ainsi que la tenue d'isothermes.

Les échantillons ont été préparés entre deux lames de verre, puis chauffés rapidement jusqu'à 160 °C, température supérieure à la température de fusion du polymère, avant d'être refroidis à une vitesse contrôlée de 10 °C/min jusqu'à la température de cristallisation. Les observations morphologiques ont été effectuées à un grossissement de $\times 10$.

Les polariseurs et analyseur sont orientés en configuration parallèle–parallèle, afin de mettre en évidence les motifs de croissance cristalline. La prise d'images a débuté dès le début du refroidissement, avec une fréquence d'acquisition fixée à un cliché toutes les deux secondes, permettant un suivi temporel précis de la cinétique de cristallisation.

II.5 Etudes préliminaires :

Cette étude préliminaire vise à caractériser le PBSu à travers différentes méthodes d'analyse. Les résultats obtenus offrent un premier aperçu de ses propriétés thermiques, structurales et mécaniques, constituant ainsi une base essentielle pour la suite du travail.

II.5.1 Caractérisation par analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

À partir de l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), les propriétés thermiques et physiques du PBSu ont été obtenues. Les thermogrammes correspondants sont présentés sur les figures II.11.

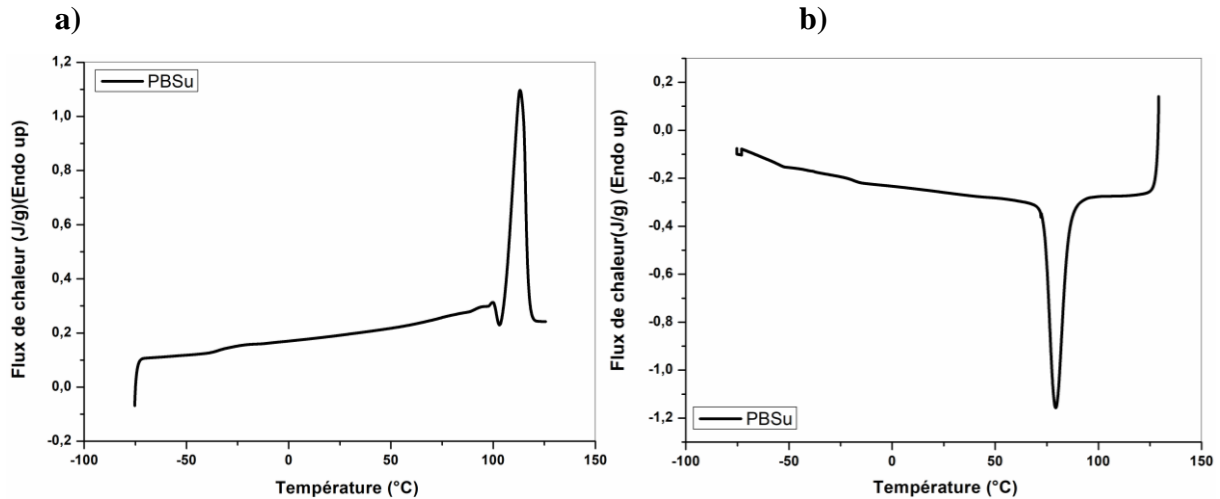


Figure II.11 : Thermogrammes DSC pour PBSu pur au cours de a) la seconde montée en température et b) la descente (le sens endothermique vers le haut).

Les thermogrammes DSC du PBSu présenté sur la Figure II.11, révèlent la présence d'un pic exothermique précédant la fusion dont le maximum correspond à la température de fusion ($T_f = 113.10\text{ °C}$). Sa transition vitreuse (T_g) est observée aux alentours de -34 °C .

Le thermogramme de la descente (figure.II.11.b) révèle l'existence d'un pic exothermique représentant la cristallisation à 79.29 °C . D'après nos calculs le taux de cristallinité est de 34 %.

Tableau II.2 : Caractéristiques thermiques obtenues en DSC du PBSu.

| Matrice | $T_g(\text{°C})$ | $\Delta H_m(\text{J/g})$ | $T_m(\text{°C})$ | $\Delta H_c(\text{J/g})$ | $T_c(\text{°C})$ | $X_c(\%)$ |
|---------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|-----------|
| PBSu | -34.4 | 37.5 | 113.1 | 45.7 | 79.3 | 34.0 |

II.5.2 Analyse spectroscopique par infrarouge a transformé de Fourier en réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) :

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) a été utilisée pour identifier les différents groupes fonctionnels présents dans le PBSu. Le spectre a été obtenu à partir d'échantillons solides et est exprimé en absorbance en fonction du nombre d'onde, dans la plage allant de $4000\text{ à }450\text{ cm}^{-1}$ (figure II.14).

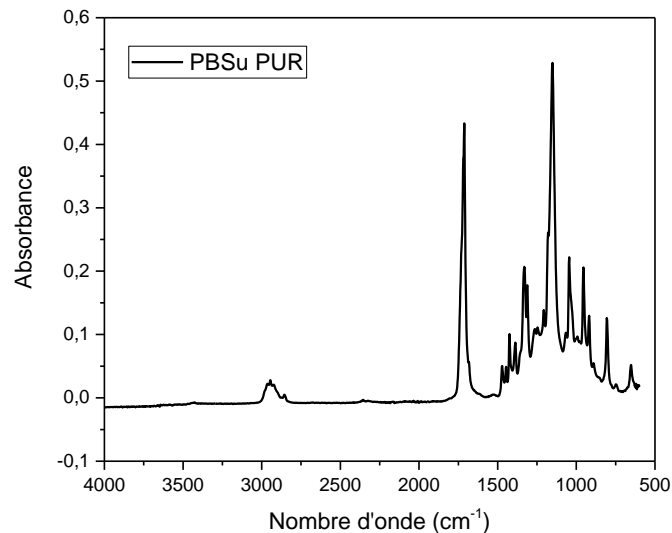


Figure II.12 : Spectre infrarouge du PBSu.

Le spectre infrarouge du PBSu révèle les bandes caractéristiques suivantes :

- Une bande d'absorption de faible intensité autour de 2944 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} , qui sont attribuées principalement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C–H du groupement CH_2
- Une bande d'absorption de forte intensité à 1713 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison carbonyle C=O des cétones aliphatiques.
- Vers $1720\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$: une bande fine et intense due à l'élongation des groupes carbonyle (C=O).
- A 1471 cm^{-1} , une bande d'absorption attribuée aux vibrations de déformation du groupement O- CH_2 .
- Des pics situés à $1446, 1425$ et 1387 cm^{-1} sont attribués respectivement aux vibrations de cisaillement du CH_2 , déformation asymétrique et symétrique du CH_2
- Deux bandes d'absorption caractéristiques aux groupements –C-O-C- des liaisons ester, la première à 1151 cm^{-1} très intense est relative à l'élongation asymétrique, et la deuxième est attribué aux vibrations d'élongation symétrique vers 1044 cm^{-1}
- Un pic à 955 cm^{-1} relative à la déformation de la liaison O-H du groupement acide carboxylique situé à l'extrémité de la chaîne polyester aliphatique.

II.5.3 Mesures rhéologiques

Une étude rhéologique a été effectuée afin d'évaluer les propriétés viscoélastiques du PBSu à l'état fondu.

La figure II.13 représente l'évolution du module de stockage (G'), du module de perte (G'') ainsi que de la viscosité complexe (η^*) en fonction de la déformation appliquée. La limite critique de déformation (ϵ_c), marquant le début du domaine de viscoélasticité non-linéaire, est située à environ 45% pour le PBSu. Au-delà de ces valeurs, le comportement entre dans un régime non linéaire où les modules (G' et G'') ainsi que la viscosité complexe (η^*) deviennent dépendants de la déformation.

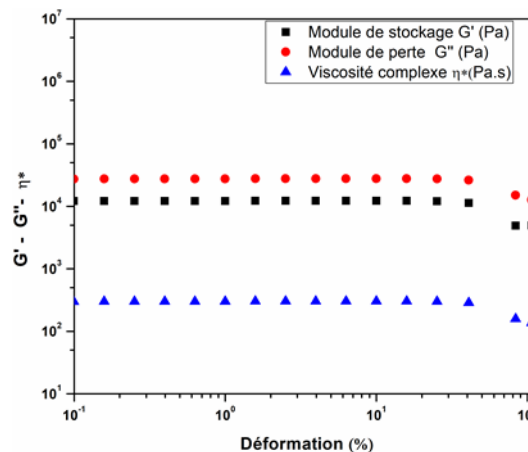


Figure II.13 : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction de la déformation pour le PBSu à 160°C.

Dans un deuxième temps, la stabilité thermique de notre polymère a été évaluée afin de déterminer les conditions opératoires adéquates pour les études rhéologiques. L'évolution de la viscosité complexe (η^*), du module de stockage (G') et du module de perte (G'') en fonction du temps à une déformation de 2% et une fréquence angulaire de 10 rad/s pendant une heure à 160°C est illustrée sur la figure II.14. Après une faible variation initiale des propriétés rhéologiques, les modules dynamiques et la viscosité complexe se stabilisent. Cette observation nous permet de considérer notre échantillon comme thermiquement stable dans ces conditions d'analyse.

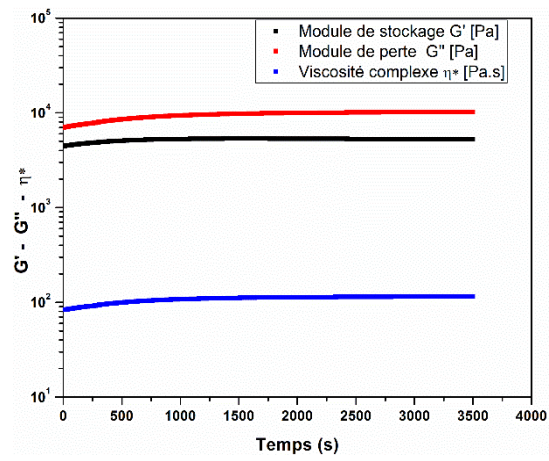


Figure II.14 : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps pour le PBSu à 160°C

Chapitre III : Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

Ce chapitre est consacré à l'étude comparative entre le PBS standard et un PBS étendu commercial (PBSu). Des tests rhéologiques, des caractérisations morphologiques et thermiques ont été utilisés dans le but d'évaluer l'impact de l'extension de chaîne sur ses propriétés.

III.1 Analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) :

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) a été utilisée pour identifier les différents groupes fonctionnels présents dans le PBS et le PBSu, ainsi que pour détecter les modifications structurales induites par l'extension de chaîne. Les spectres ont été obtenus à partir d'échantillons solides et sont exprimés en absorbance en fonction du nombre d'onde, dans la plage allant de 4000 à 450 cm^{-1} (figure III.1).

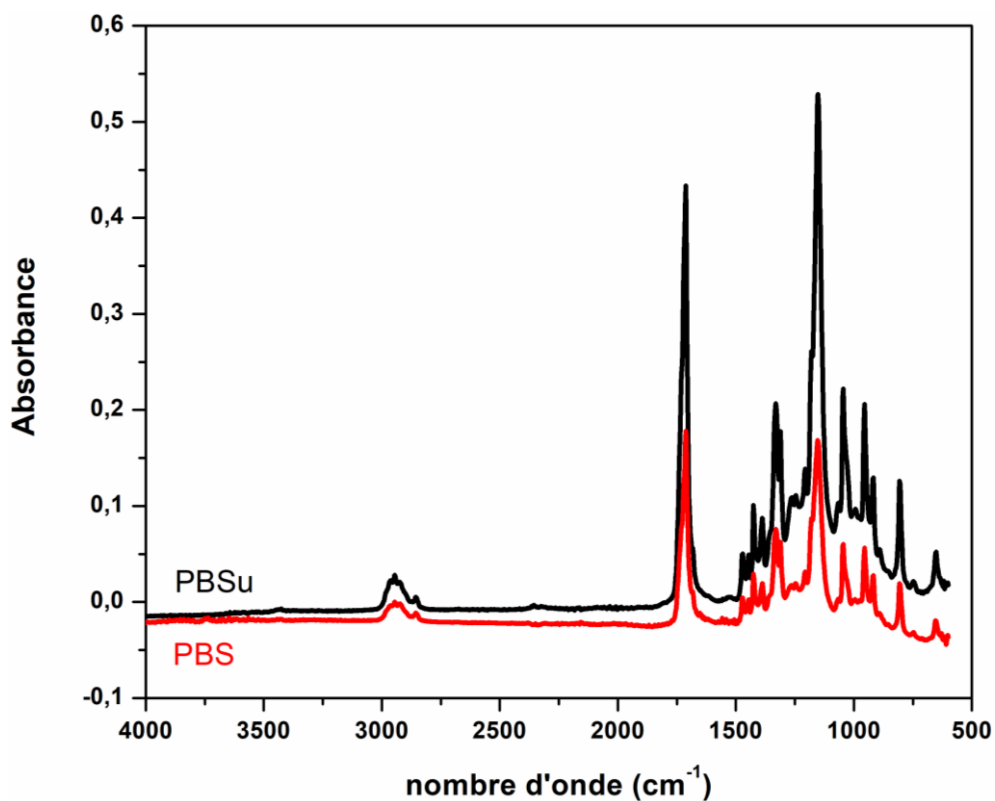


Figure III.1 : Superposition des spectres infrarouge du PBS et PBSu.

Le spectre infrarouge du PBS révèle les bandes caractéristiques suivantes [46]:

- Entre 3600 et 3000 cm^{-1} : une bande à faible absorbance, attribuée aux groupes hydroxyle terminaux.
- Entre 3000 et 2800 cm^{-1} : une bande correspondant aux vibrations d'élongation asymétriques

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

du groupe CH.

- Vers $1720\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$: une bande fine et intense due à l'élongation des groupes carbonyle (C=O).
- À 1210 et 1160 cm^{-1} : bandes correspondant à l'élongation des liaisons ester (C–O–C).
- À 1044 cm^{-1} : bande attribuée aux vibrations d'élongation du groupe O–C–C.
- À 956 cm^{-1} : un pic d'absorbance caractéristique du groupe C–OH des acides carboxyliques terminaux. A partir de la figure III.1 on observe une forte similitude entre les deux spectres, marquée par la présence des mêmes bandes d'absorption. Toutefois, une augmentation de l'absorbance est notée après extension de chaîne, suggérant une modification de la densité fonctionnelle ou de la conformation moléculaire. Par ailleurs, il a été rapporté que l'extension de chaîne diminue la densité de réticulation physique [47].

III.2 Stabilité thermique

L'étude de la stabilité thermique des deux matrices pures a été menée dans une plage de températures allant de la température ambiante à 500 °C . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.2

Selon les courbes thermogravimétriques, la température de dégradation du PBS se situe autour de 400 °C , tandis que celle du PBSu atteint 407 °C . Cela nous permet de conclure que l'extension de la chaîne a contribué à l'amélioration de la stabilité thermique du PBS

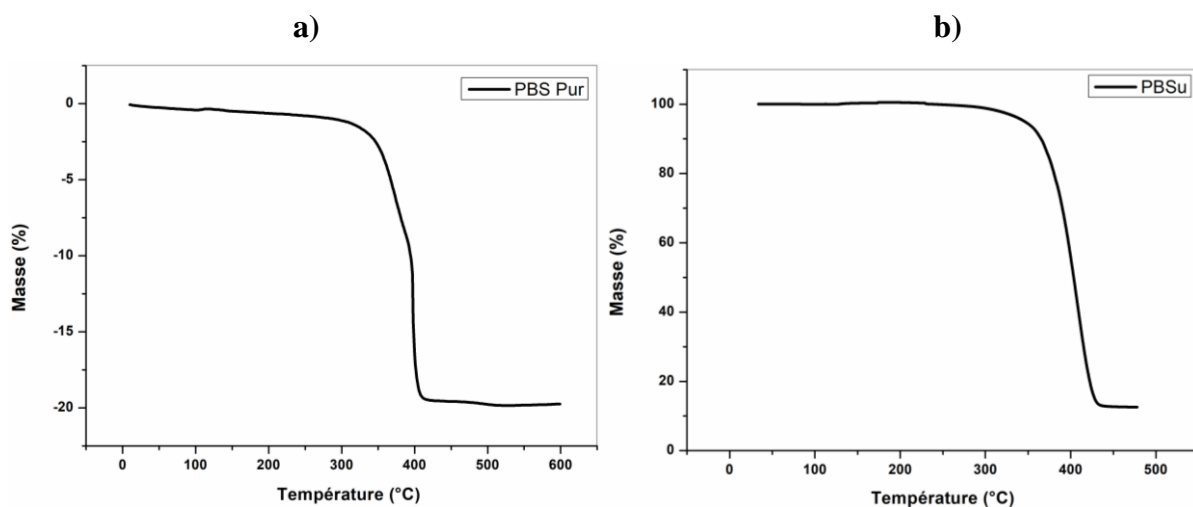


Figure III.2 : Thermogrammes de la variation de la masse en fonction de la température obtenue par analyse thermogravimétrie (ATG) pour a) PBS et (b) PBSu.

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

III.3 Propriétés physiques :

III.3.1 Comportement thermique

Les figures III.3 et III.4. représentent les thermogrammes correspondants aux propriétés thermiques et physiques du PBS et du PBSu obtenues par l'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

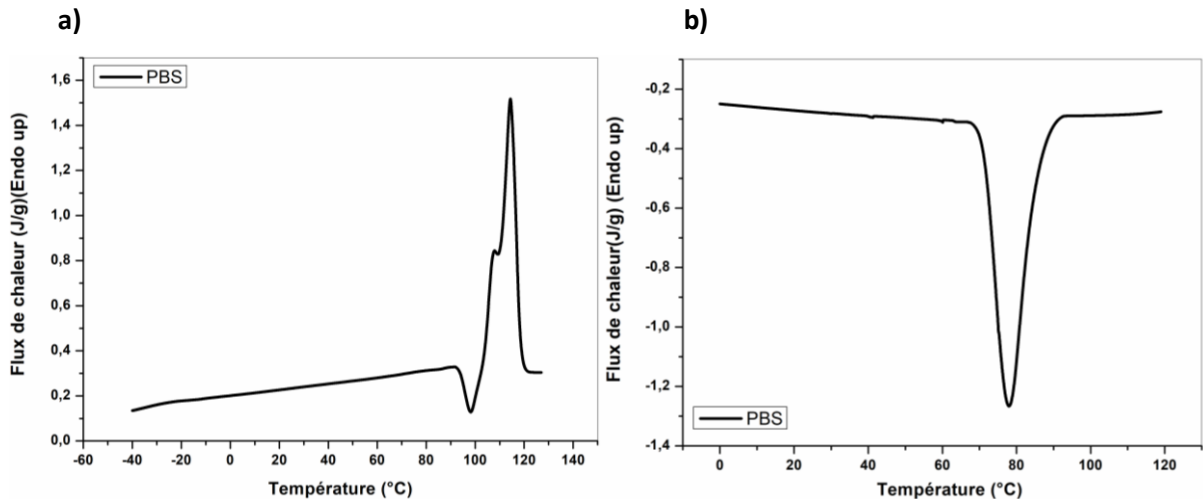


Figure III.3 : Thermogrammes DSC pour le PBS pur au cours de a) la seconde montée en température et b) la descente.

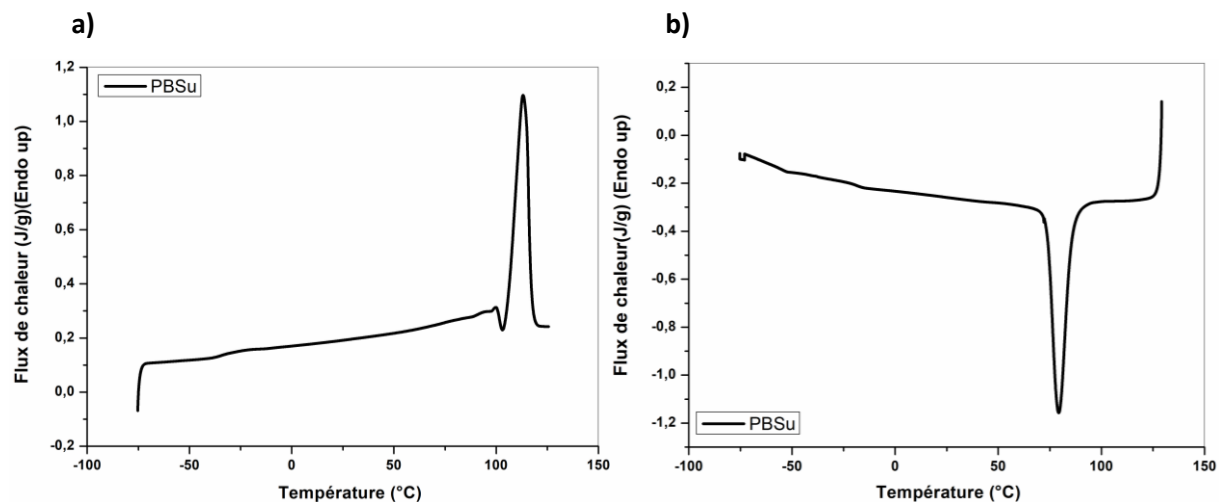


Figure III.4 : Thermogrammes DSC pour PBSu pur au cours de a) la seconde montée en température et b) la descente (le sens endothermique vers le haut).

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

Lors de la seconde montée en température, le thermogramme DSC du PBS (Figure III.3.a) révèle un pic exothermique précédant la fusion. Le maximum de ce pic correspond au processus de cristallisation froide qui se produit pendant le chauffage.

Ce comportement exothermique est dû à une recristallisation du polymère, indépendante du polymorphisme, comme l'ont démontré Wang et al [48]. Leurs travaux, confirmés par diffraction des rayons X, indiquent que tous leurs échantillons cristallisés à différentes températures présentaient la même structure cristalline (forme α).

Le comportement thermique du PBS est relativement complexe, avec la présence d'un double pic de fusion, typique d'un mécanisme de fusion/recristallisation/refusion. Ce double pic, observable sur la figure III.3.a, ne résulte pas d'un polymorphisme [49, 50], mais de la coexistence de cristaux ayant des épaisseurs lamellaires différentes [51, 52]. La transition vitreuse (T_g) du PBS est détectée aux environs de $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

Les thermogrammes DSC du PBSu présenté dans la figure III.4, révèlent également la présence d'un pic exothermique précédant la fusion. Cependant, contrairement au PBS, le PBSu présente un seul pic de fusion dont le maximum correspond à la température de fusion ($T_f=113.10\text{ }^\circ\text{C}$). Sa transition vitreuse (T_g) est observée aux alentours de $-34\text{ }^\circ\text{C}$.

Afin d'évaluer l'effet de cette extension sur les propriétés thermiques, l'ensemble des données extraites des thermogrammes est résumé dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques thermiques obtenues en DSC du PBS et PBSu.

| Matrices | $T_g(^\circ\text{C})$ | $\Delta H_m(\text{J/g})$ | $T_m(^\circ\text{C})(T_{m1}-T_{m2})$ | $\Delta H_c(\text{J/g})$ | $T_c(^\circ\text{C})$ | $X_c(\%)$ |
|----------|-----------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------|
| PBS | -30 | 57.9 | 114.3–107 | 54.6 | 77.98 | 52.51 |
| PBSu | -34.4 | 37.5 | 113.1 | 45.7 | 79.3 | 34.0 |

Les différences notables entre le PBS et le PBSu résident principalement dans leur domaine de fusion et leur taux de cristallinité. Le comportement thermique du PBS dans sa zone de fusion est en effet plus complexe que celui du PBSu.

Les valeurs regroupées dans le tableau montrent une diminution du taux de cristallinité ainsi que la température de transition vitreuse (T_g) pour le PBSu, comparativement au PBS. De plus,

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

on observe une modification dans les températures de fusion et de cristallisation, accompagné d'une réduction des enthalpies correspondantes.

L'extension de la chaîne augmente à la fois la masse moléculaire et le nombre d'enchevêtrements. Ces changements macromoléculaires peuvent perturber la régularité et la mobilité des chaînes, conduisant ainsi à une diminution du taux de cristallinité observée. De plus, l'augmentation des enchevêtrements et les réticulations peuvent gêner le processus de cristallisation, ce qui se traduit par des températures de cristallisation et de fusion plus basses, ainsi qu'une diminution des enthalpies de fusion et de cristallisation [49].

III.3.2 Etude des cinétiques de cristallisation

III.3.2.1 Comportement thermique (Analyse DSC) :

Il s'agit du suivi du taux de cristallinité (X_c) du matériau en fonction du temps de cristallisation (T_c). Pour chaque polymère l'étude a été menée comparativement en cristallisant les deux polymères à 70°C.

Les diagrammes obtenus par DSC pour le PBS et PBSu cristallisés à 70°C depuis l'état fondu pour différents temps de recuit variant de 0 minute à 300 minutes, sont représentés sur les figures III.5 et III.6.

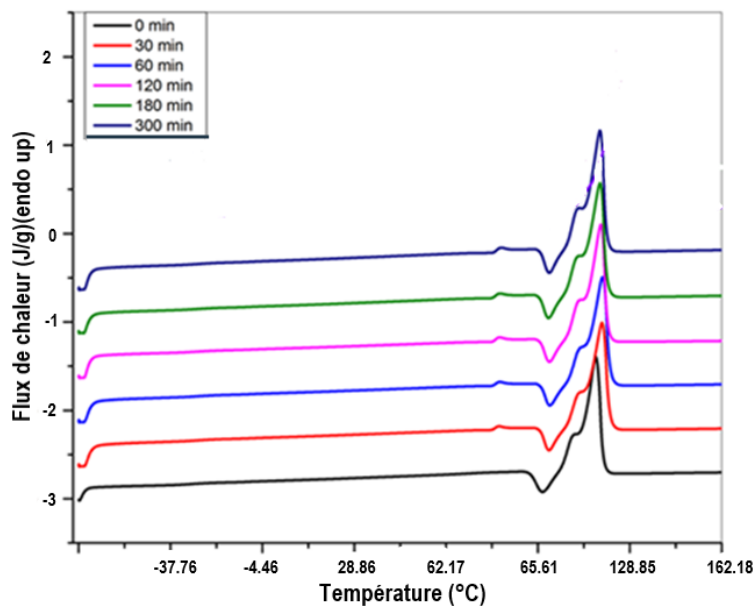


Figure III.5 : Thermogrammes DSC pour le PBS cristallisé à 70°C depuis l'état fondu à différents temps de recuit.

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

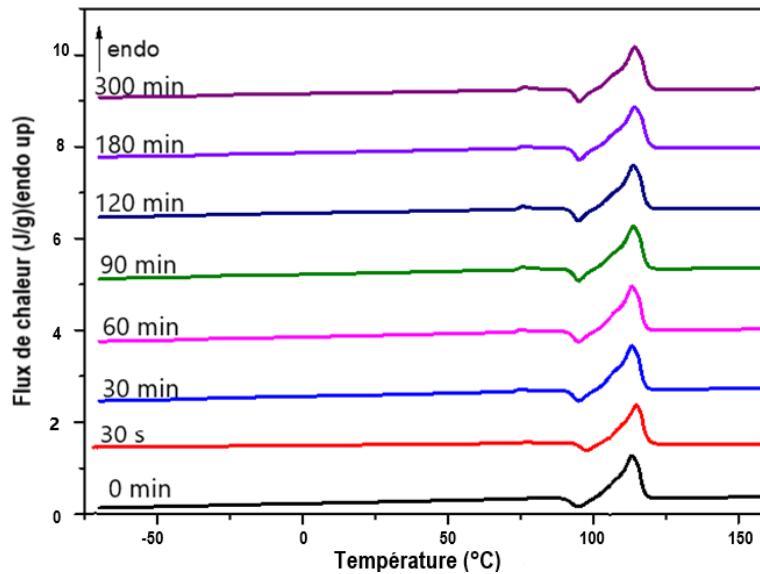


Figure III.6 : Thermogrammes DSC pour le PBSu cristallisé à 70°C depuis l'état fondu à différents temps de recuit.

Afin de mieux visualiser les différences de comportement thermique entre le PBS et le PBSu, un agrandissement de la zone correspondant aux pics exothermiques et à la zone de fusion a été réalisé. Cet agrandissement est présenté sur la figure III.7. Il permet d'observer avec davantage de précision la position, l'intensité et l'éventuel dédoublement des pics, facilitant ainsi l'interprétation des phénomènes thermiques tels que la cristallisation froide, la fusion et la recristallisation.

Le comportement thermique du PBS et du PBSu, observé par analyse DSC, présente une certaine complexité, comme le montre la figure ci-dessus. Les thermogrammes révèlent une succession de pics endothermiques et exothermiques.

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

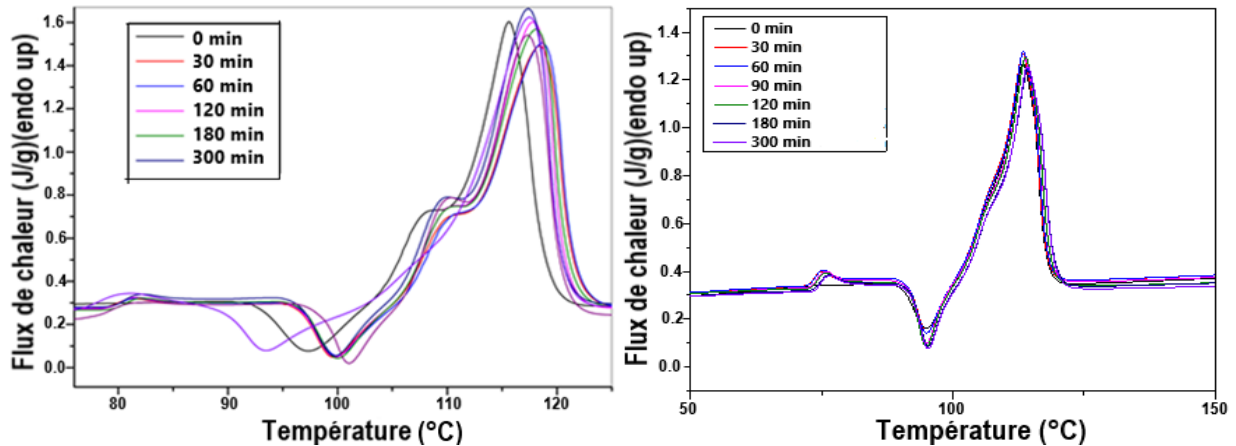


Figure III.7 : Agrandissement de la zone correspondant aux pics exothermiques et à la zone de fusion du PBS et PBSu

Tout d'abord, un pic exothermique apparaît aux alentours de 100 °C, précédant un pic endothermique situé vers 115 °C, lors d'une analyse effectuée à un taux de chauffage de 10 °C/min. Ce pic exothermique est attribué à un phénomène de recristallisation du polymère, non lié à un changement de structure cristalline (polymorphisme). Wang et al [48] ont confirmé cette interprétation en utilisant la diffraction des rayons X, démontrant que leurs échantillons, cristallisés à différentes températures, présentaient tous la même structure cristalline, correspondant à la forme α . Ainsi, une seule forme cristalline est impliquée, et les pics de fusion multiples observés lors des analyses DSC ne peuvent être expliqués par un polymorphisme.

Par la suite, la figure III.6 met en évidence la présence de trois pics endothermiques et d'un pic exothermique. Les températures T_{F1} , T_{F2} et T_{F3} correspondent respectivement aux températures des pics de fusion, classés de la plus haute à la plus basse.

Un dédoublement du pic de fusion (T_{F1} et T_{F2}) est observé, particulièrement marqué pour le PBS. Ce phénomène est généralement interprété comme résultant d'un mécanisme fusion – recristallisation – refusion, fréquemment rencontré chez les polymères semi-cristallins. Le dédoublement des pics peut refléter la présence de cristaux de tailles ou de degrés de perfection différents.

Ce dédoublement est moins prononcé dans le cas du PBSu, ce qui pourrait être dû à des modifications de la taille ou de la stabilité des cristaux induites par l'extension de chaîne. En effet, l'allongement des chaînes polymères influence la mobilité moléculaire et la cristallisation, affectant ainsi la structure cristalline formée.

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

Le troisième pic endothermique (T_{f3}) correspond à un pic de recuit, également appelé *annealing peak*. Sa présence dépend du temps de recuit appliqué aux échantillons. Il est absent dans les courbes enregistrées sans recuit préalable (0 min) pour les deux polymères, PBS et PBSu.

Ce pic a été observé dans de nombreux polymères semi-cristallins tels que le polystyrène isotactique [53–56], le poly (éthylène téréphtalate), le polysulfure de phénylène, le poly (triméthylène téréphtalate) et le polypropylène syndiotactique.

Les valeurs de ΔH_c et ΔH_f durant le recuit ainsi que celles de χ_c sont reportées dans les tableaux III. 2 et III.3 pour le PBS et PBSu respectivement.

Tableau III.2 : Les valeurs des ΔH_c , ΔH_f et χ_c du PBS à différents temps de recuit.

| Temps de recuit | ΔH_f (J/g) | ΔH_c (J/g) | χ_c |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------|
| 0 min | 49.08 | 7.90 | 0.44 |
| 30 min | 51.90 | 7.03 | 0.47 |
| 60 min | 52.06 | 6.48 | 0.47 |
| 120 min | 54.51 | 6.65 | 0.49 |
| 180 min | 55.50 | 6.33 | 0.50 |
| 300 min | 57.21 | 6.18 | 0.52 |

Tableau III.3 : Les valeurs des ΔH_c , ΔH_f et χ_c du PBSu à différents temps de recuit.

| Temps de recuit | ΔH_f (J/g) | ΔH_c (J/g) | χ_c |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------|
| 0 min | 40.30 | 5.473 | 0,3157 |
| 30 min | 47.61 | 6.642 | 0,3714 |
| 60 min | 48.02 | 6.942 | 0,3723 |
| 120 min | 48.37 | 7.290 | 0,3724 |
| 180 min | 48.65 | 7.311 | 0,3747 |
| 300 min | 49.48 | 7.405 | 0,3814 |

Le taux de cristallinité (X_c), calculé suivant l'équation (II.1), en fonction du temps de recuit pour le PBS et le PBSu est représenté sur la figure III.8.

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

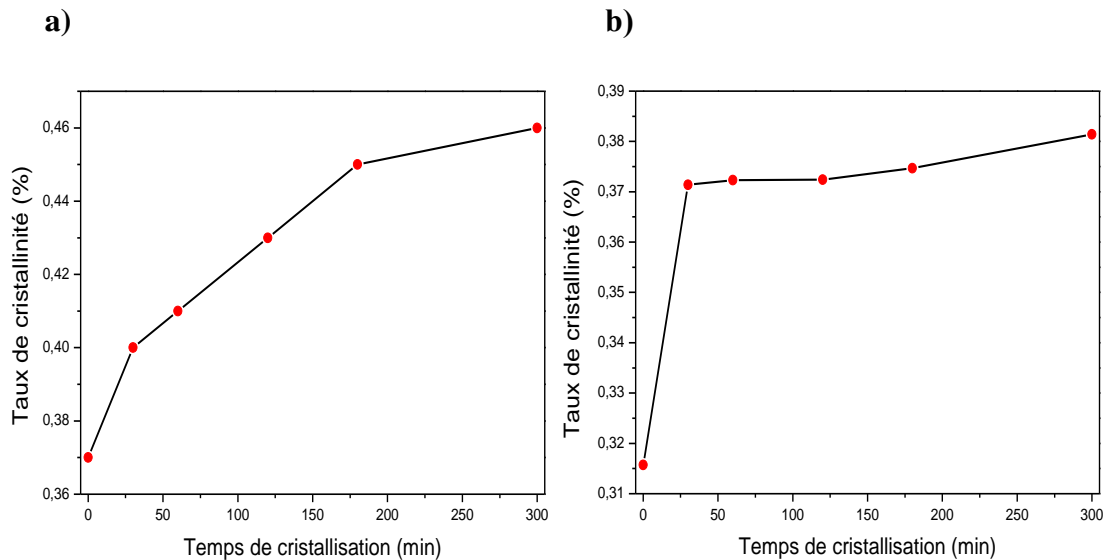


Figure III.8 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de cristallisation pour a) le PBS et b) le PBSu.

La figure III.8 montre que le PBS se cristallise plus rapidement que le PBSu et atteint des taux de cristallinité plus importants, ceci mène à conclure que l'extension de la chaîne influence la cinétique de cristallisation.

III.3.2.2 Effet de la température sur la cristallisation

Le PBS et le PBSu sont des polyesters semi-cristallins dont la structure cristalline et le degré de cristallinité influencent fortement les propriétés fonctionnelles telles que la transparence, la dégradabilité, la perméabilité et les propriétés mécaniques.

Parmi les paramètres structurants, la température de cristallisation a un impact direct sur la taille et la morphologie des sphérolites formés au sein des deux matériaux. Les figures III.9 et III.10 mettent en évidence ces différences de structure cristalline pour le PBS et le PBSu, cristallisés respectivement à 70 °C et 90 °C

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

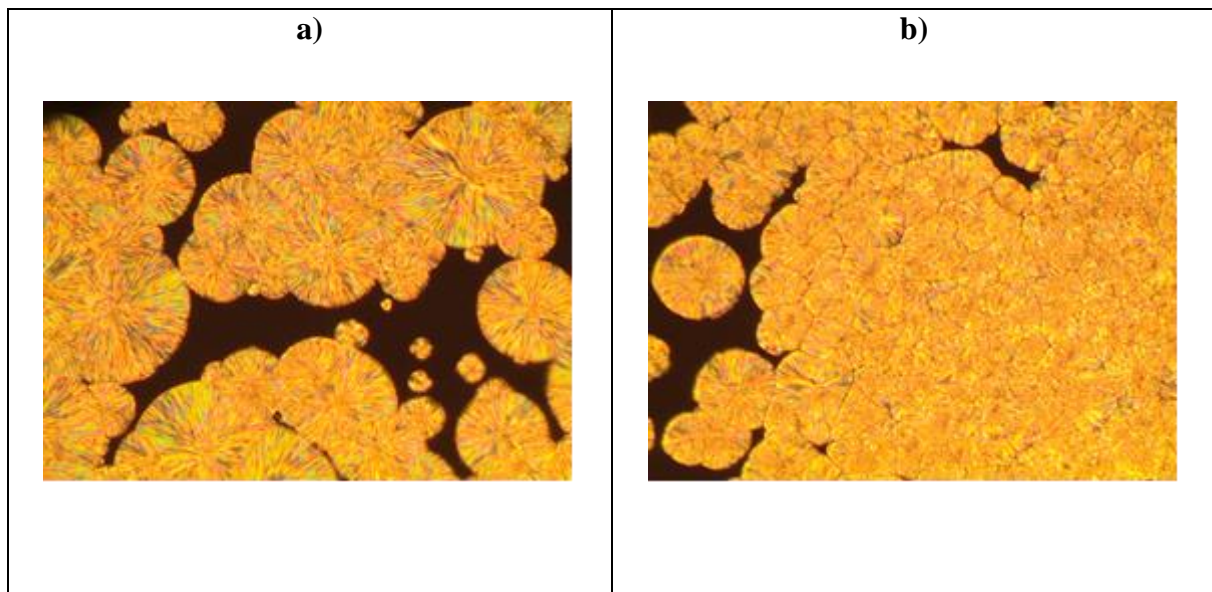


Figure III.9 : Images obtenues avec un microscope optique à lumière polarisée pour le PBS cristallisé à a) 70°C et b) 90°C.

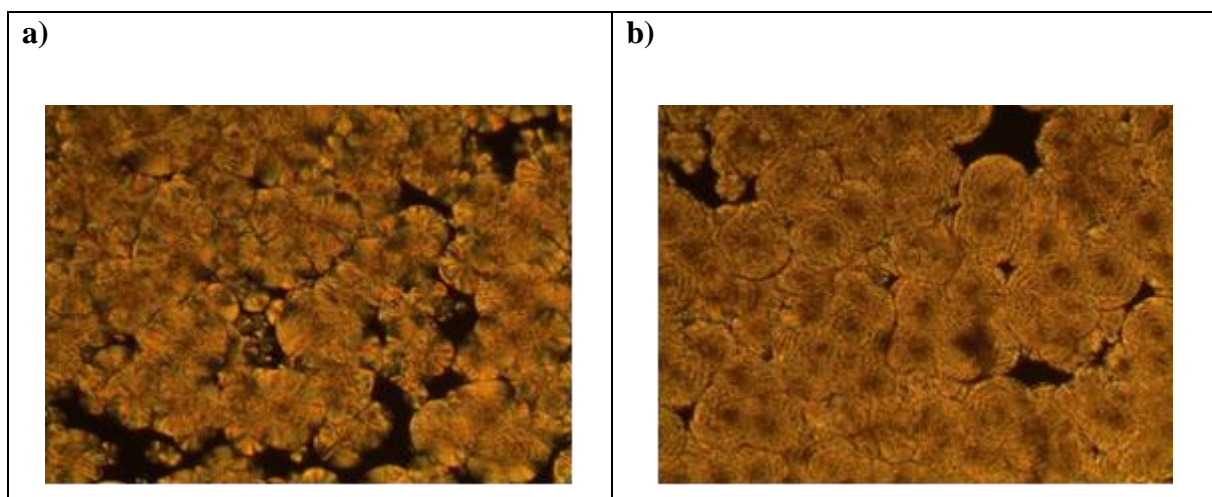


Figure III.10 : Images obtenues avec un microscope optique à lumière polarisée pour le PBSu cristallisé à a) 70°C et b) 90°C.

A 70°C, les deux polymères présentent des sphérolites bien définis avec des bandes biréfringentes circulaires, grises et brillantes. En revanche, à 90 °C, ces bandes disparaissent et une morphologie plus inhomogène est observée pour les deux systèmes.

Ce comportement indique que l'augmentation de la température de cristallisation affecte de manière similaire le processus de croissance cristalline dans le PBS et le PBSu, bien que l'extension de chaîne dans le PBSu puisse légèrement modifier la densité de nucléation ou la cinétique de croissance.

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

Gan et al [57] ont montré que l'épaisseur des lamelles cristallines dépend fortement de la température de cristallisation. Une cristallisation à température plus élevée conduit à des cristaux plus épais et plus stables, tout en réduisant la fraction amorphe. Cette tendance est clairement visible dans les deux matériaux étudiés, comme le confirment les observations morphologiques des figures III.9 et III.10.

La figure III.11 présente le domaine de fusion du PBSu cristallisé à différentes températures : 80 °C, 85 °C et 95 °C.

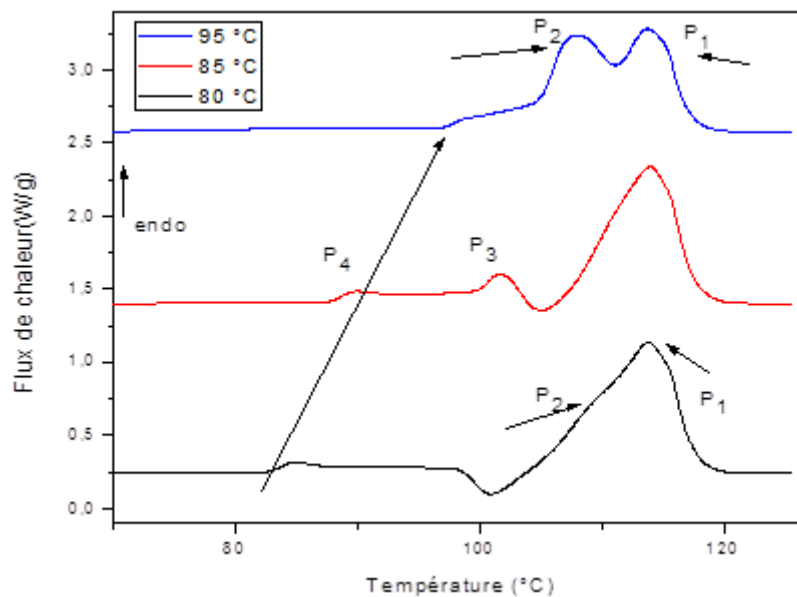


Figure III.11 : Les pics de fusion obtenus pour le PBSu cristallisé depuis l'état fondu à différentes températures : 80 °C, 85 °C et 95 °C.

Un double pic de fusion est observé pour des températures de cristallisation $T_c = 85\text{ °C}$ et $T_c = 90\text{ °C}$. Ce comportement a été largement étudié dans la littérature, ce qui a permis l'identification de deux pics distincts, notés P1 et P2 [58–60].

Selon les conditions de cristallisation, on met en évidence la présence de trois pics endothermiques (pour $T_c = 95\text{ °C}$ ou $T_c < 75\text{ °C}$), ou quatre pics endothermiques (pour $80\text{ °C} < T_c < 93\text{ °C}$), ainsi qu'un pic exothermique visible lorsque $T_c < 93\text{ °C}$, comme le montre la Figure III.11.

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

Les températures T_{f1} , T_{f2} , T_{f3} et T_{f4} correspondent aux pics de fusion, classés de la plus haute à la plus basse température. Le pic T_{f4} , de faible intensité, apparaît systématiquement à quelques degrés au-dessus de la température de cristallisation.

Ce pic, observé dans de nombreux polymères semi-cristallins, est généralement attribué à un phénomène de recuit, aussi appelé "annealing peak".

Pour expliquer l'origine du pic T_{f4} , certains auteurs ont proposé un modèle triphasique, comprenant une phase cristalline, une fraction amorphe rigide et une fraction amorphe liquide. Ce comportement a également été observé par Liu et al [61] dans le cas du polystyrène isotactique. En effet, lors d'un recuit à une température égale ou supérieure à la température de cristallisation mais inférieure à la température de fusion, la fraction amorphe mobile peut se transformer en fraction amorphe rigide, ce qui génère ce pic spécifique.

Le pic T_{f3} apparaît uniquement pour des températures de cristallisation supérieures à 80 °C. Le pic T_{f2} , quant à lui, émerge dès 70 °C et suit une évolution similaire à T_{f3} avec l'augmentation de la température de cristallisation. En revanche, la température de fusion T_{f1} reste pratiquement constante, indépendamment de T_c .

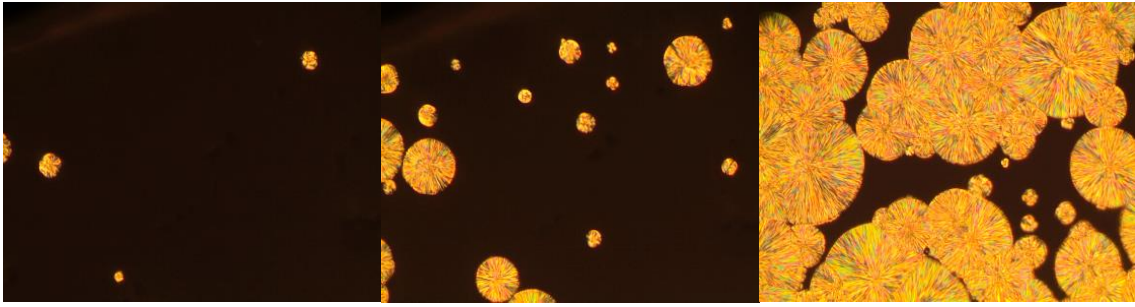
Des chercheurs ont pu mettre en évidence et confirmer par DSC modulée la présence de ces trois endothermes de fusion, attribués à deux phénomènes simultanés qui sont la présence de deux distributions différentes de lamelles ayant des stabilités thermiques différentes (T_{f2} et T_{f3}) et un phénomène de fusion-recristallisation ayant lieu lors du chauffage (T_{f1}).

III.3.2.3 Analyse microscopique :

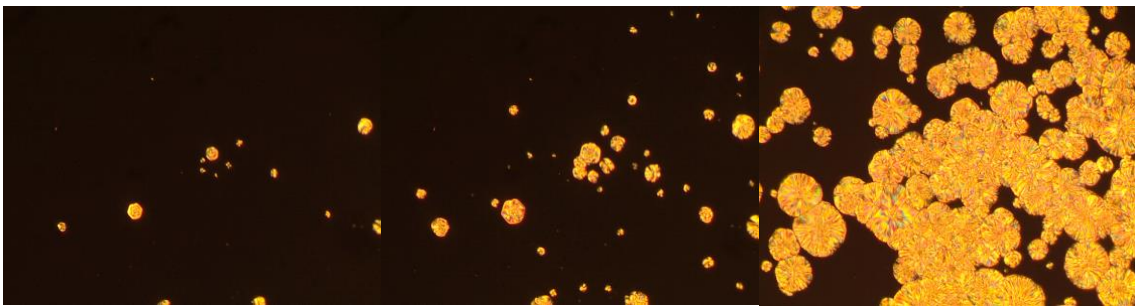
Afin de mieux comprendre les mécanismes de cristallisation et d'évaluer l'effet de la température sur la morphologie des deux polymères, une observation par microscopie optique en lumière polarisée croisée a été réalisée. Cette technique permet de suivre en temps réel la formation des sphérolites et de comparer l'influence de la température de cristallisation sur la taille, la densité et la croissance des structures cristallines du PBS et du PBSu. Les observations ainsi obtenues complètent les données thermiques et offrent une compréhension plus approfondie de la cinétique de cristallisation de ces polymères.

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

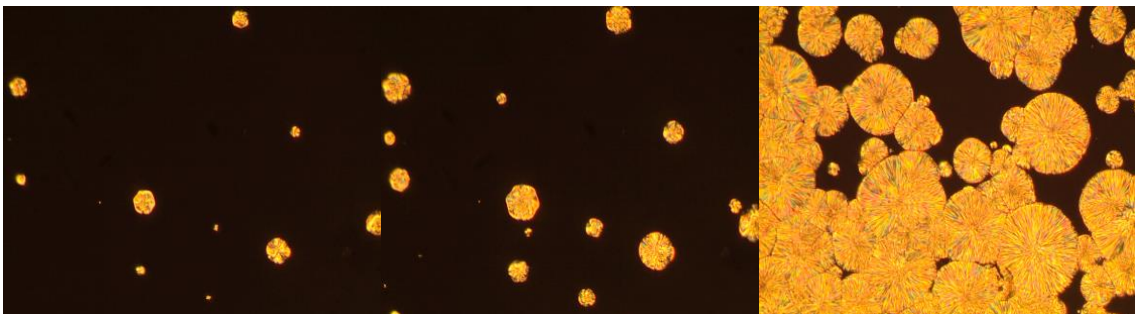
70°C



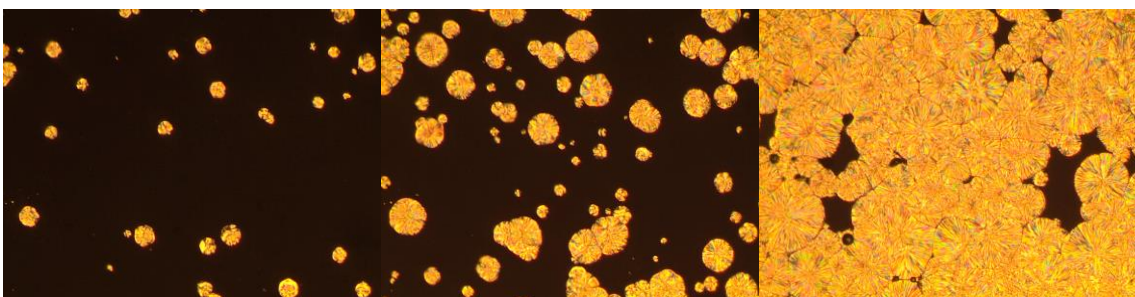
75°C



80°C



85°C



Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

90°C

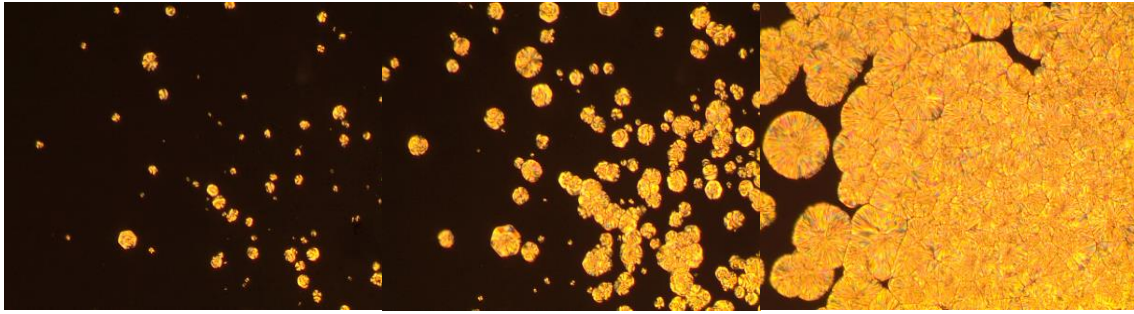
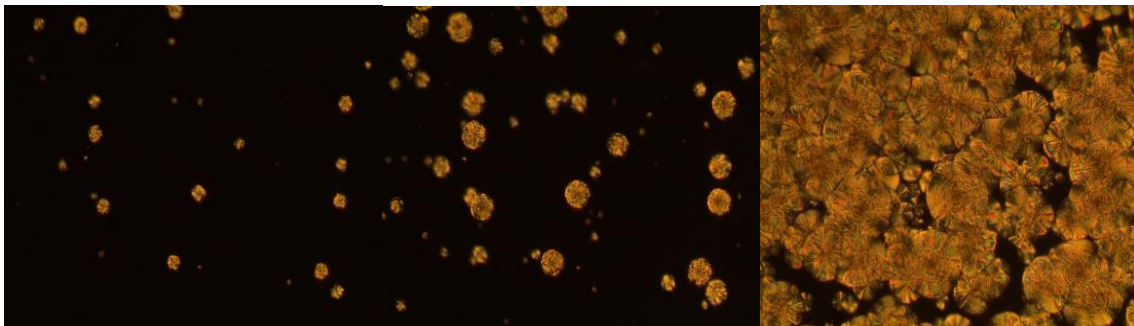
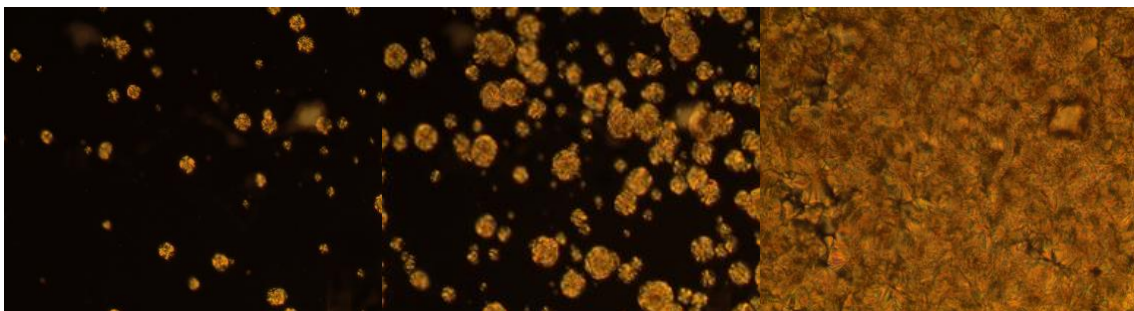


Figure III.12. Les photographies des sphérolites du PBS cristallisé depuis l'état fondu prises pour différents temps de cristallisation

70°C

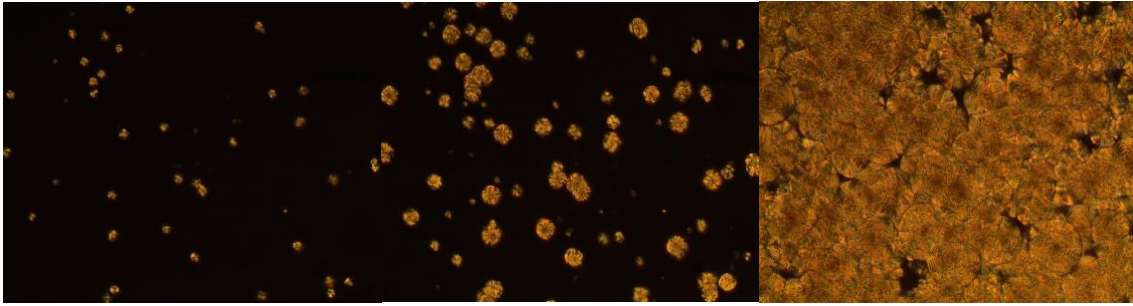


75°C

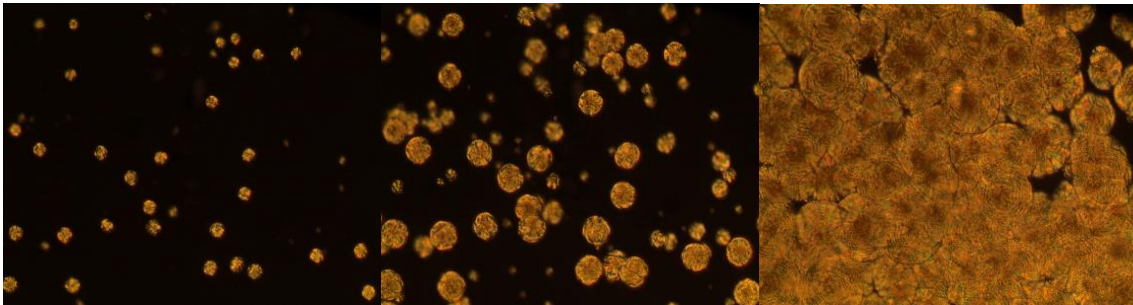


Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

80°C



85°C



90°C

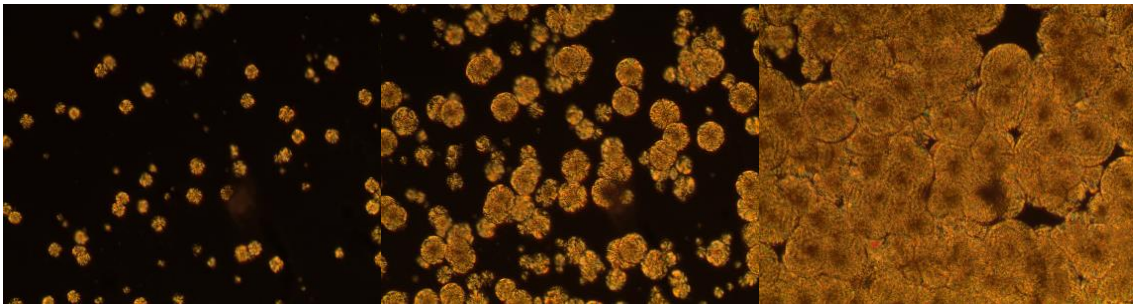


Figure III.13. Les photographies des sphérolites du PBSu cristallisé depuis l'état fondu prises pour différents temps de cristallisation

Les photographies issues de chaque condition de cristallisation pour le PBSu et le PBS sont présentées sur les figures III.12 et III.13. Ces figures illustrent les morphologies sphérolitiques des deux polymères après cristallisation à différentes températures, observées par la microscopie optique à polarisation croisée, avec un grossissement de 10×.

Au début de la cristallisation, les deux polymères présentent des noyaux primaires dispersés, plus nombreux dans le cas du PBSu. Ces noyaux évoluent ensuite en sphérolites bien définis,

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

caractérisés par des bandes biréfringentes circulaires grises et brillantes. Ces bandes deviennent moins visibles, voire disparaissent, à mesure que la température de cristallisation augmente.

L'élévation de la température de cristallisation s'accompagne d'une augmentation de la densité de nucléation ainsi que du taux de croissance des sphérolites. Toutefois, on remarque que les deux polymères mettent plus de temps à se cristalliser à température plus élevée, probablement en raison d'un équilibre entre ces deux phénomènes.

Comme le montrent les photographies, à mesure que le taux de cristallinité augmente une compétition germination/croissance s'opère, c'est-à-dire la croissance des sphérolites se poursuit alors même que de nouveaux noyaux apparaissent. Une fois le taux de cristallinité maximal atteint, la surface de l'échantillon est entièrement recouverte de sphérolites.

III.4 Propriétés rhéologiques :

Une étude rhéologique a été effectuée afin d'évaluer les propriétés viscoélastiques du PBS et du PBSu à l'état fondu, ainsi que l'effet de l'extension de la chaîne sur le comportement de nos polymères.

La figure III.14 représente l'évolution du module de stockage (G'), du module de perte (G'') ainsi que de la viscosité complexe (η^*) en fonction de la déformation appliquée. La limite critique de déformation (ϵ_c), marquant le début du domaine de viscoélasticité non-linéaire, est située à environ 3% pour le PBS et à 45% pour le PBSu. Au-delà de ces valeurs, le comportement entre dans un régime non linéaire, où les modules (G' et G'') ainsi que la viscosité complexe (η^*) deviennent dépendants de la déformation.

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

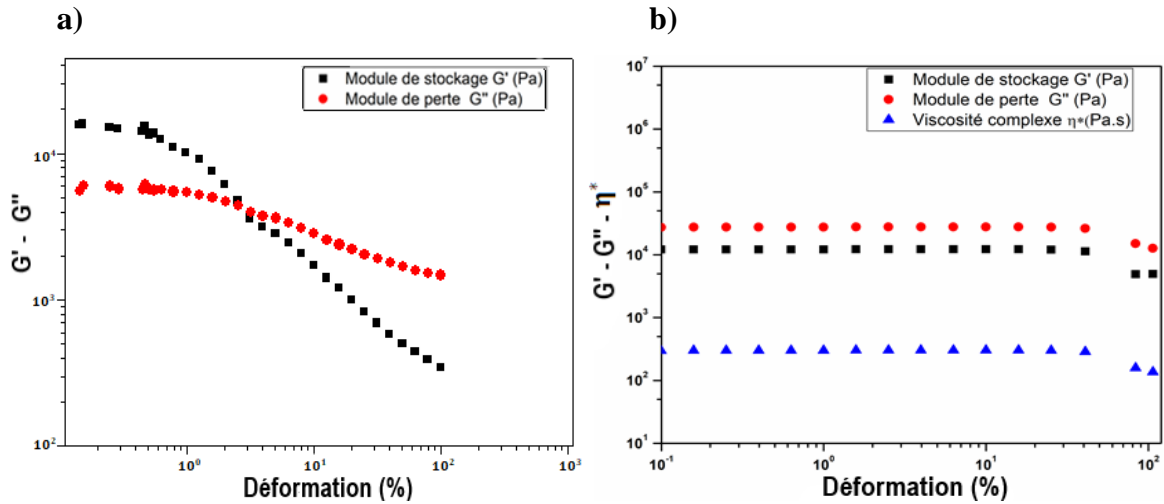


Figure III.14 : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction de la déformation pour a) PBS et b) PBSu à 160°C.

Dans un deuxième temps, la stabilité thermique de nos polymères a été évaluée afin de déterminer les conditions opératoires adéquates pour les études rhéologiques. L'évolution de la viscosité complexe (η^*), du module de stockage (G') et du module de perte (G'') en fonction du temps à une déformation de 2% et une fréquence angulaire de 10 rad/s pendant une heure à 160°C est illustrée sur la figure III.15. Après une faible variation initiale des propriétés rhéologiques, les modules dynamiques et la viscosité complexe se stabilisent. Cette observation nous permet de considérer nos échantillons comme thermiquement stables dans ces conditions d'analyse.

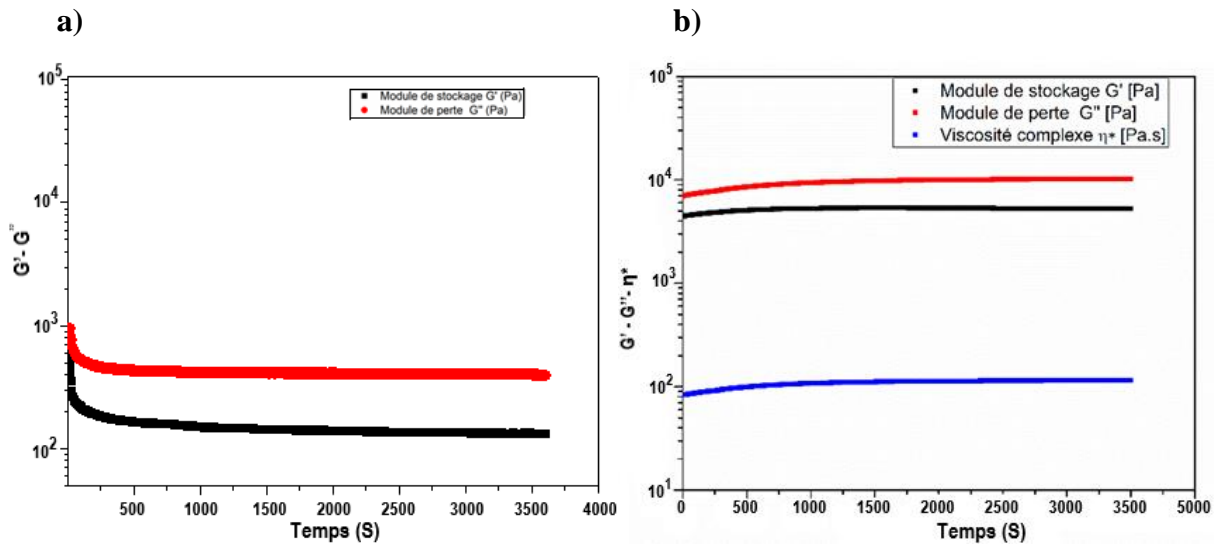


Figure III.15 : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps pour a) PBS et b) PBSu à 160°C.

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

La figure III.16 présente les variations des modules dynamiques (G' et G'') et de la viscosité complexe (η^*) en fonction de la fréquence angulaire pour le PBS et le PBSu.

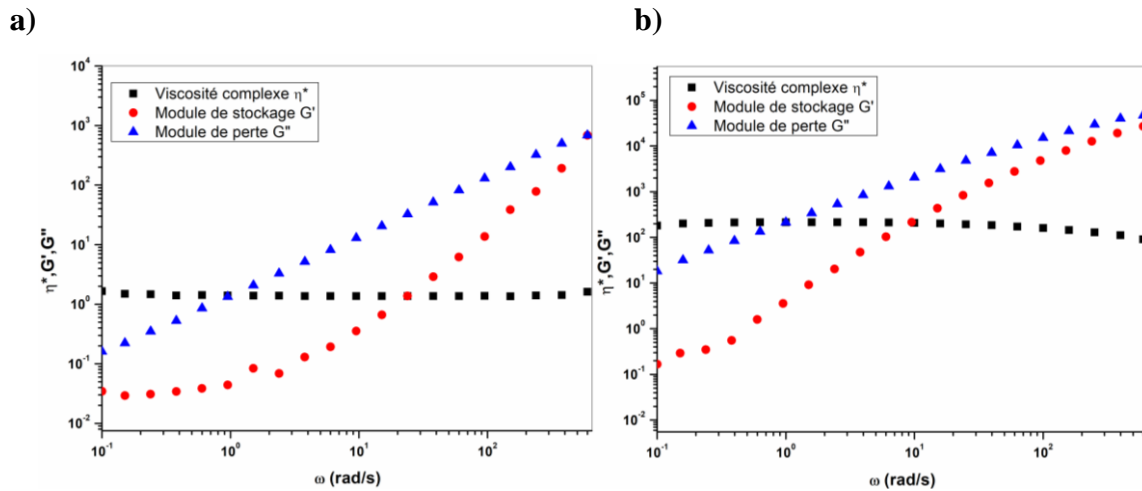


Figure III.16 : Evolution de module de stockage G' , module de perte G'' et de la viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de la fréquence angulaire (ω) pour (a) PBS (b) PBSu à 160°C.

Le comportement rhéologique du PBS est celui d'un polymère newtonien, comme le montre la figure III.16.a. Le plateau newtonien est caractérisé par l'indépendance de la viscosité complexe (η^*) vis-à-vis de la fréquence angulaire. A basse fréquence, le module de stockage (G') et le module de perte (G'') du PBS augmentent avec l'augmentation de la fréquence angulaire, ce qui est lié à la réponse en temps de relaxation des chaînes de polymères. De plus, le module de perte (G'') est supérieur au module de stockage (G') sur toute la gamme de fréquences, ce qui indique une dominance de la composante visqueuse sur la composante élastique ce qui est probablement lié à l'absence d'interactions fortes entre chaînes.

En revanche, le PBSu (figure III.16.b) présente un comportement viscoélastique plus complexe. À faible fréquence, il conserve un comportement newtonien qui est indépendant de la fréquence, tandis qu'à haute fréquence, un comportement pseudo-plastique est observé, caractérisé par une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la fréquence. On note également un croisement des modules à une fréquence critique ω_r (où $G' = G''$), correspondant à l'inverse du temps de relaxation caractéristique ($\omega_r = 1/\tau_r$), comme le décrit le modèle de Maxwell.

Afin d'étudier l'effet de l'extension de chaîne sur les propriétés viscoélastiques du PBS, les rhéogrammes du PBS et du PBSu sont superposés sur la figure III.17. Le comportement rhéologique du PBS, de type newtonien, évolue vers un comportement pseudo-plastique

Effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS

(rhéofluidifiant) avec l'extension de chaîne (PBSu). Cette modification est directement liée à l'augmentation de la masse moléculaire et, par conséquent, à l'augmentation des enchevêtrements de chaînes et à la gêne stérique qui en découle (effet de l'extension de chaîne).

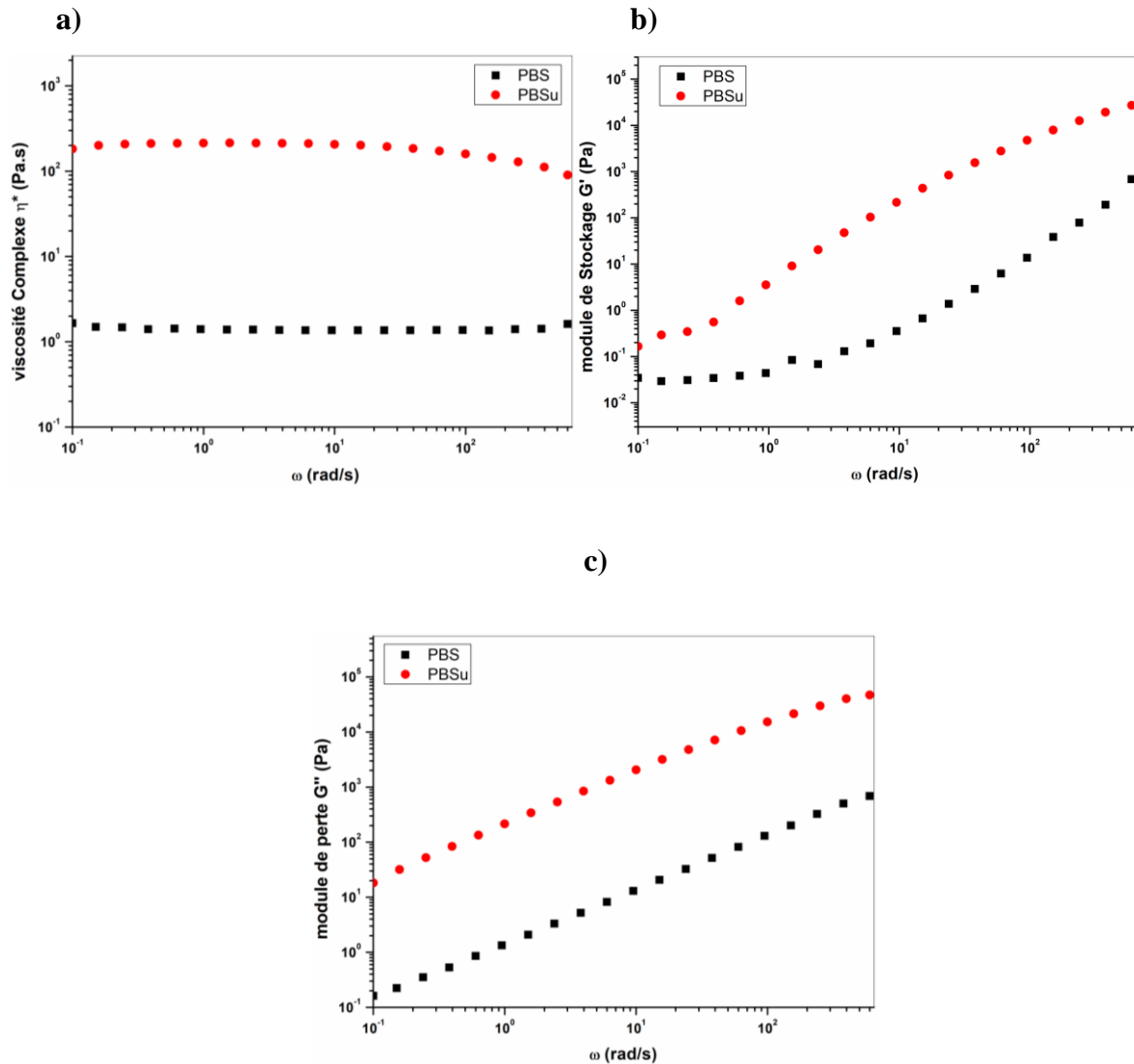


Figure III.17 : Superposition (a) de la viscosité complexe, (b) du module de stockage G' et (c) du module de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire ω pour le PBS et le PBSu.

On observe une augmentation nette de la viscosité complexe, de G' et de G'' après l'extension de chaîne, indiquant une élévation de la masse molaire [62]. De plus, la modification de la zone terminale du comportement rhéologique du PBSu suggère une plus grande difficulté de démêlement des chaînes, due aux enchevêtrements.

En conclusion, l'extension de chaîne améliore significativement les propriétés micromécaniques du PBS.

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBSu

La présente partie traite et met en avant l'effet d'associer trois différentes charges sur l'ensemble des propriétés de la matrice biodégradable PBSu. Des tests rhéologiques, des caractérisations morphologiques et thermiques ont été utilisés pour étudier l'état de dispersion des charges dans la matrice PBSu d'une part, et comprendre l'effet de leur incorporation sur les différentes propriétés étudiées d'autre part.

IV.1 Structure et morphologie des composites et nanocomposites à matrice PBSu :

La présente section examine l'effet de l'association de trois types de charges sur l'ensemble des propriétés de la matrice biodégradable le poly (1,4-butylène succinate) étendu au 1,6-diisocyanatohexane. Plusieurs techniques ont été mises en œuvre afin d'analyser la morphologie du matériau ainsi que les modifications structurales induites par les charges, et ce, dans le but de mieux comprendre leur influence sur les propriétés globales de la matrice.

IV.1.1 Analyse des nanocomposites par le FTIR

IV.1.1.1 Cas du PBSu/SiO₂ nanocomposites

La figure IV.1 présente les spectres ATR-FTIR des nanoparticules de SiO₂, du PBSu et des nanocomposites PBSu/SiO₂.

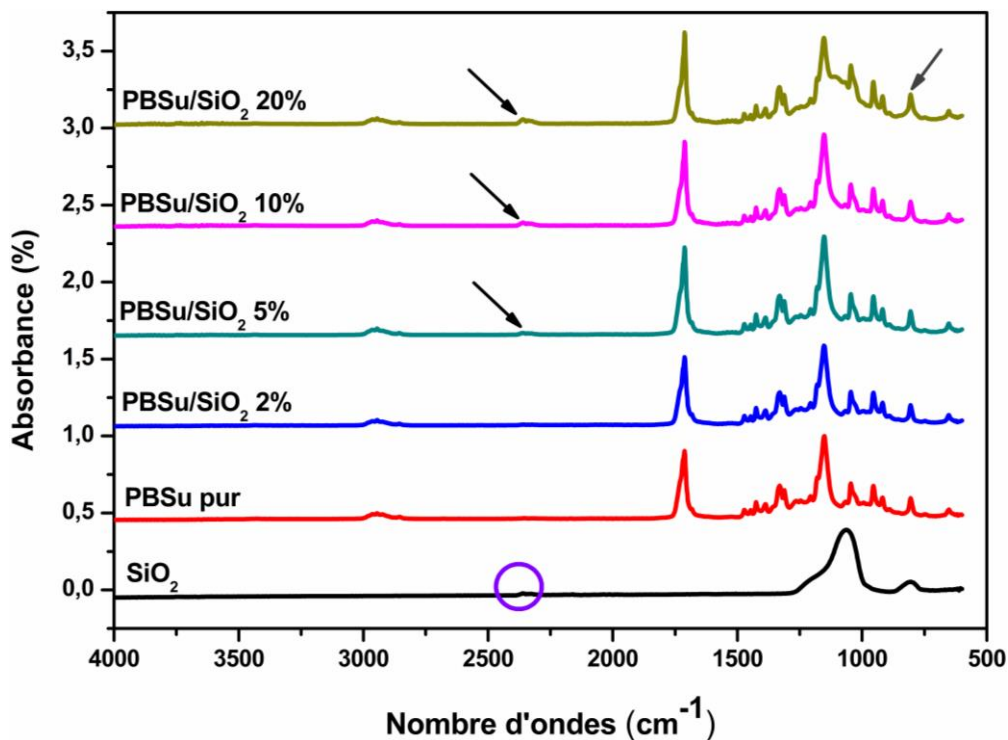


Figure IV.1 : Spectres ATR-FTIR de la silice (SiO₂), du PBSu et des nanocomposites PBSu/SiO₂

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

Pour le spectre du SiO₂ pur, le pic d'absorption à 800 cm⁻¹ est associé à la vibration d'élongation symétrique des liaisons Si–O–Si. La bande située autour de 1060 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si–O–Si, qui constitue la bande la plus intense du spectre.

De plus, le doublet d'absorption à 2360 et 2340 cm⁻¹ peut être attribué aux pics correspondant au CO₂ absorbé [63].

Une distinction est observée entre les spectres du PBSu, PBSu/SiO₂ 10% et PBSu/SiO₂ 20% dans la zone de 1120–1056 cm⁻¹. Cette différence se manifeste par un chevauchement entre le pic à 1151 cm⁻¹, attribué au groupe ester du PBSu, et le pic à 1064 cm⁻¹, correspondant aux vibrations des liaisons Si–O–Si. Ce phénomène peut être attribué à l'incorporation des nanoparticules de silice, qui induit des interactions significatives au sein du nanocomposite.

Cela est en accord avec les travaux de Peyki et al., qui ont montré que l'augmentation de la concentration en SiO₂ entraîne une augmentation progressive de l'intensité de la bande Si–O–Si dans la zone de 1080–1100 cm⁻¹ dans les films composites de polyamide contenant des nanoparticules [64].

IV.1.1.2 Cas du PBSu/MMT

Les spectres FTIR de la montmorillonite K10, du PBSu et des nanocomposites PBSu/MMT sont présentés sur la figure IV.2.

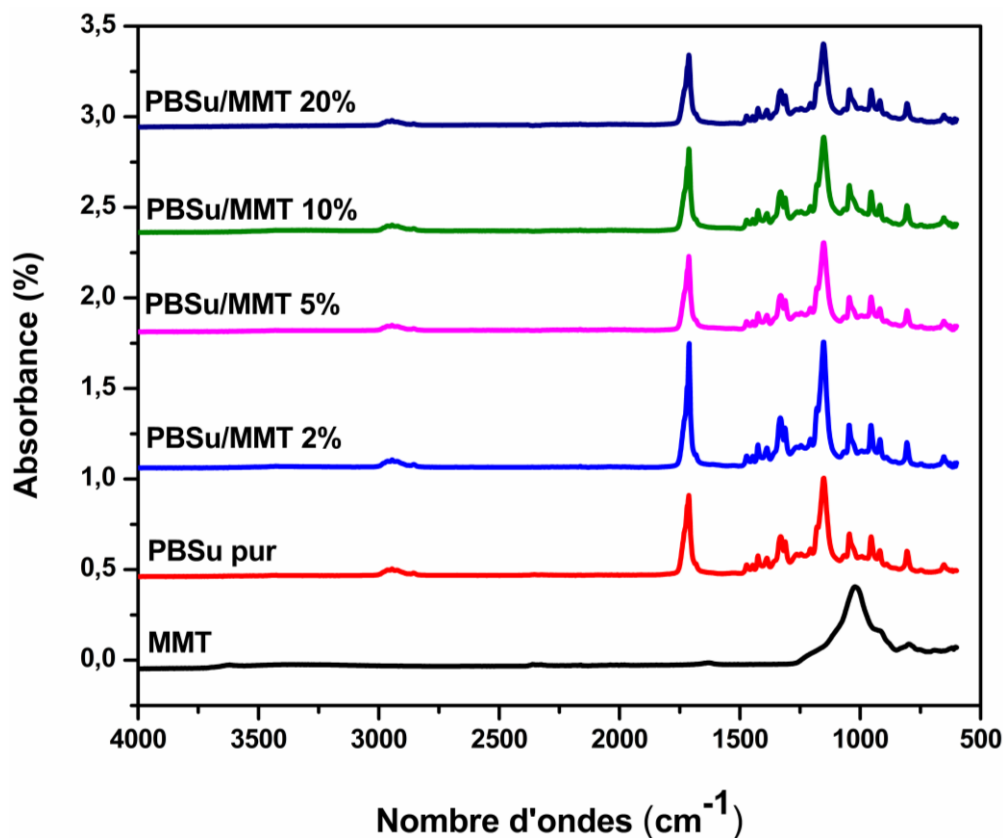


Figure IV.2 : Spectres ATR-FTIR de la MMT, du PBSu et des nanocomposites PBSu/MMT. Pour le spectre de la MMT, le pic d'absorption à 795 cm^{-1} correspond à l'élongation symétrique du quartz, ce que Ravisankar et al. ont identifié comme étant la présence de quartz dans l'argile [65].

La bande située autour de 1022 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si–O–Si.

Un pic de très faible intensité à 1630 cm^{-1} est attribué à la déformation de la liaison O–H de l'eau. Un autre pic à 3370 cm^{-1} traduit la vibration d'élongation de la liaison O–H. La présence d'une large bande à $3611,28\text{ cm}^{-1}$ (vibration des molécules d'eau libre, correspondant à l'élongation H–O–H des molécules d'eau) dans l'argile indique que cette dernière est hydrophobe, car l'intensité du pic d'élongation O–H libre est faible [66, 67].

IV.1.1.3 Cas du PBSu/Fibre d'Alfa

La figure IV.3 présente les spectres FTIR des fibres cellulosiques d'Alfa après traitement alcalin, du PBSu pur ainsi que de ses composites renforcés par des fibres d'Alfa.

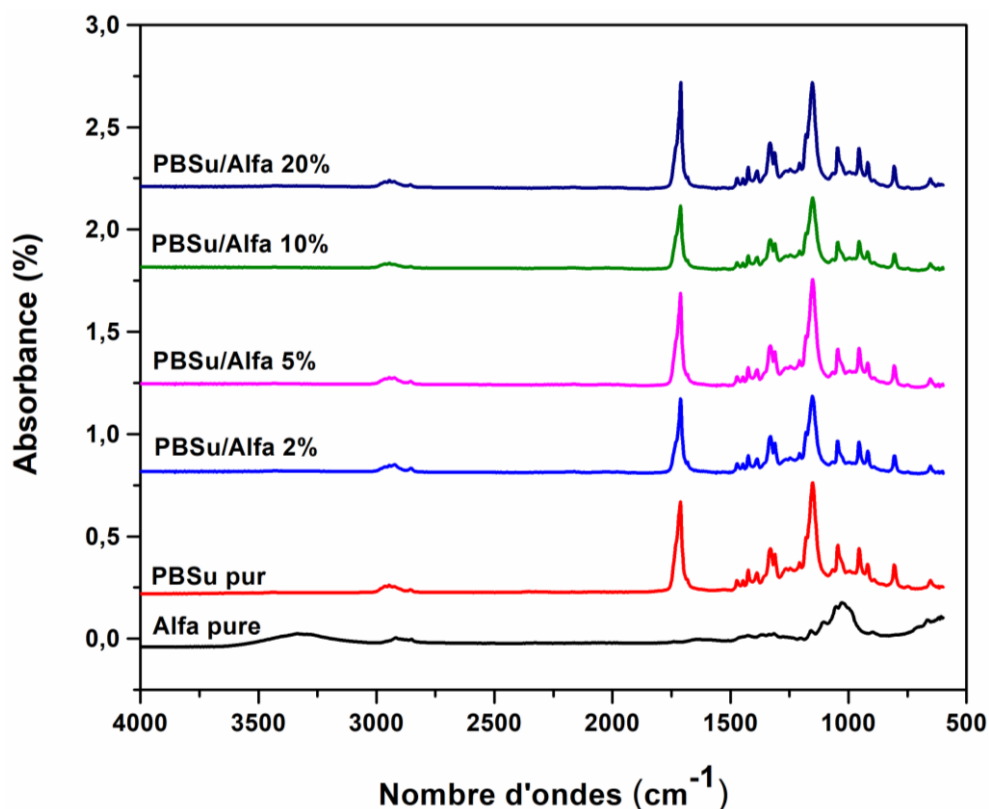


Figure IV.3 : Spectres ATR-FTIR des fibres d'Alfa, du PBSu et des composites PBSu/Alfa

Pour les fibres d'Alfa, le spectre met en évidence plusieurs bandes caractéristiques : une vibration d'élongation à 3329 cm^{-1} correspondant aux groupements hydroxyles -OH ; deux bandes d'absorption à 2850 et 2910 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement CH_2 ; une bande de déformation entre 1420 et 1330 cm^{-1} liée à la liaison O-H des groupements alcool ; et une bande intense à 1029 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-O .

Les bandes d'absorption caractéristiques du PBSu sont observées dans tous les systèmes composites. Toutefois, une variation d'intensité des pics est notée en fonction de la teneur en fibres d'Alfa : une diminution est observée pour les composites à 2 % et 10 %, tandis qu'une augmentation est enregistrée pour ceux à 5 % et 20 %. Ces variations peuvent être attribuées aux interactions entre la matrice PBSu et les fibres d'Alfa, qui modifient l'environnement chimique local des groupements fonctionnels

IV.1.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) du PBSu et ses composites

IV.1.2.1 Cas du PBSu/SiO₂

La morphologie des nanocomposites PBSu/SiO₂ a été analysée par MEB, comme le montre la figure IV.4.

On observe que le PBSu/SiO₂ 2% présente une bonne dispersion des particules au sein de la matrice. De plus, on observe une morphologie filamenteuse, liée à l'orientation cristalline du polymère. Le composite PBSu/SiO₂ 20% présente une surface bien homogène, avec des particules de SiO₂ uniformément incorporées dans la matrice.

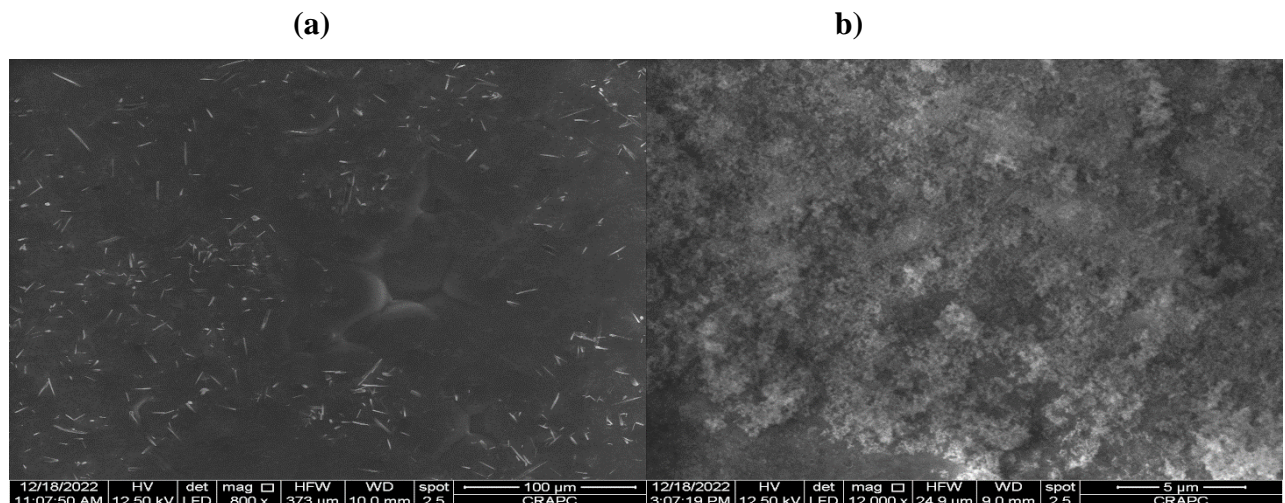


Figure IV.4 : Images MEB des nanocomposites : a) PBSu/SiO₂ 2% et b) PBSu/SiO₂ 20%

IV.1.2.2 Cas du PBSu/MMT

Une bonne dispersion aléatoire de l'argile, avec des tailles de particules variées, a été observée dans la matrice PBSu pour des teneurs de 2 % et 20 % en poids. Le composite PBSu/MMT 2% présente une surface lisse. L'incorporation de l'argile dans la matrice polymère diminue la régularité de la surface, et une teneur plus élevée en argile conduit à une rugosité plus marquée, comme illustré sur la figure IV.5.

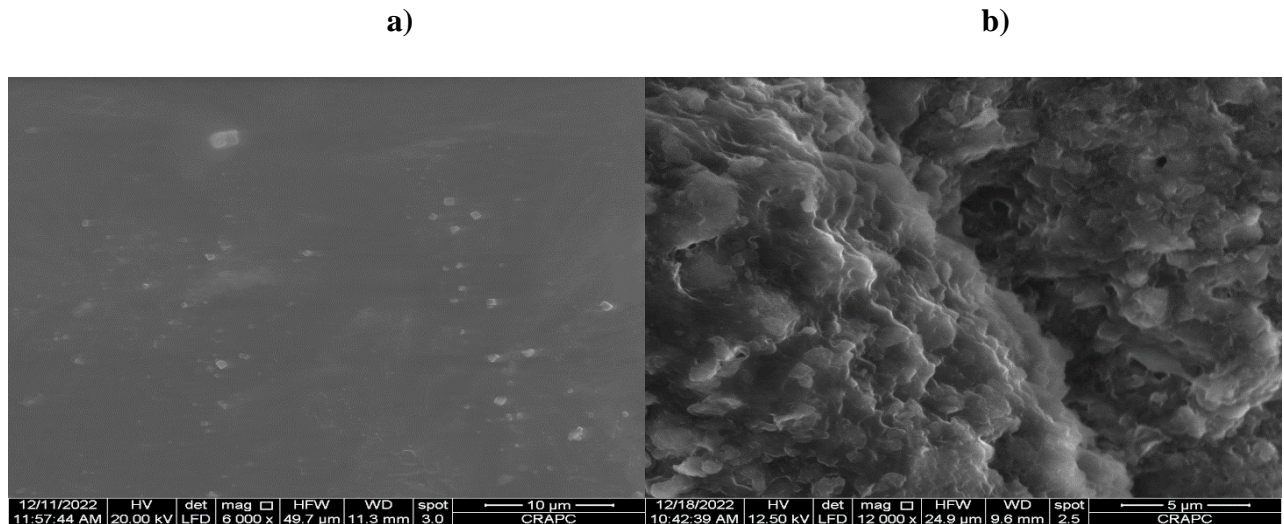


Figure IV.5 : Images MEB des nanocomposites : a) PBSu/MMT 2% et b) PBSu/MMT 20%

IV.1.2.3 Cas du PBSu/Fibre d'alfa

La morphologie des composites PBSu/Alfa est illustrée dans la figure IV.6. On observe que le PBS/Alfa 2 % en poids présente une structure filamentaire, contrairement au PBS/Alfa 20 % en poids, qui présente une surface lisse dont les fibres sont enrobées par la matrice.

L'interaction d'interface entre la fibre Alfa et la matrice PBSu est bonne ; les fibres Alfa sont principalement constituées de fibrilles de cellulose, uniformément intégrées dans la matrice polymère, sans formation d'espace interfacial. Ce résultat est attribué à l'adhérence fibre/matrice améliorée grâce à un traitement alcalin de la fibre Alfa.

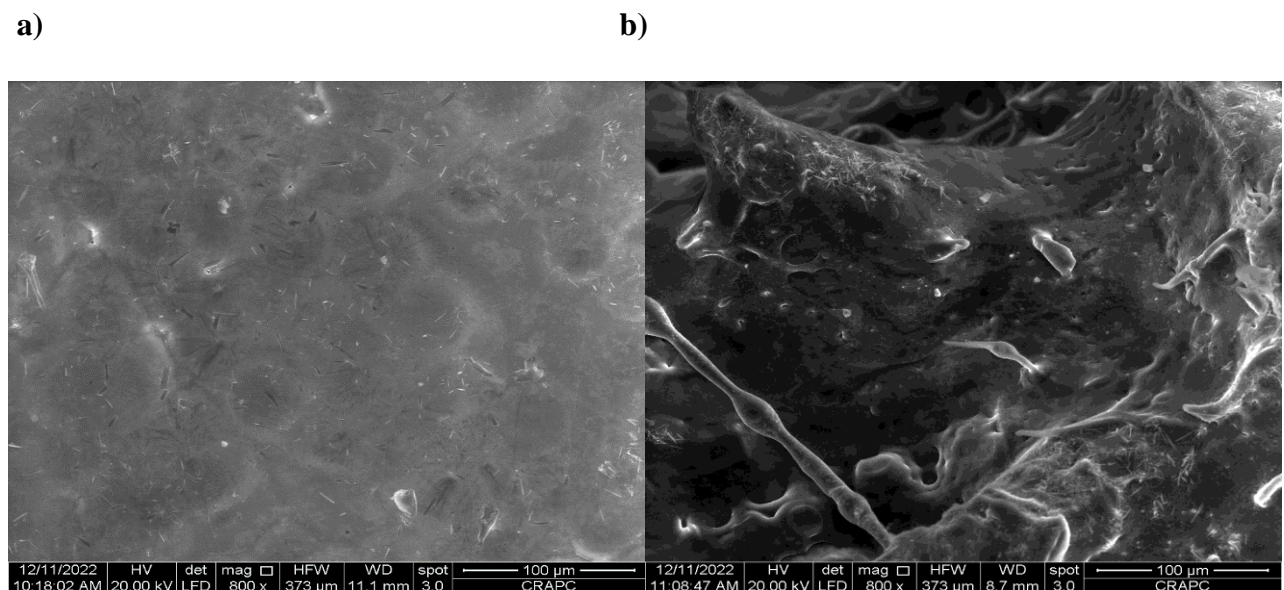


Figure IV.6 : Images MEB des nanocomposites : a) PBSu/Fibre d'alfa 2% et b) Fibre d'alfa 20%

IV.1.3 Analyse par diffraction des rayons X

La dispersion de l'argile au sein du PBSu a été caractérisée par DRX. La figure IV.7 illustre les diffractogrammes du MMT et des nanocomposites avec différentes teneurs en argile.

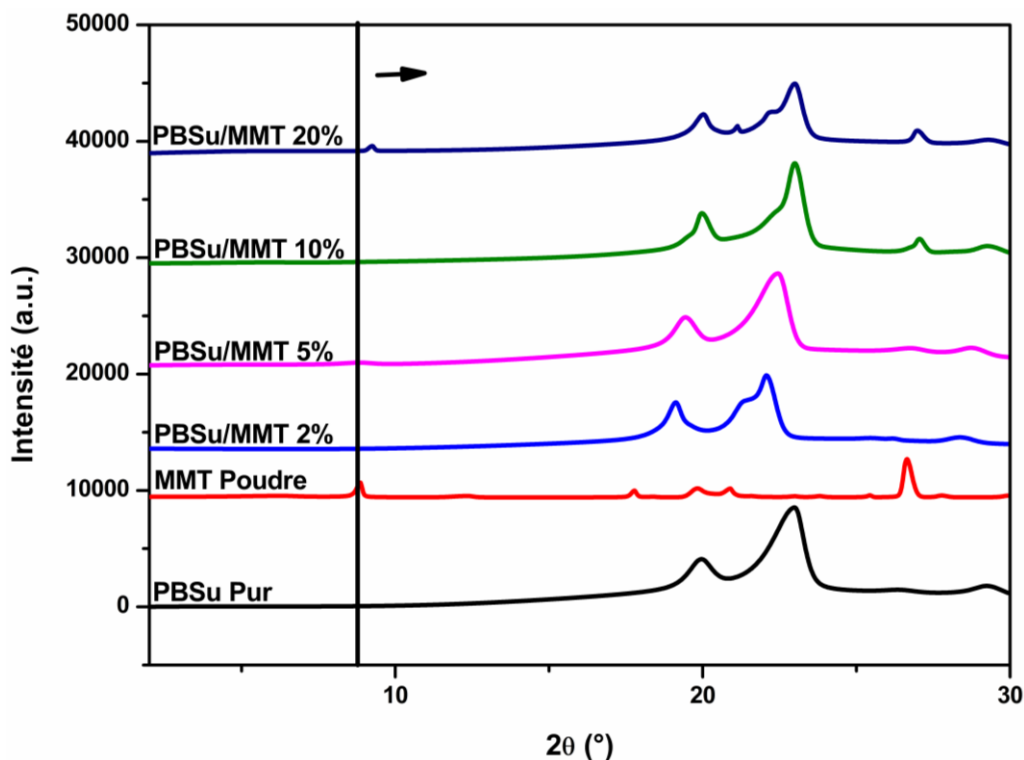


Figure IV.7 : Spectres DRX du PBSu, la MMT et des nanocomposites PBSu/MMT

Le spectre de diffraction du PBSu pur présente des pics caractéristiques à $19,97^\circ$, $22,99^\circ$ et $29,23^\circ$, correspondant respectivement aux plans (020), (110) et (111) [68].

L'argile MMT montre plusieurs pics caractéristiques à $8,85^\circ$, $17,77^\circ$, $19,83^\circ$ et $26,65^\circ$, associés respectivement aux plans (001), (002), (110) et (101) [69, 70].

Selon le spectre de diffraction de l'argile MMT, le pic (001) à $8,85^\circ$ correspond à un espacement basal d'environ 10 \AA [71]. Pour les nanocomposites PBSu/MMT 2%, PBSu/MMT 5% et PBSu/MMT 10%, aucun pic n'a été détecté entre $2\theta = 1^\circ$ et 10° , ce qui confirme l'exfoliation des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère [72].

Cependant, dans le composite PBSu/MMT 20%, la réflexion (001) réapparaît, présentant un décalage vers des angles 2θ plus élevés. Noémie Rivollier et al [73] ont rapporté qu'il existe un comportement similaire, où le pic de Bragg (001) de la poudre de CNa^+ non modifiée à $7,7^\circ$ s'est déplacé jusqu'à environ 9° dans des systèmes composites. Ce déplacement vers des angles

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBSu

plus élevés indique une réduction de l'espacement basal d'environ 170 pm, attribuée à l'élimination des ions Na^+ .

Les diffractogrammes des nanocomposites PBSu/MMT révèlent ainsi des modifications de la structure cristalline de la matrice PBSu suite à l'incorporation de l'argile, suggérant de fortes interactions polymère–argile.

IV.2 Propriétés thermiques

IV.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

IV.2.1.1 Cas du PBSu/MMT

La stabilité thermique du PBSu pur ainsi que ses nanocomposites a été étudiée par analyse thermogravimétrique (TGA).

Les figures IV.8.a et IV.8.b présentent les courbes de perte de masse et les courbes dérivées correspondantes du PBSu et d'une série de nanocomposites PBSu/MMT.

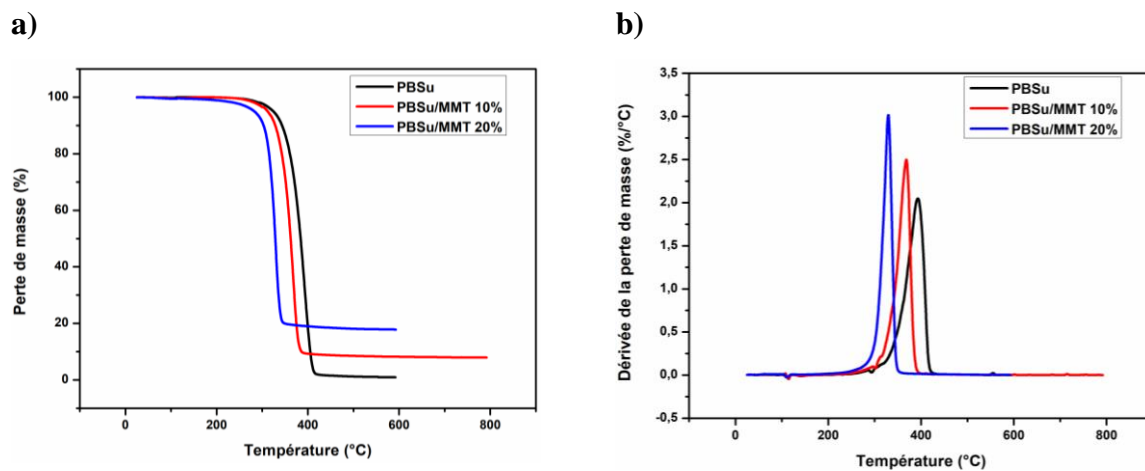


Figure IV.8 : Courbes de perte de masse et des dérivées correspondantes (DTG) du PBSu et d'une série de nanocomposites PBSu/MMT : a) courbes de masse et b) courbes dérivées.

Pour le PBSu, la courbe révèle une seule étape de dégradation, représentant la décomposition de la chaîne principale du polymère, avec une température de début de dégradation de 341 °C. La décomposition thermique des échantillons PBSu/MMT 10% et PBSu/MMT 20% présente une seule étape de dégradation, avec une perte de masse entre 280 et 500 °C. Comparés au PBSu, tous les échantillons présentent une diminution de la température de début de dégradation, indiquant une réduction de la stabilité thermique.

L'étude de G. Totaro et al [74] souligne que la présence d'hydroxydes lamellaires doubles (LDH) organomodifiés introduit des sites catalytiques et de l'humidité (les molécules d'eau

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

libérées lors de la dégradation accélèrent l'hydrolyse des chaînes), ce qui accélère les réactions de dégradation au sein de la matrice PBS, compromettant ainsi la stabilité thermique du matériau composite.

IV.2.1.2 Cas du PBSu/SiO₂

Les figures IV.9.a et IV.9.b présentent les courbes de perte de masse et les courbes dérivées correspondantes du PBSu pur et du nanocomposite PBSu/SiO₂ 20%. La courbe révèle une seule étape de dégradation, avec une légère amélioration de la stabilité thermique du nanocomposite.

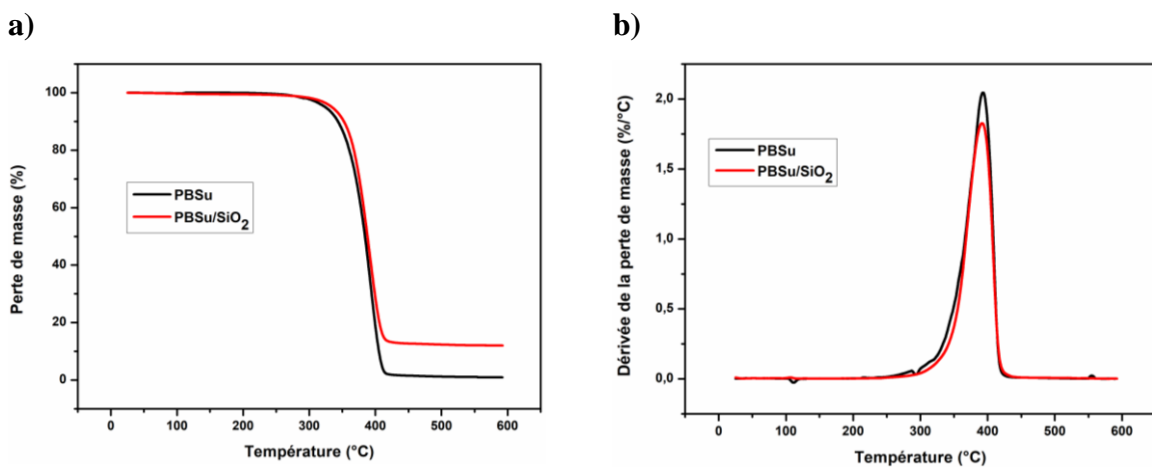


Figure IV.9 : Les courbes de perte de masse et des dérivées correspondantes du PBSu et du nanocomposite PBSu/SiO₂ 20%. : a) courbes de perte de masse b) courbes dérivées.

IV.2.1.3 Cas du PBSu/Fibre d'Alfa

Les figures IV.10.a et IV.10.b présentent les courbes de perte de masse et les courbes dérivées correspondantes du PBSu pur, les fibres d'Alfa ainsi et du nanocomposite PBSu/Alfa 10%

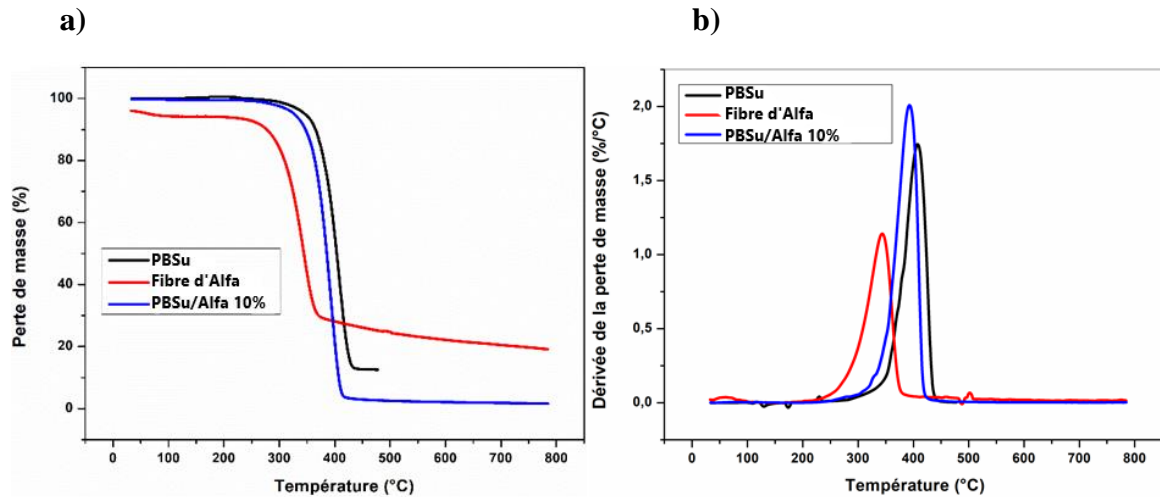


Figure IV.10 : Les courbes de perte de masse et des dérivées correspondantes du PBSu, les fibres d'Alfa et du nanocomposite PBSu/SiO₂ 20%. : a) courbes de perte de masse b) courbes dérivées.

Les courbes indiquent une seule étape de dégradation pour l'ensemble des échantillons. Le composite PBSu/Fibre d'Alfa contenant 10 % de fibres présente une stabilité thermique inférieure à celle du PBSu. Cette diminution peut être attribuée à la faible stabilité thermique des fibres d'Alfa, comparée à celle du PBSu.

IV.2.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

IV.2.2.1 Cas du PBSu/MMT

L'évolution du flux de chaleur du PBSu pur et ses nanocomposites à base de Montmorillonite sont représentées sur les figures IV.11.a et IV.11.b et les différents paramètres physiques et thermiques caractéristiques sont résumés dans le tableau VI.1

a)

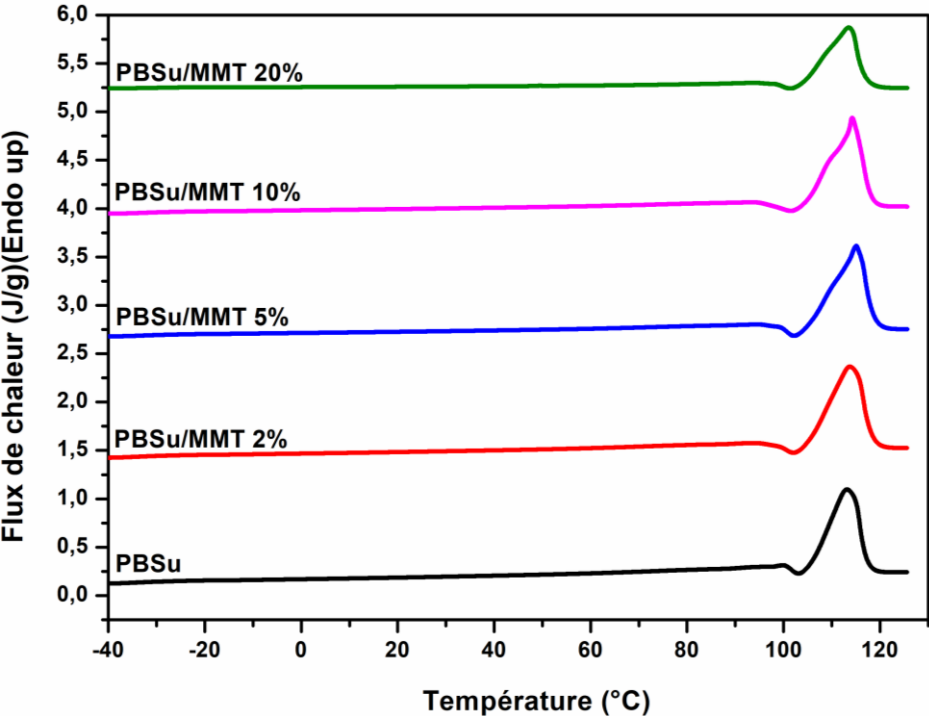


Figure IV.11.a : Thermogrammes obtenus au cours de la seconde montée en température du PBSu et ses nanocomposites PBSu/MMT

b)

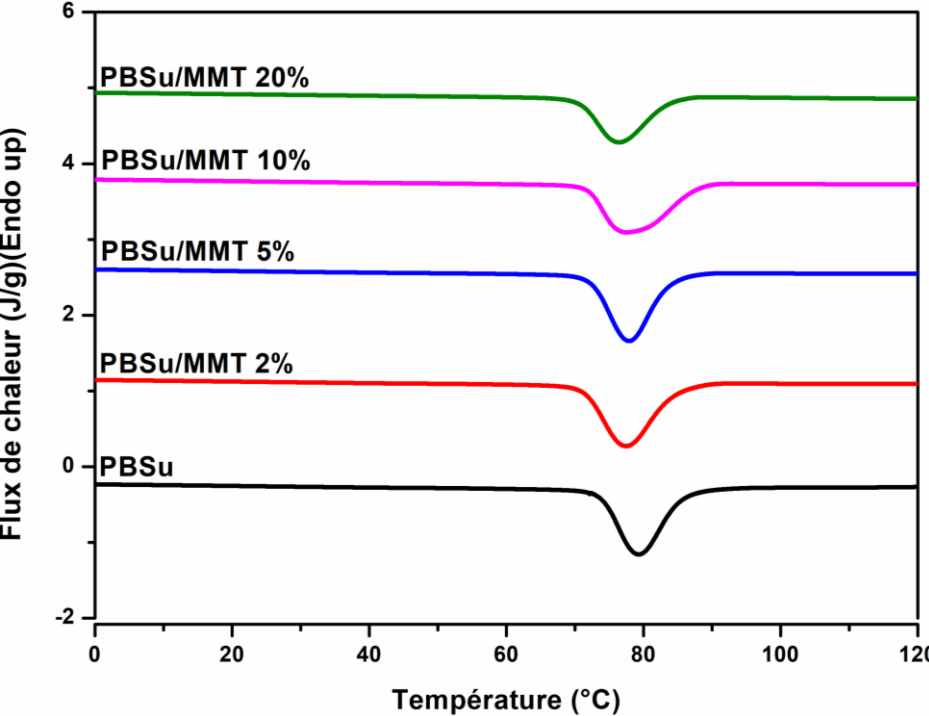


Figure IV.11.b : Thermogrammes obtenus lors du refroidissement du PBSu et ses nanocomposites PBSu/MMT

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

Tableau IV.1 : Propriétés thermiques du PBSu et de ses nanocomposites PBSu/MMT obtenu par analyse DSC

| Composites | T_g [°C] | ΔH_m [J/g] | T_m [°C] | ΔH_c [J/g] | T_c [°C] | X_c [%] |
|---------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|------------|-----------|
| PBSu | -34.4 | 37.5 | 113.1 | 45.7 | 79.3 | 34.0 |
| PBSu/MMT 2% | -33.1 | 44.1 | 113.1 | 44.5 | 77.5 | 40.7 |
| PBSu/MMT 5% | -33.7 | 42.9 | 115.1 | 40.9 | 77.9 | 40.9 |
| PBSu/MMT 10% | -31.3 | 41.9 | 114.2 | 41.3 | 77.5 | 42.2 |
| PBSu/MMT 20% | -41.2 | 29.3 | 113.4 | 31.2 | 76.5 | 33.2 |

Le tableau IV.1 ainsi que la figure IV.11.a montrent que la température de fusion (T_m) du PBSu est de 113 °C, et celles des nanocomposites restent relativement constantes autour de 114 °C. On observe également un épaulement sur du pic de fusion, qui pourrait être due à la coexistence de deux populations de cristallites ayant des structures très proches [75]. Ceci est clairement visible sur le pic de cristallisation, qui s'élargit à partir de 5 % en poids d'argile.

Concernant les températures de transition vitreuse, une diminution significative de ces dernières est observée à une concentration élevée d'argile (20 % en poids). Ceci peut être attribué à la mobilité moléculaire accrue du polymère à l'interface, c'est-à-dire entre le PBSu et l'argile. Ceci est lié à l'effet de nanoconfinement, où les chaînes polymères sont confinées entre les feuillets d'argile lorsque la distance entre les couches est réduite, comme le montrent les résultats de la diffraction des rayons X (DRX).

À l'état pur, le polymère présente une orientation tridimensionnelle, où les enchevêtrements de chaînes sont importants et la mobilité moléculaire restreinte. En présence de charges nanométriques telles que le MMT, les chaînes s'orientent et s'intercalent entre les silicates lamellaires, passant à une échelle bidimensionnelle. Ceci entraîne une libération de degrés de liberté, conduisant à une mobilité moléculaire très importante [76, 77].

Les résultats montrent que l'ajout de 2 à 10 % en poids d'argile entraîne une diminution de la température de cristallisation ainsi que de l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c), tout en augmentant simultanément le taux de cristallinité.

Ceci est dû à un nombre significativement plus élevé de cristallites créées en présence d'argile. Cela signifie que l'incorporation d'argile augmente la densité de nucléation, mais réduit la taille des sphérolites [78, 79]. Cependant, l'ajout de 20 % en poids de MMT a affecté la température

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

et l'enthalpie de cristallisation, sans toutefois modifier significativement le taux de cristallinité. La température de cristallisation (T_c) passe de 79 °C à 76 °C par rapport à la matrice pure.

La cristallinité ne présente aucune modification significative, ce qui suggère que malgré les changements dans l'initiation et la chaleur associées à la cristallisation, la proportion globale des régions cristallines dans le nanocomposite reste relativement constante. Les feuillets de silicate agissent davantage comme des barrières non cristallisables, perturbant la croissance latérale des lamelles cristallines [80] et, par conséquent, réduisant significativement la capacité du PBSu à cristalliser, ce qui est confirmé par le résultat de la DRX.

IV.2.2.2 Cas du PBSu/SiO₂

L'évolution du flux de chaleur du PBSu pur et ses nanocomposites à base de SiO₂ sont représentées sur les figures IV.12.a et IV.12.b et les différents paramètres physiques et thermiques caractéristiques sont résumés dans le tableau IV.2.

a)

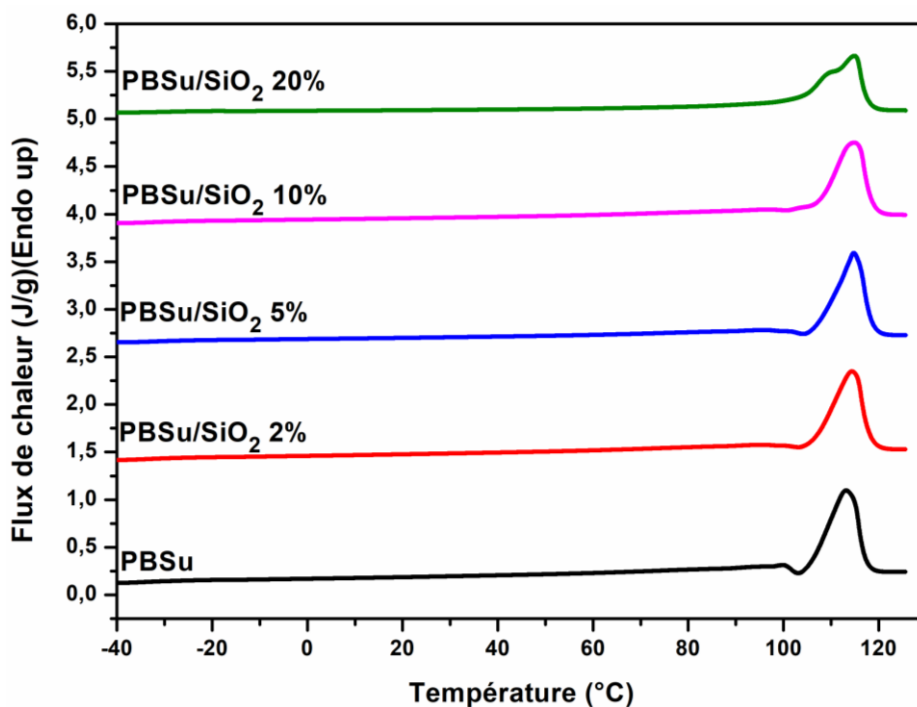


Figure IV.12.a : Thermogrammes obtenus au cours de la seconde montée en température du PBSu et ses nanocomposites PBSu/SiO₂

b)

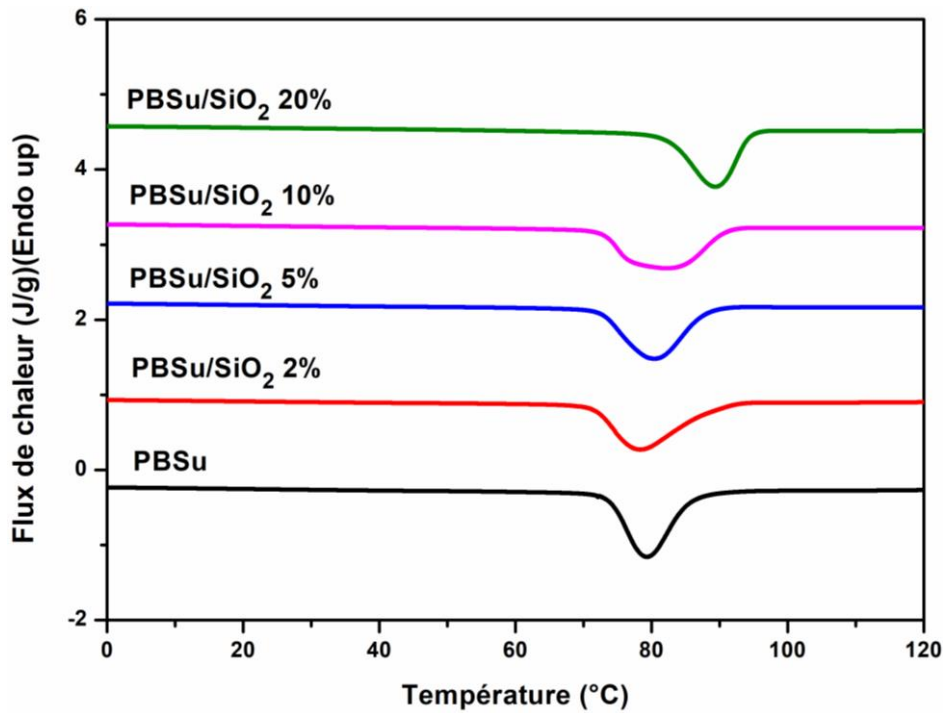


Figure IV.12.b : Thermogrammes obtenus lors du refroidissement du PBSu et ses nanocomposites PBSu/SiO₂

Tableau IV.2 : Propriétés thermiques du PBSu et de ses nanocomposites PBSu/SiO₂ obtenu par analyse DSC

| Composite | T _g [°C] | ΔH _m [J/g] | T _m [°C] | ΔH _c [J/g] | T _c [°C] | X _c [%] |
|---------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|
| PBSu | -34.4 | 37.5 | 113.1 | 45.7 | 79.3 | 34.0 |
| PBSu/SiO ₂ 2% | -34.2 | 35.5 | 114.3 | 43.9 | 78.3 | 32.8 |
| PBSu/SiO ₂ 5% | -32.8 | 35.2 | 114.7 | 42.0 | 80.3 | 33.6 |
| PBSu/SiO ₂ 10% | -33.9 | 38.5 | 114.8 | 42 | 77.5 | 38.8 |
| PBSu/SiO ₂ 20% | -30.5 | 43.7 | 114.8 | 37.5 | 89.4 | 49.6 |

La température de transition vitreuse et la température de fusion du PBSu ne sont pratiquement pas affectées par l'incorporation de nanoparticules de silice, à l'exception de l'échantillon contenant 20 % en poids.

Dans ce cas, la température de transition vitreuse a augmenté jusqu'à -30 °C, et la température de fusion du composite est également plus élevée que celle du PBSu, indiquant une augmentation de la taille des sphérolites et de l'épaisseur des lamelles cristallines.

L'enthalpie de fusion pour 20 % en poids est également supérieure à celle du PBSu, passant de 37,5 J/g à 43,7 J/g. Cela peut s'expliquer par la formation de cristallites plus complexes,

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

nécessitant une plus grande quantité d'énergie pour les faire fondre. La figure IV.12.a montre que le pic de fusion est modifié par l'introduction de 20 % en poids de SiO₂. On observe une fusion endothermique accompagnée d'un épaulement autour de 109 °C, reflétant la présence de deux populations cristallines différentes par leur taille et leur perfection [81]. Cette zone de fusion est interprétée comme un processus de fusion-recristallisation-fusion. Un dédoublement du pic de fusion est fréquemment observé pour divers polymères semi-cristallins.

Les résultats montrent également une augmentation de la température de cristallisation (T_c) avec l'ajout de SiO₂ dans la matrice. La valeur de T_c pour le PBSu est d'environ $79,3 \pm 1$ °C atteignant une température plus élevée de $89,4 \pm 1$ °C avec l'ajout de SiO₂. Cette amélioration peut être attribuée à la présence de nanocharges jouant le rôle de sites de nucléation, favorisant ainsi l'initiation de la cristallisation à des températures plus élevées.

Une diminution de l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c) peut être liée à une modification de l'efficacité du compactage des chaînes polymères ou à des interactions entre la matrice polymère et les charges nanométriques. Cela suggère que le nanocomposite pourrait présenter des structures cristallines modifiées (altérées) ou un degré de perfection différent des cristallites.

Le taux de cristallinité est également plus élevé dans le composite que dans le PBSu, passant de 34,0 % à 49,6 %. Cela indique que la présence de la charge nanométrique facilite la cristallisation de la matrice (PBSu) et améliore sa cristallinité, ce qui suggère que les nanoparticules de silice jouent le rôle d'agent de nucléation, entraînant (conduisant à) une augmentation de la cristallinité du PBSu dans le composite.

IV.2.2.3 Cas du PBSu/Fibre d'Alfa

L'évolution du flux de chaleur du PBSu pur et ses composites à base de fibres cellulosiques d'Alfa sont représentées sur les figures IV.13.a et IV.13.b et les différents paramètres physiques et thermiques caractéristiques sont résumés dans le tableau VI.3.

a)

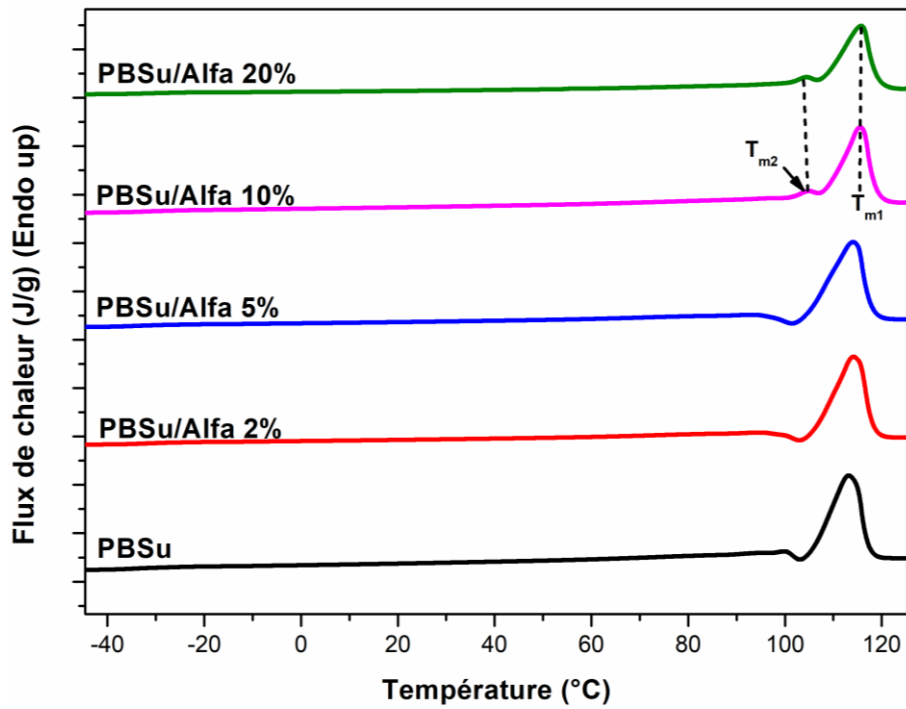


Figure IV.13.a : Thermogrammes obtenus au cours de la seconde montée en température du PBSu et ses composites PBSu/Alfa

b)

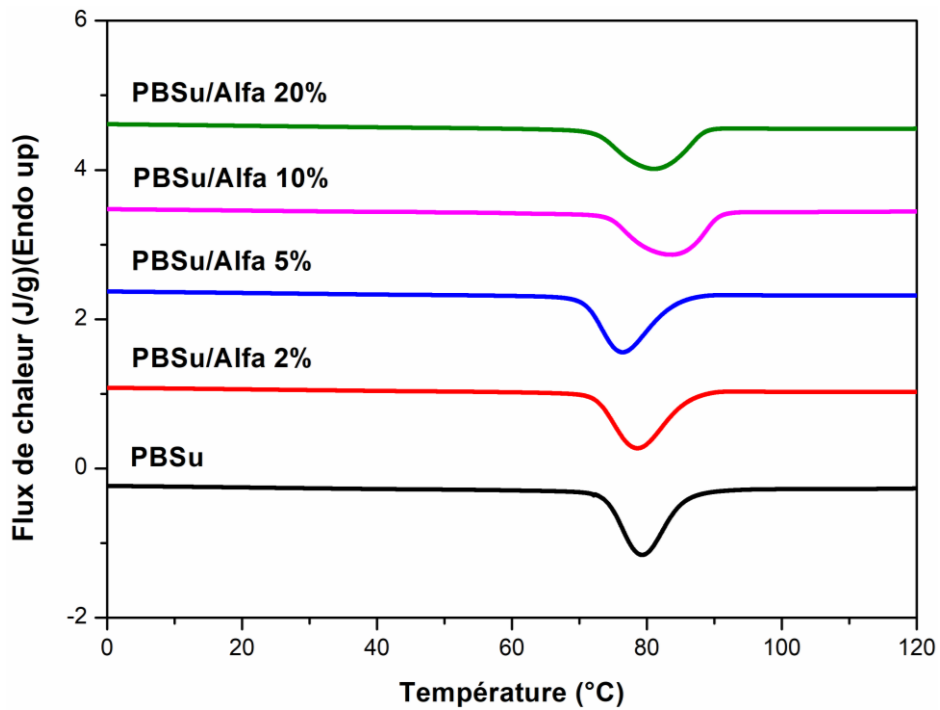


Figure IV.13.b : Thermogrammes obtenus lors du refroidissement du PBSu et ses composites PBSu/Alfa

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

Tableau IV.3 : Propriétés thermiques du PBSu et de ses nanocomposites PBSu/Alfa obtenu par analyse DSC

| Composite | T _g [°C] | ΔH _m [J/g] | T _m [°C] | ΔH _c [J/g] | T _c [°C] | X _c [%] |
|---------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|
| PBSu | -34.39 | 37.54 | 113.10 | 45.77 | 79.29 | 34.03 |
| PBSu/Alfa 2% | -32.58 | 39.45 | 114.11 | 41.52 | 78.61 | 36.49 |
| PBSu/Alfa 5% | -35.54 | 40.97 | 114.02 | 40.09 | 76.44 | 39.10 |
| PBSu/Alfa 10% | -32.63 | 38.39 | 115.54 | 40.38 | 83.79 | 38.67 |
| PBSu/Alfa 20% | -32.29 | 36.9 | 115.77 | 35.28 | 80.97 | 41.82 |

Les thermogrammes des composites PBSu/Alfa qui sont présentés sur la figure IV.13.a, montrent deux pics endothermiques de fusion T_{m1} et T_{m2} enregistrés au cours de la deuxième montée pour les composites chargés à 10 et 20% de fibre, tandis que le pic exothermique (cristallisation froide) observé pour le PBSu pur a disparu puisqu'il est chevauché avec l'endotherme apparu (T_{m2}). L'existence de deux pics endothermiques peut être expliquée par la présence de deux formes cristallines. Le petit pic T_{m2} est un épaulement supplémentaire représenté aux alentours de 104°C pour les composites contenant 10 et 20% de fibre qui est apparu après l'ajout de la fibre d'Alfa est due à la présence de cette charge qui a modifié la cristallisation du PBSu avec l'apparition d'une nouvelle population de cristaux imparfaits de petite taille qui fondent à une température plus basse [82].

La température de fusion du PBSu pur se trouve augmentée de 2°C après l'ajout de la fibre, cependant, l'intensité du pic de fusion est faible par rapport au PBSu pur. La présence de la fibre d'Alfa n'a pas d'effet sur la température de fusion.

Les thermogrammes obtenus par la DSC pour les composites PBSu/Alfa au cours de la descente en température montrent que le composite possède un exotherme dont le maximum est enregistré à 80.97 ° C et correspond à un processus de cristallisation se déroulant au cours de l'analyse.

La diminution de l'enthalpie de cristallisation ΔH_c dans les composites PBSu/Alfa avec un taux de cristallinité supérieur à celui du PBSu pur, peut-être expliquée par le fait que l'ajout de la fibre constitue des sites nucléants qui réduisent la taille des sphérolites (ou bien l'épaisseur). Et comme on peut l'expliquer aussi par la forte interaction des fibres avec la matrice polymère [83] en imposant des restrictions aux mouvements des chaînes et ne leur permettent pas de s'arranger pour former des cristaux aussi parfaits que ceux formés lorsque le PBSu était pur.

IV.3 Caractérisation rhéologique

La viscosité à l'état fondu des polymères est très sensible aux modifications de la structure des chaînes macromoléculaires ainsi qu'à l'incorporation de charges. L'analyse rhéologique dynamique permet d'obtenir des informations sur la structure interne des matériaux, la mise en œuvre des composites polymères, la dispersion des charges et les interactions charge-matrice [84, 85]. Ces mesures rhéologiques sont utilisées pour le contrôle qualité des matières premières, l'évaluation des procédés de fabrication et du produit final, ainsi que pour la prédiction des performances du matériau [86]. Elles revêtent ainsi une importance à la fois pratique et fondamentale dans cette étude.

Plus précisément, l'étude a consisté à mesurer le module de stockage (G'), le module de perte (G'') et la viscosité complexe (η^*) des composites et nanocomposites à base de PBSu, à 160 °C, sous une déformation imposée de 2 %, sur une plage de fréquence angulaire allant de 0,1 à 600 rad/s.

IV.3.1 Effet de la Nature et de la Teneur en Charges sur le Comportement viscoélastique des composites à Matrice PBSu :

IV.3.1.1 Comportement rhéologique des nanocomposites PBSu/MMT

La figure IV.14 illustre l'effet de la teneur en charge et de la fréquence sur les propriétés rhéologiques dynamiques des nanocomposites contenant de 2 à 20 % en poids d'argile

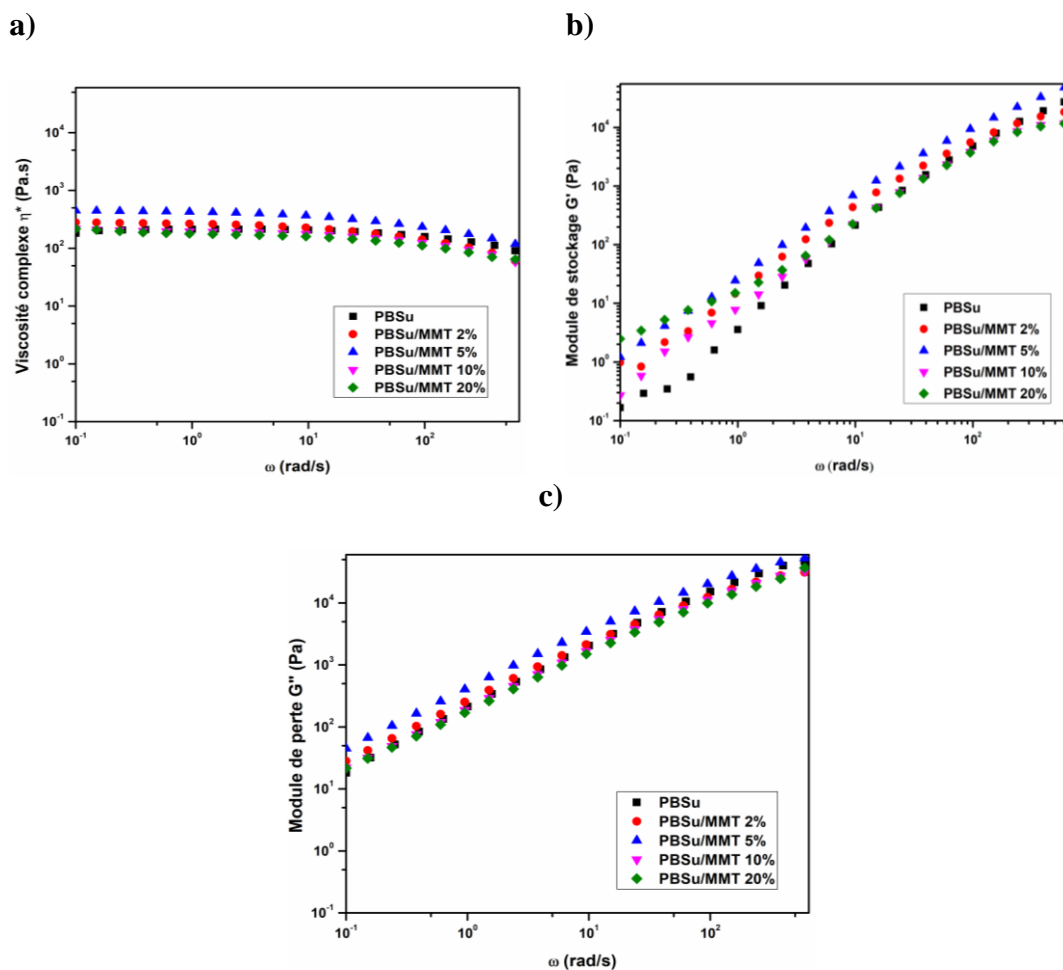


Figure IV.14 : Propriétés rhéologiques à l'état fondu en fonction de la teneur en argile et de la fréquence à 160 °C : a) viscosité complexe η^* , b) module de stockage G' et c) module de perte G''

L'évolution de la viscosité complexe (η^*) du PBSu suit deux comportements distincts, comme le montre la figure IV.14.a : le comportement newtonien à basse fréquence, suivi d'un comportement pseudoplastique (rhéofluidifiant) à haute fréquence. Le comportement newtonien est caractérisé par une viscosité complexe indépendante de la fréquence, est observé à hautes fréquences et se caractérise par une diminution linéaire de la viscosité avec l'augmentation de la fréquence. Ce comportement est généralement observé pour les polymères thermoplastiques non chargés [87, 88].

On observe que l'incorporation de faibles quantités d'argile (2 et 5 % en poids de MMT) entraîne une augmentation de la viscosité complexe, résultant d'interactions accrues entre les feuillets de silicate et les chaînes polymères du PBSu. En revanche, à des concentrations supérieures à 5 % en poids d'argile, la viscosité complexe diminue par rapport au PBSu sur toute la gamme de fréquence, ce qui indique une diminution de la masse moléculaire. Cette

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

diminution peut être attribuée à une réduction de l'enchevêtrement des chaînes polymères dans les nanocomposites, ce qui affecte leur mobilité en raison de l'effet de nanoconfinement. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX) et analyse calorimétrique différentielle (DSC).

La figure IV.14.b montre l'évolution du module de stockage (G'), indicateur de la réponse élastique, en fonction de la fréquence angulaire pour le PBSu et les différents nanocomposites. Pour l'ensemble des nanocomposites, les valeurs de G' augmentent avec la fréquence. À basses fréquences, tous les nanocomposites présentent une augmentation de G' , tandis qu'à haute fréquence, les valeurs de G' de ces nanocomposites sont assez similaires. Ce phénomène peut s'expliquer par une composante de contrainte supplémentaire liée à la relaxation des nanoparticules à basse fréquence [89]. Le module de perte (G'') augmente avec la fréquence pour tous les nanocomposites, conservant une forme similaire comme le montre la figure IV.14.c. De plus, la valeur de G'' est légèrement supérieure pour les nanocomposites PBSu/MMT contenant 2 % et 5 % en poids d'argile, comparée au PBSu.

IV.3.1.2 Comportement rhéologique des nanocomposites PBSu/SiO₂

La figure IV.15.a présente les résultats de la viscosité complexe (η^*) en fonction de la fréquence (ω) pour le PBSu et les nanocomposites PBSu/SiO₂ contenant 2 à 20 % en poids de nanoparticules de silice.

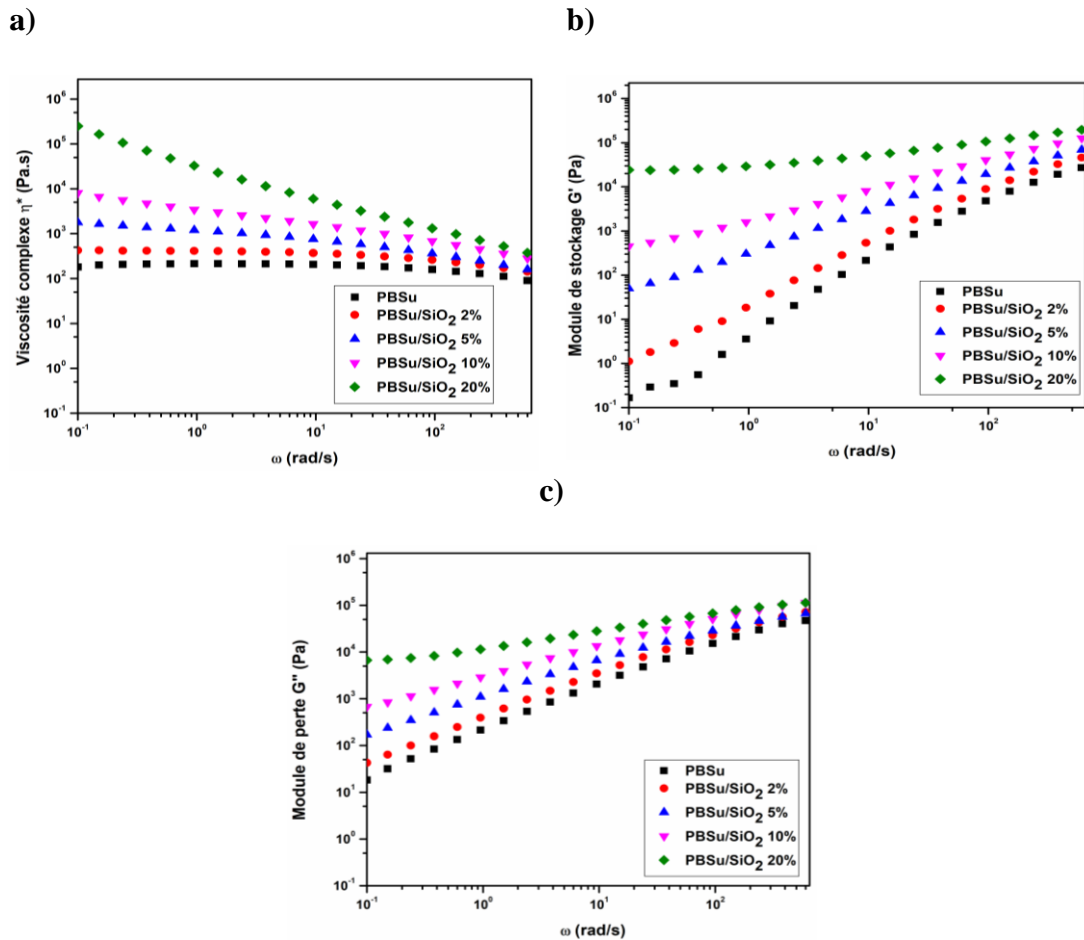


Figure IV.15 : Propriétés rhéologiques à l'état fondu en fonction de la teneur en nanoparticules de silice et de la fréquence à 160 °C : (a) viscosité complexe η^* , (b) module de stockage G' et (c) module de perte G''

On observe que la viscosité complexe (η^*) des différents nanocomposites diminuent avec l'augmentation de la fréquence, montrant un comportement non newtonien sur toute la gamme de fréquences, avec des caractéristiques de rhéofluidification prononcées, à l'exception du

L'ajout des charges de silice induit une augmentation de la viscosité complexe pour tous les nanocomposites, avec un balayage de fréquence croissant indiquant une forte résistance à l'écoulement. Le plateau newtonien tend à disparaître à mesure que le taux d'incorporation augmente, jusqu'à disparaître complètement. Ce phénomène illustre la transition d'un comportement liquide vers un comportement proche du solide et est considéré comme le seuil de percolation rhéologique.

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

À basses fréquences, les nanocomposites contenant 10 et 20 % en poids de nanoparticules de SiO_2 présentent un effet rhéofluidifiant, indiquant une bonne dispersion/distribution des nanoparticules de silice dans la matrice PBSu [90]. De plus, on observe une augmentation significative de la viscosité, principalement attribuée au ralentissement de la diffusion des chaînes dû à l'encombrement stérique résultant de l'interaction entre les nanoparticules et les molécules de polymère.

L'incorporation de ces nanoparticules modifie le déplacement des chaînes du PBSu et altère la dynamique moléculaire, affectant les propriétés finales des nanocomposites, même à faibles concentrations de silice (2 et 5 % en poids). Une augmentation des modules G' et G'' lorsque la teneur en particules augmente est bien observée sur les figures IV.15.b et IV.15.C, en particulier à basse fréquence pour le module élastique. Cela se traduit par une amélioration des propriétés mécaniques, reflétant une bonne adhésion interfaciale entre les nanoparticules de silice et la matrice PBSu.

Le comportement terminal du PBSu disparaît progressivement avec l'augmentation de la charge. Lorsque cette charge atteint 20 % en poids, le nanocomposite montre une réponse typique d'un solide à basse fréquence, ce qui suggère que l'écoulement est dominé par la déformation élastique. Le plateau horizontal observé à basse fréquence indique une forte interaction particule-particule, reflétant la formation de réseaux de nanoparticules percolées ainsi que la réduction du mouvement des chaînes macromoléculaires.

IV.3.1.3 Comportement rhéologique des composites de PBSu/Alfa :

La variation de la viscosité complexe, des modules de stockage (G') et de perte (G'') en fonction de la fréquence angulaire pour le PBSu et ses composites à base de fibres cellulosiques d'Alfa à différentes teneurs massiques est illustrée sur la figure IV.16.

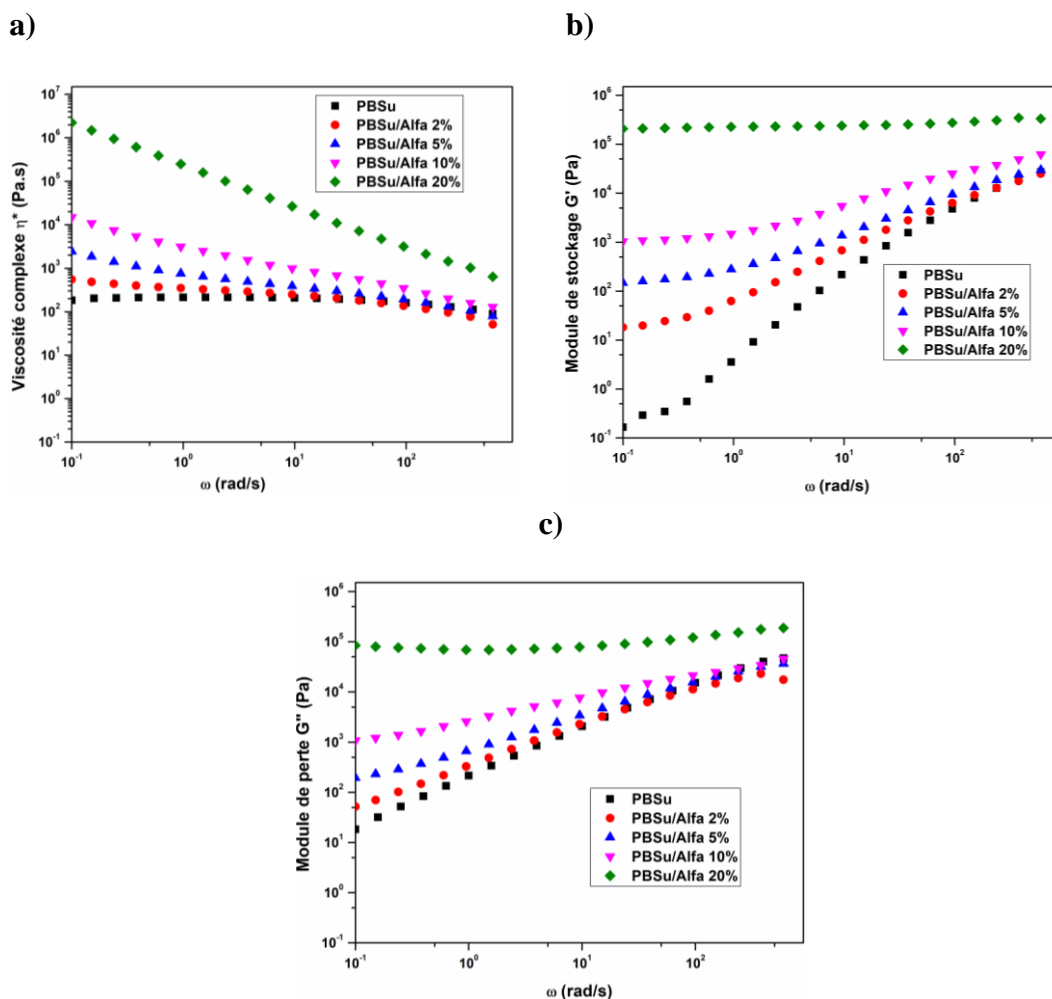


Figure IV.16 : Propriétés rhéologiques à l'état fondu en fonction de la teneur en fibre d'Alfa et de la fréquence à 160 °C : (a) viscosité complexe η^* , (b) module de stockage G' et (c) module de perte G''

La figure IV.16.a montre l'évolution de la viscosité complexe (η^*) en fonction de la fréquence angulaire pour le PBSu pur et ses composites renforcés par les fibres d'Alfa. On observe clairement une augmentation de la viscosité complexe avec l'accroissement du taux de fibres, sur l'ensemble de la gamme de fréquences. Aux faibles fréquences, pour tous les composites, on note la disparition du plateau newtonien observé pour la matrice pure, remplacé par une augmentation rapide de la viscosité. Ce comportement purement rhéofluidifiant est généralement attribué à la formation d'un réseau tridimensionnel induit par les fibres, présent sur toute la gamme de fréquences

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

L'apparition de cette transition est liée à de fortes interactions entre les charges et les chaînes macromoléculaires de la matrice, conduisant à la formation d'un réseau continu, comme l'ont montré plusieurs études [91–94].

Le module de stockage (G') du PBSu pur et des composites PBSu/fibre d'Alfa à différentes fractions massiques est présenté sur la figure IV.16.b. Une augmentation du module G' est observée avec l'ajout progressif de fibres, sur l'ensemble des fréquences. Ce comportement, attendu [95–99], indique un bon transfert de contraintes entre la matrice et les fibres naturelles.

Lorsque la teneur en fibre atteint ou dépasse 5 %, un plateau est observé aux faibles fréquences, ce qui reflète une transition d'un comportement visqueux vers un comportement pseudo-solide [100]. Cela suggère la formation d'un réseau interconnecté de fibres dans la matrice (percolation rhéologique), qui limite les mouvements à longue distance des chaînes polymères et renforce la composante élastique du matériau [101].

L'augmentation de G' est également attribuée à l'effet restrictif des fibres sur la mobilité des chaînes et la dynamique moléculaire du polymère [102], traduisant une bonne adhésion interfaciale entre la matrice et les fibres. Par ailleurs, le traitement alcalin appliqué aux fibres permet d'éliminer les composants non cellulosiques, exposant les groupes hydroxyles ($-OH$) en surface et favorisant les interactions interfaciales avec le PBSu [103].

La dépendance en fréquence du module de perte (G'') illustrée sur la figure IV.16.c suit une tendance similaire à celle du module de stockage : la valeur de G'' augmente également avec la teneur en fibres pour l'ensemble des composites.

IV.3.2 Influence du Type de Charge sur le Comportement Rhéofluidifiant des Composites à Matrice PBSu :

Afin de comprendre l'origine des différences liées au type de charge incorporée sur le PBSu, nous avons évalué l'effet de la teneur en argile MMT, les nanoparticules de silice ainsi que les fibres d'alfa sur le comportement rhéofluidifiant des nanocomposites et composites. Les courbes de η^* en fonction de ω peuvent être ajustées selon le modèle de loi de puissance (Éq. 1) :

$$\eta^* = K\omega^{-n}$$

Où η^* est la viscosité complexe, K est l'indice de consistance, ω est la fréquence angulaire et n est l'indice rhéofluidifiant. Idéalement, n vaut 0 pour un fluide parfaitement newtonien. L'état

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

de dispersion des charges dans la matrice polymère peut également être analysé à basses fréquences en utilisant l'équation 1 [104].

Le tableau IV.4 présente les valeurs de n obtenues en ajustant les courbes de η^* en fonction de ω pour le PBSu et les nanocomposites PBSu/SiO₂. On observe que le PBSu ainsi que le nanocomposite contenant 2 % en poids de nanoparticules de silice présentent un comportement newtonien, tandis que les nanocomposites contenant 5, 10 et 20 % en poids de SiO₂ présentent un comportement rhéofluidifiant. A partir des valeurs de n (Tableau VI.4), on observe également que les nanocomposites contenant 10 et 20 % en poids de nanoparticules de silice présentent une bonne dispersion/distribution des nanoparticules de SiO₂ dans la matrice PBSu (interaction particule-polymère plus forte). Dans le cas du PBSu/SiO₂ contenant 20 % en poids de SiO₂, la valeur élevée de n indique la formation d'une structure de réseau percolé (interaction particule-particule).

Le tableau IV.5 présente les valeurs de n obtenues en ajustant les courbes de η^* en fonction de ω pour le PBSu et les nanocomposites PBSu/MMT. On observe que le PBSu et ses nanocomposites à base d'argile présentent un comportement newtonien, à l'exception du nanocomposite contenant 20 % en poids d'argile. On constate que les charges lamellaires (les feuillets de MMT) n'ont pas induit de modification significatif de la viscosité complexe en raison d'une faible interaction argile-polymère.

Le tableau IV.6 présente les valeurs de n obtenues en ajustant les courbes de η^* en fonction de ω pour le PBSu et les composites PBSu/Fibre d'Alfa. On peut observer que tous les composites présentent un comportement rhéofluidifiant très prononcé, ce qui indique une bonne dispersion/distribution des fibres d'Alfa dans la matrice PBSu. La valeur élevée de n s'explique par la formation d'un réseau de fibres en interaction, ce qui peut être considéré comme une indication de fortes interactions fibre-fibre [105].

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

Tableau IV.4 : Valeurs de (rhéofluidification) l'indice d'amincissement au cisaillement du PBSu et des nanocomposites PBSu/SiO₂ contenant de 2 à 20 % en poids de nanoparticules de silice.

| Composites | -n | R ² |
|---------------------------|--------|----------------|
| PBSu | 0.0333 | 0,9997 |
| PBSu/SiO ₂ 2% | 0.0172 | 0.9811 |
| PBSu/SiO ₂ 5% | 0,1938 | 0.9992 |
| PBSu/SiO ₂ 10% | 0.3838 | 0.9954 |
| PBSu/SiO ₂ 20% | 0.9994 | 0.9917 |

Tableau IV.5 : Valeurs de (rhéofluidification) l'indice d'amincissement au cisaillement du PBSu et des nanocomposites PBSu/MMT contenant de 2 à 20 % en poids de d'argile.

| Composites | -n | R ² |
|--------------|--------|----------------|
| PBSu | 0.0333 | 0.9997 |
| PBSu/MMT 2% | 0.0229 | 0.9751 |
| PBSu/MMT 5% | 0.0216 | 0.9884 |
| PBSu/MMT 10% | 0.0784 | 0.9636 |
| PBSu/MMT 20% | 0.1077 | 0.9980 |

Tableau IV.6 : Valeurs de (rhéofluidification) l'indice d'amincissement au cisaillement du PBSu et des composites PBSu/Fibre d'Alfa contenant de 2 à 20 % en poids de fibre.

| Composites | -n | R ² |
|-----------------------|--------|----------------|
| PBSu | 0.0333 | 0.9997 |
| PBSu/Fibred'Alfa2% | 0.2427 | 0.9861 |
| PBSu/Fibre d'Alfa 5% | 0.6443 | 0.9979 |
| PBSu/Fibre d'Alfa 10% | 0.7952 | 0.9999 |
| PBSu/Fibre d'Alfa 20% | 1.0210 | 0.9999 |

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBSu

IV.3.3 Analyse Structurale des Composites PBSu par la Courbe $\log G' - \log G''$ (courbes Cole-col)

La figure IV.17 présente l'évolution du module de stockage G' en fonction du module de perte G'' , avec la fréquence comme paramètre, de manière analogue aux courbes de Cole–Cole utilisées en spectroscopie diélectrique. De nombreux chercheurs [106–108] ont utilisé la courbe Cole–Cole modifiée $\log G' - \log G''$ pour étudier les effets de divers paramètres sur la microstructure d'un polymère, tels que la température, l'incorporation de charges, la ramification et l'élargissement de la distribution des masses moléculaires. Ainsi, la courbe de Cole–Cole permet d'obtenir des informations sur la structure interne de nos matériaux.

Dans ce travail, la courbe $\log G' - \log G''$ a été utilisée pour identifier les différences structurales entre le PBSu, PBSu/MMT, PBSu/SiO₂ et PBSu/Fibre d'Alfa à 160 °C.

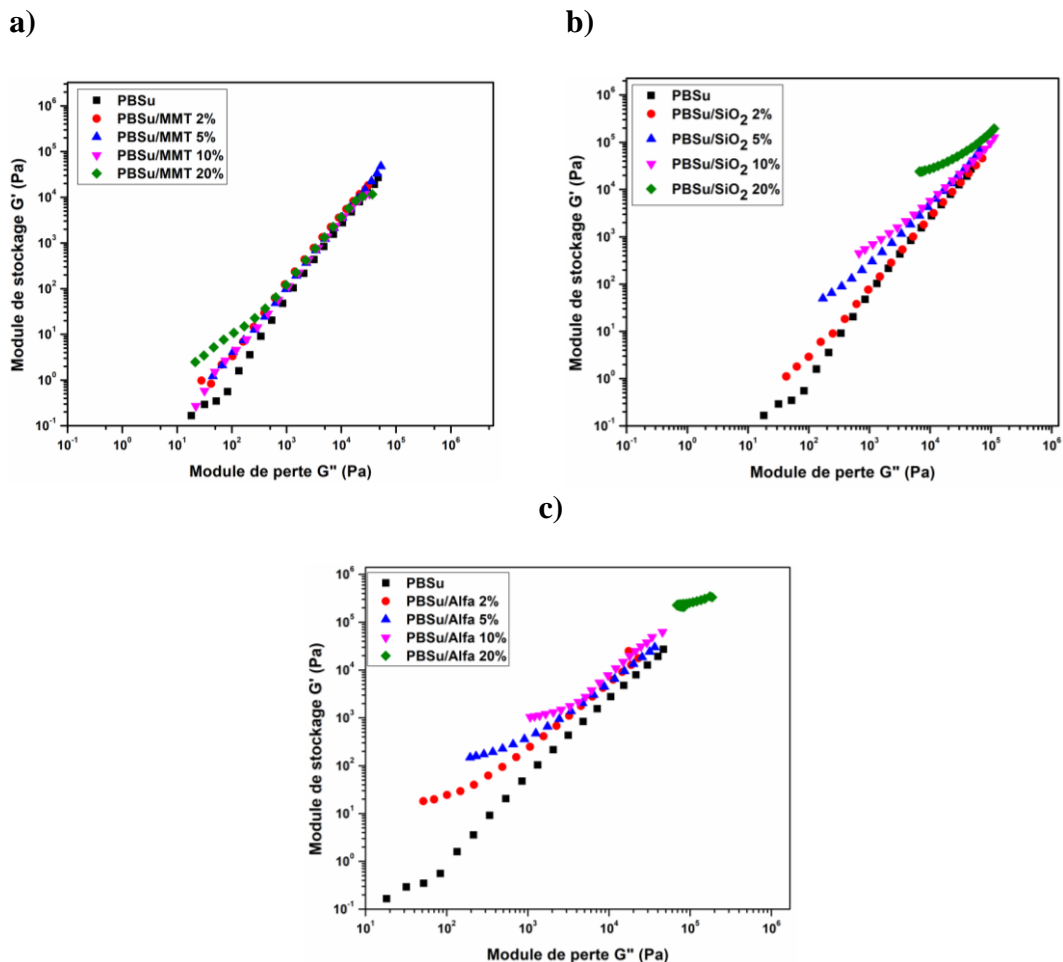


Figure IV.17 : Courbes Cole–Cole pour le PBSu et ses composites

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

On peut facilement observer que la pente de la courbe $\log G' - \log G''$ des composites PBSu/SiO₂ et PBSu/fibres d'Alfa diminue avec l'augmentation de la teneur en charges. Cela indique que les systèmes sont hétérogènes, et qu'une grande quantité d'énergie est dissipée en raison de la présence de structures en réseau [109]. Le décalage (déplacement) et le changement de la pente des courbes des composites par rapport à celle du PBSu indiquent la formation d'un réseau de percolation et une modification de la microstructure du PBSu avec l'ajout de charges.

On peut conclure que les particules de silice sont fortement liées avec (aux) les molécules du PBSu, formant un réseau polymère-particule. Ceci prouve que les nanocomposites PBSu/SiO₂ présentent de bonnes interactions interfaciales. En ce qui concerne les fibres d'Alfa, cette stabilité structurelle à haute fréquence pourrait s'expliquer par l'interaction efficace entre les fibres et la matrice polymère, conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel stable.

Contrairement aux nanocomposites PBSu/MMT, aucun changement de pente n'est détecté à haute fréquence. Cependant, à basse fréquence, la pente des nanocomposites d'argile diminue avec l'augmentation du pourcentage de MMT par rapport au PBSu, avec un effet particulièrement significatif observé pour 20 % en poids. Dès que la valeur du module de perte dépasse 10³, la pente des courbes de tous les nanocomposites s'accroît (augmente) et converge vers celle du PBSu pur. Ce résultat suggère que la force de cisaillement a brisé certaines structures de réseau en raison de l'interaction particule-matrice, conduisant progressivement à un système plus homogène.

Les courbes Cole–Cole $\eta'' - \eta'(\omega)$ du PBSu et des composites sont présentées sur les figures IV.18.a,b et c, montrant un profil convexe vers le bas (forme de demi-cercle).

A savoir que, η' (viscosité de stockage) correspond à la partie réelle de la viscosité complexe, tandis que η'' (viscosité de perte) est la partie imaginaire.

La viscosité newtonienne à cisaillement nul (η'_0 à $\omega = 0$) peut être obtenue par extrapolation des courbes et de l'ordonnée à l'origine de η'' qui tendent vers 0. Sachant que la valeur de η'_0 est proportionnelle à la masse moléculaire (M_w) selon l'équation 2 :

$$\eta'_0 = K M_w^{3.4} \quad (2)$$

Où K est une constante dépendante du matériau.

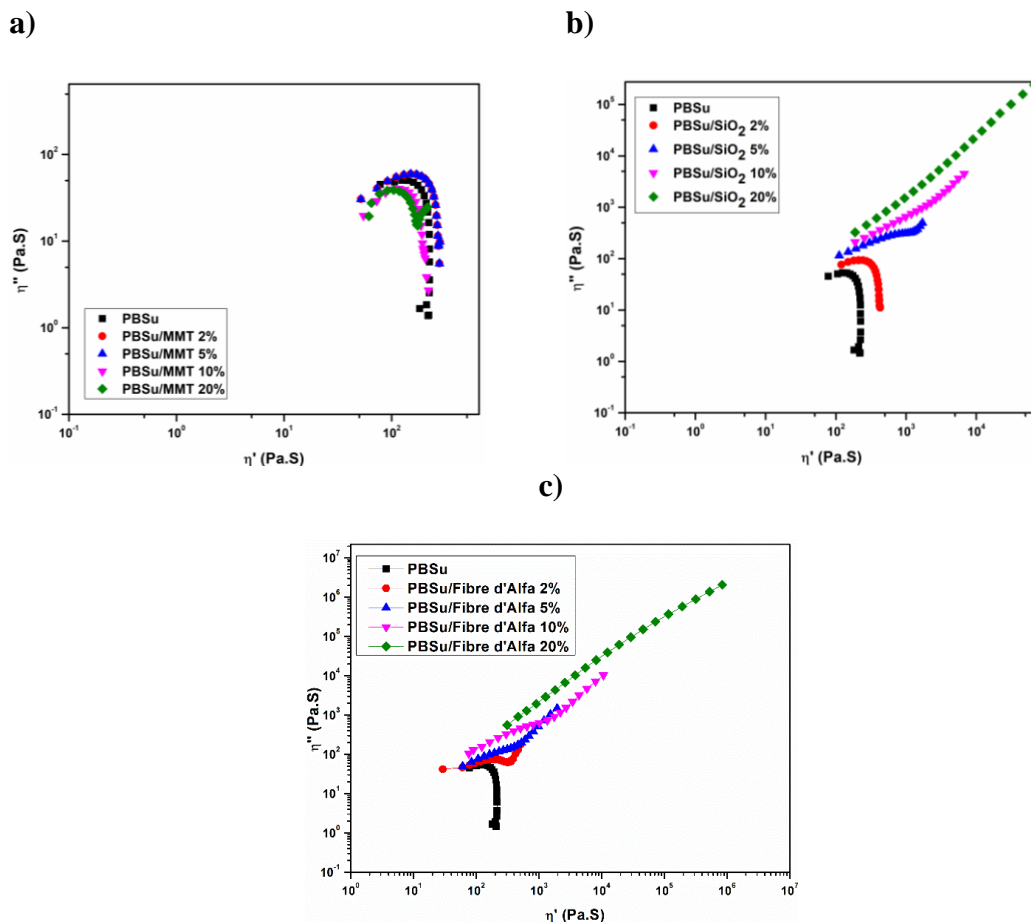


Figure IV.18 : Courbes Cole–Cole η'' – η' (ω) du PBSu (a), PBSu/MMT (b), PBSu/SiO₂ et (c) PBSu/Fibre d'Alfa

La valeur de η' est déplacée vers des valeurs plus élevées avec l'ajout des SiO₂ ainsi que la fibre d'Alfa. Ce déplacement vers une valeur plus élevée suggère que le poids moléculaire apparent du polymère dans les composites est effectivement augmenté. Cette augmentation pourrait être liée aux interactions entre le polymère et les charges, qui peuvent restreindre la mobilité des chaînes ou favoriser l'enchevêtrement des chaînes, augmentant ainsi le poids moléculaire apparent.

La présence de nanoparticules de silice dans les chaînes du PBSu entraîne une augmentation de η'' et de la viscosité complexe. Cette amélioration peut être attribuée à l'effet d'extension de chaîne des charges dans la matrice, grâce aux groupes fonctionnels présents sur les charges [110]. La forte interaction particule–polymère observée avec l'ajout de nanoparticules de SiO₂ est également confirmée par l'analyse FTIR.

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

Par ailleurs, dans le cas des composites PBSu/fibres d'Alfa, l'augmentation de la viscosité et des modules viscoélastiques est liée à un phénomène de percolation et à la formation d'un réseau tridimensionnel sous forme d'une structure interconnectée de fibres anisométriques. Cette structuration résulte des interactions charge–charge, et est associée aux interactions hydrodynamiques spécifiques entre les fibres d'Alfa et la matrice polymère PBSu.

En revanche, les nanocomposites PBSu/MMT présentent une valeur plus faible de η' , ce qui indique une réduction de l'enchevêtrement des chaînes.

IV.3.4 L'effet de la charge sur le temps de relaxation (λ) du PBSu :

L'effet des charges sur le temps de relaxation (λ) de la matrice PBSu peut être évalué à l'aide de l'équation 3 [111]:

$$\lambda = \frac{G'}{\eta^* \times \omega^2} \quad (03)$$

Où λ est le temps de relaxation, η^* la viscosité complexe, ω la fréquence angulaire, et G' le module de stockage. Les valeurs de G' et η^* ont été prises à $\omega = 0,1$ rad/s.

L'ajout de nanoparticules de SiO_2 et de la fibre d'Alfa au PBSu conduit à une augmentation du temps de relaxation λ , plus marquée pour le nanocomposite et composite contenant 20 % en poids de charges, comme le montre les tableaux IV.7 et IV.8.

Tableau IV.7 : Résumé des valeurs de λ pour le PBSu et les nanocomposites PBSu/ SiO_2

| Systèmes | λ [s] |
|--------------------------|---------------|
| PBSu | 0.09136 |
| PBSu/ SiO_2 2% | 0.26158 |
| PBSu/ SiO_2 5% | 2.79324 |
| PBSu/ SiO_2 10% | 5.55451 |
| PBSu/ SiO_2 20% | 9.63528 |

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

Tableau IV.8 : Résumé des valeurs de λ pour le PBSu et les composites PBSu/Alfa

| Systèmes | λ [s] |
|---------------|---------------|
| PBSu | 0.09136 |
| PBSu/Alfa 2% | 3.30745 |
| PBSu/Alfa 5% | 6.06206 |
| PBSu/Alfa 10% | 6.96773 |
| PBSu/Alfa 20% | 9.26446 |

Cette augmentation de λ peut être liée à la restriction de mobilité des chaînes du PBSu, due à la bonne interaction entre la matrice et les charges [112], formant une structure de réseau percolé. Cela indique que les charges augmentent le temps de relaxation de la chaîne polymère, qui devient plus fort avec l'augmentation de la teneur en charges, ce qui concorde bien avec les résultats précédents.

IV.3.5 Évolution de l'Angle de Phase δ dans les Composites PBSu : Analyse par les Courbes de van Gulp–Palmen :

Selon la littérature, les courbes de van Gulp–Palmen peuvent indiquer la percolation rhéologique dans le cas de composites polymère/charge [113]. Pour de plus faible valeur du module complexe (G^*), elle est d'environ 90° , cela indique un comportement de type liquide. La diminution de δ indique que le comportement évolue du liquide vers le solide. Pour un système monophasé, la valeur de δ au plus faible G^* est d'environ 90° . Pour un système hétérogène, la valeur de δ est inférieure à 90° .

Comme illustré sur la figure IV.19, les courbes de van Gulp–Palmen du PBSu et des composites montrent que le PBSu présente une valeur de δ proche de 90° pour de plus faible valeur de G^* , ce qui indique qu'il s'agit d'un homopolymère.

Avec l'ajout de plus de 2 % en poids de SiO_2 et de la fibre, l'angle de phase diminue de 87° à 20° . Cette diminution de δ indique une transition d'un comportement liquide vers un comportement solide, signe de la formation d'une structure en réseau percolé due à la bonne dispersion de la charge (SiO_2 et fibre d'Alfa) dans la matrice PBSu.

Les nanocomposites PBSu/ SiO_2 et les composites PBSu/Alfa contenant 10 et 20 % en poids de charges présentent des profils différents de ceux observés avec une teneur en charges plus

Chapitre IV : Influence des charges sur les différentes propriétés du PBS

faible. L'arc semi-circulaire observé pour les composites à 2 et 5 % se transforme en une ligne droite, avec une masse moléculaire apparente infinie pour 10 et 20 % en poids, ce qui est associé

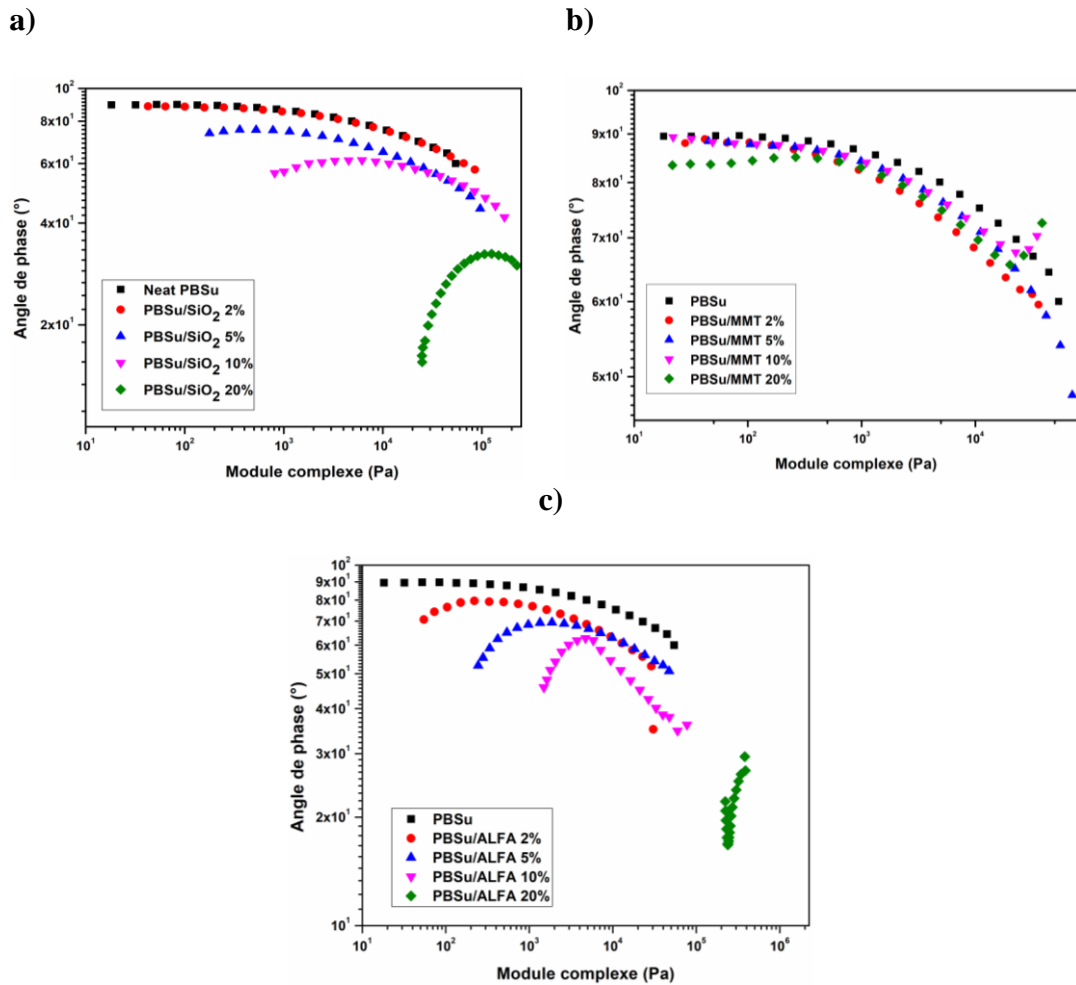


Figure IV.19 : Représentations de van Gorp–Palmen du PBSu et de ses composites a) PBSu/SiO₂ b) PBSu/MMT et c) PBSu/Alfa

à la présence d'une structure de type gel, ainsi qu'à une interface largement développée entre les charges et le polymère.

Les nanocomposites PBSu/MMT contenant 2 à 10 % en poids d'argile présentent également un angle de phase de 90°, ce qui est le signe d'un comportement de type liquide.

Conclusion générale

Le poly (butylène succinate) (PBS) est un polymère biodégradable qui suscite un intérêt croissant tant dans les milieux académiques qu'industriels, dans le cadre de la transition vers des matériaux respectueux de l'environnement. Toutefois, ses performances restent limitées pour certaines applications, ce qui motive la recherche de voies d'amélioration.

Dans ce contexte, cette thèse s'articule autour de deux axes complémentaires. La première partie porte sur l'étude comparative entre un PBS standard et un PBS étendu commercial (PBSu), dans le but d'évaluer l'effet de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS.

Les analyses thermiques (DSC) ont montré une diminution du taux de cristallinité accompagnée d'une élévation de la température de transition vitreuse (T_g). Par ailleurs, un déplacement des températures de fusion et de cristallisation vers des valeurs plus faibles, ainsi qu'une réduction des enthalpies associées, ont été observés. Ces modifications sont également liées à l'augmentation de la masse molaire et les enchevêtrements des chaînes.

Des différences notables ont été relevées au niveau du domaine de fusion : le PBS présente un comportement thermique plus complexe que le PBSu, en lien avec la taille et la stabilité thermique des sphérolites. Le MOP a confirmé ces observations, révélant un changement de la taille et de la symétrie des sphérolites avec l'extension de chaîne. L'analyse thermogravimétrique (TGA) a par ailleurs confirmé une amélioration de la stabilité thermique du PBSu.

Les analyses rhéologiques dynamiques ont mis en évidence une amélioration notable des propriétés viscoélastiques : la viscosité complexe, les modules de stockage (G') et de perte (G'') augmentent significativement, traduisant un comportement non-newtonien plus marqué. Ces résultats sont attribués à une augmentation de la masse molaire, des enchevêtrements moléculaires ainsi que le gène stérique induit par l'extension de chaîne.

Dans la seconde partie de cette étude, des composites et nanocomposites ont été élaborés à partir du PBS étendu (PBSu) et de trois types de charges (l'argile montmorillonite (MMT), les

nanoparticules de silice (SiO_2) et la fibre d'Alfa à différentes teneurs par un procédé de mélange à l'état fondu compatible avec les procédés industrielles.

La spectroscopie infrarouge (FTIR) a révélé des bandes caractéristiques des liaisons Si–O–Si dans les nanocomposites contenant de la silice et de l'argile, ce qui indique des interactions significatives au sein de la matrice. L'analyse MEB a révélé une bonne dispersion des charges dans la matrice, avec une rugosité de surface variable selon la teneur en charge. L'analyse DRX (XRD) a mis en évidence la dispersion de l'argile MMT dans la matrice PBSu ainsi qu'un effet de confinement des feuillets d'argile, particulièrement marqué à 20 % en poids de MMT.

La stabilité thermique, évaluée par analyse TGA, a montré une amélioration pour les nanocomposites à base de SiO_2 grâce à la formation d'un réseau réticulé, contrairement à la diminution de cette stabilité observée avec 20 % de MMT et 10% de fibres d'Alfa.

Les résultats de la DSC ont souligné l'influence complexe des charges sur la cristallisation. La MMT a augmenté la densité de nucléation et a réduit la taille des sphérolites. Une diminution significative de la température de transition vitreuse (T_g) a été observée, attribuée à une plus grande mobilité moléculaire à l'interface entre le PBSu et l'argile MMT en raison de l'effet de nanoconfinement. À l'opposé, la silice et les fibres d'Alfa ont favorisé la cristallisation de la matrice et amélioré la cristallinité, suggérant son rôle d'agent nucléant.

Les propriétés rhéologiques ont révélé des comportements complexes : de faibles teneurs en MMT ont amélioré la viscosité complexe, tandis que des charges plus élevées l'ont réduite, indiquant une diminution du poids moléculaire. À l'inverse, l'incorporation de silice et de fibres d'Alfa a nettement amélioré le module de stockage, le module de perte et la viscosité complexe, suggérant de fortes interactions charge-polymère et une amélioration des propriétés dynamiques. Les seuils de percolation rhéologiques, l'analyse par modèle de la loi de puissance et les diagrammes de Cole–Cole ont permis d'élucider la formation de structures en réseau et les interactions particule-particule ou fibre-fibre, contribuant aux changements de comportement rhéologique et de structure interne, et aboutissant à une amélioration des propriétés des composites.

Dans l'ensemble, cette étude met en évidence l'interaction complexe entre le polymère et les charges dans les systèmes PBSu/ SiO_2 , PBSu/MMT et PBSu/Fibre d'Alfa, avec des implications majeures sur leurs propriétés structurelles, thermiques et rhéologiques. Ces résultats offrent un fort potentiel pour la conception sur mesure et l'optimisation de composites polymères adaptés

à diverses applications industrielles, notamment dans les domaines de l'automobile, de l'emballage et du bâtiment.

Références bibliographiques

1. Domenek S (2009) Les matériaux biodégradables. Polymères biodégradables: normes de biodégradation et propriétés principales. *La Rev française la Rech en viandes Prod carnés* 27:154–158
2. Chaoui S (2018) Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: Approche expérimentale
3. Luyt AS, Malik SS (2019) Can biodegradable plastics solve plastic solid waste accumulation? In: *Plastics to energy*. Elsevier, pp 403–423
4. Moore GF, Saunders SM (1998) *Advances in biodegradable polymers*. iSmithers Rapra Publishing
5. Barletta M, Aversa C, Ayyoob M, et al (2022) Poly(butylene succinate) (PBS): Materials, processing, and industrial applications. *Prog Polym Sci* 132:101579. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101579>
6. Rafiqah SA, Khalina A, Harmaen AS, et al (2021) A Review on Properties and Application of Bio-Based Poly(Butylene Succinate). *Polymers (Basel)* 13:1436. <https://doi.org/10.3390/polym13091436>
7. Xu J, Guo B-H (2009) Microbial succinic acid, its polymer poly (butylene succinate), and applications. In: *Plastics from bacteria: Natural functions and applications*. Springer, pp 347–388
8. Tachibana Y, Masuda T, Funabashi M, Kunioka M (2010) Chemical synthesis of fully biomass-based poly (butylene succinate) from inedible-biomass-based furfural and evaluation of its biomass carbon ratio. *Biomacromolecules* 11:2760–2765
9. Xu J, Guo B (2010) Poly (butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnol J* 5:1149–1163
10. Freyermouth F (2014) Etude et modification des propriétés du poly (butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable
11. Azim H, Dekhterman A, Jiang Z, Gross RA (2006) *Candida antarctica* Lipase B-Catalyzed Synthesis of Poly (butylene succinate): Shorter Chain Building Blocks Also Work. *Biomacromolecules* 7:3093–3097
12. Gowman A, Wang T, Rodriguez-Uribe A, et al (2018) Bio-poly(butylene succinate) and Its Composites with Grape Pomace: Mechanical Performance and Thermal Properties. *ACS Omega* 3:15205–15216. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01675>
13. Zhan J, Chen Y, Tang G, et al (2014) Crystallization and melting properties of poly (butylene succinate) composites with titanium dioxide nanotubes or hydroxyapatite nanorods. *J Appl Polym Sci* 131:
14. Shaiju P, Dorian B-B, Senthamaraiannan R, Padamati RB (2020) Biodegradation of poly (butylene succinate)(PBS)/stearate modified magnesium-aluminium layered double hydroxide composites under marine conditions prepared via melt compounding. *Molecules* 25:5766

15. Gigli M, Fabbri M, Lotti N, et al (2016) Poly (butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review. *Eur Polym J* 75:431–460
16. Marion J (1958) L'alfa, matière première pour l'industrie pamière. *Rev For française* 345–347
17. Arrakhiz FZ, Elachaby M, Bouhfid R, et al (2012) Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Mater Des* 35:318–322
18. Brahim S Ben, Cheikh R Ben (2007) Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite. *Compos Sci Technol* 67:140–147
19. Khiari R, Marrakchi Z, Belgacem MN, et al (2011) New lignocellulosic fibres-reinforced composite materials: A stepforward in the valorisation of the *Posidonia oceanica* balls. *Compos Sci Technol* 71:1867–1872
20. Khiari R, Mhenni MF, Belgacem MN, Mauret E (2010) Chemical composition and pulping of date palm rachis and *Posidonia oceanica*—A comparison with other wood and non-wood fibre sources. *Bioresour Technol* 101:775–780
21. Mansouri S, Khiari R, Bendouissa N, et al (2012) Chemical composition and pulp characterization of Tunisian vine stems. *Ind Crops Prod* 36:22–27
22. Faruk O, Bledzki AK, Fink HP, Sain M (2012) Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci* 37:1552–1596.
<https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2012.04.003>
23. Naili H, Jelidi A, Limam O, Khiari R (2017) Extraction process optimization of *Juncus* plant fibers for its use in a green composite. *Ind Crops Prod* 107:172–183
24. Wang C, Piao C, Zhai X, et al (2010) Synthesis and characterization of hydrophobic calcium carbonate particles via a dodecanoic acid inducing process. *Powder Technol* 198:131–134
25. Qaiss A, Bouhfid R, Essabir H (2015) Characterization and use of coir, almond, apricot, argan, shells, and wood as reinforcement in the polymeric matrix in order to valorize these products. In: *Agricultural biomass based potential materials*. Springer, pp 305–339
26. Singh S, Mohanty AK (2007) Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation. *Compos Sci Technol* 67:1753–1763
27. Cousins WJ (1978) Young's modulus of hemicellulose as related to moisture content. *Wood Sci Technol* 12:161–167
28. Majeed K, Jawaid M, Hassan A, et al (2013) Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Mater Des* 46:391–410
29. Bledzki AK, Gassan J (1999) Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog Polym Sci* 24:221–274
30. Msahli S (2002) Etude du potentiel textile des fibre d'agave americana L.
31. West JR, Knight DW, Shiono K (1986) Turbulence measurements in the Great Ouse estuary. *J Hydraul Eng* 112:167–180
32. Vaia RA, Ishii H, Giannelis EP (1993) Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem Mater* 5:1694–1696

33. Ray SS, Okamoto M (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci* 28:1539–1641
34. Petit S, Decarreau A, Righi D (2003) Utilisation de dépôts d'argile sur lame de verre pour leur étude en spectroscopie infrarouge. *Comptes Rendus Geosci* 335:737–741
35. Bennani A (2006) Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice
36. Fatome E (2007) Formulations de nanocomposites hautes performances pour revêtements coil-coating: optimisation des interactions nanocharges-matrice
37. Boehm H-P (1980) *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry.* Von R. K. Iler. John Wiley and Sons, Chichester 1979. XXIV, 886 S., geb. £ 39.50. *Angew Chemie* 92:328.
<https://doi.org/10.1002/ange.19800920433>
38. Legrand AP, Hommel H, Tuel A, et al (1990) Hydroxyles des silices divisées. *Adv Colloid Interface Sci* 33:91–330
39. Smith BC (2011) *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy.* CRC press
40. Menczel JD, Judovits L, Prime RB, et al (2009) Differential scanning calorimetry (DSC). *Therm Anal Polym Fundam Appl* 7–239
41. Craig DQM, Reading M (2006) *Thermal analysis of pharmaceuticals.* CRC press
42. Nurazzi N, Asyraf MRM, Rayung M, et al (2021) Thermogravimetric analysis properties of cellulosic natural fiber polymer composites: A review on influence of chemical treatments. *Polymers (Basel)* 13:2710
43. Verney V, Michel A (1989) Representation of the rheological properties of polymer melts in terms of complex fluidity. *Rheol acta* 28:54–60
44. Barraud J (1960) *Principes de radiocristallographie: identification des corps et détermination de leur structure par la diffraction des rayons X; corps minéraux et organiques, substances biologiques en général, acides, nucléiques, protéines, virus.* Masson
45. BOUADJELA S Insertion des nanoparticules dans les systèmes PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal)
46. de Matos Costa AR, Crocitti A, Hecker de Carvalho L, et al (2020) Properties of biodegradable films based on poly (butylene succinate)(PBS) and poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) blends. *Polymers (Basel)* 12:2317
47. Oprea S (2010) The effect of chain extenders structure on properties of new polyurethane elastomers. *Polym Bull* 65:753–766
48. Wang X, Zhou J, Li L (2007) Multiple melting behavior of poly (butylene succinate). *Eur Polym J* 43:3163–3170
49. Tan Z, Liu S, Cui X, et al (2016) Application of macromolecular chain extender and contribution to the toughening of poly (ethylene terephthalate). *J Thermoplast Compos Mater* 29:833–849
50. Fischer EW, Sterzel HJ, Wegner G (1973) Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polym* 251:980–990

51. Jiang L, Wolcott MP, Zhang J (2006) Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules* 7:199–207
52. Dong W, Zou B, Yan Y, et al (2013) Effect of Chain-Extenders on the Properties and Hydrolytic Degradation Behavior of the Poly (lactide)/Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Blends. *Int J Mol Sci* 14:20189–20203
53. Liu T, Petermann J, He C, et al (2001) Transmission electron microscopy observations on lamellar melting of cold-crystallized isotactic polystyrene. *Macromolecules* 34:4305–4307
54. Duan Y, Zhang J, Shen D, Yan S (2003) In situ FTIR studies on the cold-crystallization process and multiple melting behavior of isotactic polystyrene. *Macromolecules* 36:4874–4879
55. Al-Hussein M, Strobl G (2002) The melting line, the crystallization line, and the equilibrium melting temperature of isotactic polystyrene. *Macromolecules* 35:1672–1676
56. Xu H, Cebe P (2004) Heat capacity study of isotactic polystyrene: dual reversible crystal melting and relaxation of rigid amorphous fraction. *Macromolecules* 37:2797–2806
57. Gan Z, Abe H, Kurokawa H, Doi Y (2001) Solid-state microstructures, thermal properties, and crystallization of biodegradable poly (butylene succinate)(PBS) and its copolyesters. *Biomacromolecules* 2:605–613
58. Yasuniwa M, Sakamo K, Ono Y, Kawahara W (2008) Melting behavior of poly (l-lactic acid): X-ray and DSC analyses of the melting process. *Polymer (Guildf)* 49:1943–1951
59. Jaffe M, Wunderlich B (1967) Melting of polyoxymethylene. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polym* 216:203–216
60. Tsuji H, Ikada Y (1996) Blends of isotactic and atactic poly (lactide) s: 2. Molecular-weight effects of atactic component on crystallization and morphology of equimolar blends from the melt. *Polymer (Guildf)* 37:595–602
61. Liu D, Kang J, Xiang M, Cao Y (2013) Effect of annealing on phase structure and mechanical behaviors of polypropylene hard elastic films. *J Polym Res* 20:126
62. Rudnik E (2019) *Compostable polymer materials*. Newnes
63. Volkov DS, Rogova OB, Proskurnin MA, Shamrikova E (2021) Organic Matter and Mineral Composition of Silicate Soils: FTIR Comparison Study by Photoacoustic, Diffuse Reflectance, and Attenuated Total Reflection Modalities. *Agronomy*. <https://doi.org/10.3390/agronomy11091879>
64. Peyki A, Rahimpour A, Jahanshahi M (2015) Preparation and characterization of thin film composite reverse osmosis membranes incorporated with hydrophilic SiO₂ nanoparticles. *Desalination* 368:152–158. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2014.05.025>
65. Ravisankar R, Kiruba S, Eswaran P, et al (2010) Mineralogical Characterization Studies of Ancient Potteries of Tamilnadu, India by FT-IR Spectroscopic Technique. *E-Journal Chem* 7:643218. <https://doi.org/10.1155/2010/643218>
66. Madejová J, Komadel P (2001) Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods. *Clays Clay Miner* 49:410–432. <https://doi.org/DOI:10.1346/CCMN.2001.0490508>
67. Eng CC, Ibrahim NA, Zainuddin N, et al (2013) Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polylactic Acid/Polycaprolactone Blends by Hydrophilic Nanoclay. *Indian J Mater Sci* 2013:816503. <https://doi.org/10.1155/2013/816503>

68. Grigoriadou I, Nianias N, Hoppe A, et al (2014) Evaluation of silica-nanotubes and strontium hydroxyapatite nanorods as appropriate nanoadditives for poly(butylene succinate) biodegradable polyester for biomedical applications. *Compos Part B Eng* 60:49–59. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.12.015>
69. Krasinskyi V, Malinowski R, Bajer K, et al (2023) Study of montmorillonite modification technology using polyvinylpyrrolidone. *Arab J Chem* 16:105296. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105296>
70. Krasinskyi V, Dulebova L, Malinowski R, et al (2024) Comparison of the Properties and Structure of Montmorillonites Modified with Polyvinylpyrrolidone. *Appl. Sci.* 14
71. Kasirga Y, Oral A, Caner C (2012) Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite-K10 nanocomposites films for food packaging applications. *Polym Compos* 33:1874–1882. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pc.22310>
72. Xia H, Song M (2006) Intercalation and exfoliation behaviour of clay layers in branched polyol and polyurethane/clay nanocomposites. *Polym Int* 55:229–235. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pi.1948>
73. Rivollier N, Schwiddessen R, Cabrera G, et al (2024) Montmorillonite Exfoliation in LLDPE and Factors Affecting Its Orientation: From Monolayer to Multi-Nano-Layer Polymer Films. *Polymers (Basel)* 16:200. <https://doi.org/10.3390/polym16020200>
74. Totaro G, Sisti L, Celli A, et al (2016) Poly(butylene succinate) bionanocomposites: a novel bio-organically modified layered double hydroxide for superior mechanical properties. *RSC Adv* 6:4780–4791. <https://doi.org/10.1039/C5RA24031J>
75. Phua YJ, Chow WS, Mohd Ishak ZA (2011) Mechanical properties and structure development in poly (butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under uniaxial cold rolling. *Express Polym Lett* 5:
76. Arabeche K, Delbreilh L, Baer E (2021) Physical aging of multilayer polymer films—influence of layer thickness on enthalpy relaxation process, effect of confinement. *J Polym Res* 28:431. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02809-2>
77. Krishnamoorti R, Vaia RA, Giannelis EP (1996) Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Chem Mater* 8:1728–1734. <https://doi.org/10.1021/cm960127g>
78. Arabeche K, Abdelmalek F, Delbreilh L, et al (2020) Physical and rheological properties of biodegradable poly(butylene succinate)/Alfa fiber composites. *J Thermoplast Compos Mater* 35:1709–1727. <https://doi.org/10.1177/0892705720904098>
79. Majerczak K, Liggat J (2023) Evaluation of spherulite growth in PHB-based systems – A DoE approach. *J Appl Polym Sci* 140:e54469. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.54469>
80. Homminga D, Goderis B, Dolbnya I, et al (2005) Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part I. Intercalated poly(ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites. *Polymer (Guildf)* 46:11359–11365. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2005.10.016>
81. Pluta M, Galeski A (2002) Crystalline and supermolecular structure of polylactide in relation to the crystallization method. *J Appl Polym Sci* 86:1386–1395. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.11280>
82. Mi Y, Chen X, Guo Q (1997) Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: Crystallization and interfacial morphology. *J Appl Polym Sci* 64:1267–1273.

[https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970516\)64:7<1267::AID-APP4>3.0.CO;2-H](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970516)64:7<1267::AID-APP4>3.0.CO;2-H)

83. Araújo JR, Waldman WR, De Paoli MA (2008) Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. *Polym Degrad Stab* 93:1770–1775. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.021>
84. Li YD, Fu QQ, Wang M, Zeng JB (2017) Morphology, crystallization and rheological behavior in poly(butylene succinate)/cellulose nanocrystal nanocomposites fabricated by solution coagulation. *Carbohydr Polym* 164:75–82. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2017.01.089>
85. Yuan L, Wu D, Zhang M, et al (2011) Rheological Percolation Behavior and Isothermal Crystallization of Poly(butylene Succinate)/Carbon Nanotube Composites. *Ind Eng Chem Res* 50:14186–14192. <https://doi.org/10.1021/ie202039v>
86. Ajinjeru C, Kishore V, Chen X, et al (2019) Rheological survey of carbon fiber-reinforced high-temperature thermoplastics for big area additive manufacturing tooling applications. *J Thermoplast Compos Mater* 34:1443–1461. <https://doi.org/10.1177/0892705719873941>
87. Lee SH, Cho ENR, Jeon SH, Youn JR (2007) Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers. *Carbon N Y* 45:2810–2822. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2007.08.042>
88. Prashantha K, Soulestin J, Lacrampe MF, et al (2009) Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties. *Compos Sci Technol* 69:1756–1763. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2008.10.005>
89. Chen Q, Gong S, Moll J, et al (2015) Mechanical Reinforcement of Polymer Nanocomposites from Percolation of a Nanoparticle Network. *ACS Macro Lett* 4:398–402. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00002>
90. Hanken RBL, Cavalcanti SN, Araujo APM, et al (2022) Effect of the organically modified vermiculite clay loading on the rheological and flammability properties of biopolyethylene/vermiculite clay biocomposites. *J Thermoplast Compos Mater* 35:192–210
91. Kim H, Macosko CW (2008) Morphology and Properties of Polyester/Exfoliated Graphite Nanocomposites. *Macromolecules* 41:3317–3327. <https://doi.org/10.1021/ma702385h>
92. Krishnamoorti R, Giannelis EP (1997) Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* 30:4097–4102. <https://doi.org/10.1021/ma960550a>
93. Vargas AF, Orozco VH, Rault F, et al (2010) Influence of fiber-like nanofillers on the rheological, mechanical, thermal and fire properties of polypropylene: An application to multifilament yarn. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 41:1797–1806. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.08.018>
94. Kotal M, Bhowmick AK (2015) Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Prog Polym Sci* 51:127–187. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2015.10.001>
95. Qiu W, Zhang F, Endo T, Hirotsu T (2003) Preparation and characteristics of composites of high-crystalline cellulose with polypropylene: Effects of maleated polypropylene and cellulose content. *J Appl Polym Sci* 87:337–345. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.11446>
96. Joseph P V, Mathew G, Joseph K, et al (2003) Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 34:275–290.

[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00020-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00020-9)

97. Nayak SK, Mohanty S, Samal SK (2009) Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites. *Mater Sci Eng A* 523:32–38. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.06.020>
98. Thwe MM, Liao K (2002) Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo–glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 33:43–52. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00071-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00071-9)
99. Huda MS, Drzal LT, Mohanty AK, Misra M (2008) Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Compos Sci Technol* 68:424–432. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.022>
100. Zhang Q, Fang F, Zhao X, et al (2008) Use of Dynamic Rheological Behavior to Estimate the Dispersion of Carbon Nanotubes in Carbon Nanotube/Polymer Composites. *J Phys Chem B* 112:12606–12611. <https://doi.org/10.1021/jp802708j>
101. Agarwal S, Salovey R (1995) Model filled polymers. XV: The effects of chemical interactions and matrix molecular weight on rheology. *Polym Eng Sci* 35:1241–1251. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pen.760351507>
102. Nekhlaoui S, Essabir H, Bensalah MO, et al (2014) Fracture study of the composite using essential work of fracture method: PP–SEBS–g–MA/E1 clay. *Mater Des* 53:741–748. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.089>
103. Boujmal R, Essabir H, Nekhlaoui S, et al (2014) Composite from polypropylene and henna fiber: structural, mechanical and thermal properties. *J Biobased Mater Bioenergy* 8:246–252. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2014.1417>
104. Block C, Watzeels N, Rahier H, et al (2011) Rheology of nanocomposites: modelling and interpretation of nanofiller influence. *J Therm Anal Calorim* 105:731–736
105. Borchani KE, Carrot C, Jaziri M (2019) Rheological behavior of short Alfa fibers reinforced Mater-Bi® biocomposites. *Polym Test* 77:105895. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.05.011>
106. Chuang H-K, Han CD (1984) Rheological behavior of polymer blends. *J Appl Polym Sci* 29:2205–2229. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.1984.070290625>
107. Harrell ER, Nakajima N (1984) Modified Cole–Cole plot based on viscoelastic properties for characterizing molecular architecture of elastomers. *J Appl Polym Sci* 29:995–1010. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.1984.070290327>
108. Liu L, Yu J, Cheng L, Qu W (2009) Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 40:669–674. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESA.2009.03.002>
109. Lim JS, Hong SM, Kim DK, Im SS (2008) Effect of isocyanate-modified fumed silica on the properties of poly(butylene succinate) nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 107:3598–3608. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.27532>
110. Hennous M, Derriche Z, Privas E, et al (2013) Lignosulfonate interleaved layered double hydroxide: A novel green organoclay for bio-related polymer. *Appl Clay Sci* 71:42–48. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.011>
111. Hao Y, Yang H, Pan H, et al (2018) The effect of MBS on the heat resistant, mechanical properties, thermal behavior and rheological properties of PLA/EVOH blend. *J Polym Res*

25:171. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1547-x>

112. Agrawal P, Lima PA, Cavalcanti SN, et al (2021) Rheological and mechanical properties of polypropylene/grape skin fiber composites. *J Thermoplast Compos Mater* 36:1215–1228. <https://doi.org/10.1177/08927057211053041>

113. Agrawal P, Araújo APM, Brito GF, et al (2021) Rheological and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Bio-Based Polyethylene/Clay Biocomposites Containing Montmorillonite and Vermiculite Clays. *J Polym Environ* 29:1777–1788. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-02015-z>

Résumé

Le poly (butylène succinate) (PBS) est un polymère biodégradable qui suscite un intérêt croissant tant dans les milieux académiques qu'industriels. Toutefois, ses performances restent limitées pour certaines applications, ce qui motive la recherche de voies d'amélioration. L'objectif de cette thèse est d'étudier deux approches complémentaires pour améliorer les propriétés du PBS : l'utilisation d'un PBS étendu commercialisé (PBSu) et l'incorporation de différentes charges dans le PBSu afin de développer des composites biodégradables aux performances désirées. La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'influence de l'extension de chaîne sur les propriétés du PBS. Les résultats ont montré que l'extension de chaîne induit une amélioration notable des propriétés viscoélastiques, ainsi que de la stabilité thermique du PBSu en raison de l'augmentation de la masse molaire et des enchevêtrements moléculaires. Dans la seconde partie de cette étude, des composites et nanocomposites ont été élaborés à partir du PBSu et de trois types de charges (MMT, SiO₂ et fibre d'alfa), à différentes teneurs, par un procédé de mélange à l'état fondu compatible avec les procédés industriels. L'analyse FTIR a mis en évidence des interactions significatives dans la matrice composite, notamment par la présence de liaisons Si-O-Si dans les systèmes à base de silice et de MMT. L'analyse MEB a confirmé une bonne dispersion des charges. L'analyse thermique (TGA) a montré une amélioration de la stabilité thermique dans les composites PBSu/SiO₂, tandis qu'une réduction a été observée avec 20 % de MMT et 10 % de fibre d'alfa. Les résultats de DSC ont souligné que la MMT agit comme agent nucléant en augmentant la densité de nucléation, tandis que la silice et la fibre d'alfa ont renforcé la cristallinité de la matrice. Enfin, les propriétés rhéologiques ont montré que la MMT améliore la viscosité complexe à faibles teneurs, tandis que la silice et la fibre d'alfa ont amélioré les propriétés dynamiques du PBSu par de fortes interactions charge-polymère.

Mots clés : poly (butylène succinate) (PBS), Le Poly (1,4-butylène succinate) étendu avec 1,6-diisocyanatohexane (PBSu), biodégradable, composites, Relation entre l'état de dispersion et les propriétés rhéologiques

Poly (butylene succinate) (PBS) is a biodegradable polymer that is attracting increasing interest in both academic and industrial circles. However, its performance remains limited for certain applications, which motivates the search for improvement avenues. The objective of this thesis is to study two complementary approaches to improve the properties of PBS: the use of a commercially available extended PBS (PBSu) and the incorporation of different fillers into PBS in order to develop biodegradable composites with the desired performances. The first part of this work was devoted to the study of the influence of chain extension on PBS properties. The results showed that chain extension induces a significant improvement in the viscoelastic properties, as well as the thermal stability of PBS due to the increase in molar mass and molecular entanglements. In the second part of this study, composites and nanocomposites were prepared from PBSu and three types of fillers (MMT, SiO₂ and alfafiber), at different contents, by a melt-blending process compatible with industrial processes. FTIR analysis highlighted significant interactions in the composite matrix, notably the presence of Si-O-Si bonds in the silica and MMT-based systems. SEM analysis confirmed good dispersion of the fillers. Thermal analysis (TGA) showed an improvement in thermal stability in PBSu/SiO₂ composites, while a reduction was observed with 20% MMT and 10% alfafiber. DSC results highlighted that MMT acts as a nucleating agent by increasing the nucleation density, while silica and alfafiber enhanced the crystallinity of the matrix. Finally, rheological properties showed that MMT improved complex viscosity at low contents, while silica and alfafiber improved the dynamic properties of PBSu through strong filler-polymer interactions.

Keywords: poly (butylene succinate) (PBS), Poly(1,4-butylene succinate) extended with 1,6-diisocyanatohexane (PBSu), biodegradable, composites, Relationship between dispersion state and rheological properties

ملخص

بولي (سكسينات بولي بوتيلين) (PBS) هو بوليمر قابل للتحلل الحيوي، يحظى باهتمام متزايد في الأوساط الأكاديمية والصناعية. ومع ذلك، لا يزال أداءه محدودًا في بعض التطبيقات، مما يحفز البحث عن سبل تحسينه. تهدف هذه الرسالة إلى دراسة نهجين متكاملين لتحسين خصائص بولي (سكسينات بولي بوتيلين): استخدام بولي (سكسينات بولي بوتيلين) ممتد متوفر تجاريًا (PBSu)، ودمج مواد مالئة مختلفة في بولي (سكسينات بولي بوتيلين) بهدف تطوير مركبات قابلة للتحلل الحيوي ذات الأداء المطلوب. خُصص الجزء الأول من هذا العمل لدراسة تأثير تمدد السلسلة على خصائص بولي (سكسينات بولي بوتيلين). أظهرت النتائج أن تمدد السلسلة يُحدث تحسنًا ملحوظًا في خصائص اللزوجة المرنة، بالإضافة إلى الاستقرار الحراري لبولي (سكسينات بولي بوتيلين) نتيجةً لزيادة الكتلة المولية والتشابكات الجزيئية. في الجزء الثاني من هذه الدراسة، تم تحضير مركبات ومركبات نانوية من PBSu وثلاثة أنواع من الحشوات (MMT) و SiO₂ وألياف ألفا، بمحتويات مختلفة، باستخدام عملية مزج منصهر متوافقة مع العمليات الصناعية. أبرز تحليل FTIR تفاعلات مهمة في مصفوفة المركب، لا سيما وجود روابط Si-O-Si في الأنظمة القائمة على السيليكا و MMT. وأكد تحليل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) التشتت الجيد للحشوات. أظهر التحليل الحراري (TGA) تحسنًا في الاستقرار الحراري في مركبات PBSu/SiO₂، بينما لوحظ انخفاض في MMT 20% و 10% ألياف ألفا. أبرزت نتائج DSC أن MMT يعمل كعامل نووي من خلال زيادة كثافة النواة، بينما عززت السيليكا وألياف ألفا تبلور المصفوفة. وأخيرًا، أظهرت الخصائص الريولوجية أن MMT حسن اللزوجة المعقدة عند المحتويات المنخفضة، بينما حسنت السيليكا وألياف ألفا الخصائص الديناميكية لـ PBSu من خلال تفاعلات قوية بين الحشو والبوليمر.

الكلمات المفتاحية: بولي (بوتيلين سكسينات) (PBS)، بولي (1,4-بوتيلين سكسينات) ممتد مع 1,6-داي إيزوسيانات هكسان (PBSu)، قابل للتحلل الحيوي، مركبات، العلاقة بين حالة التشتت والخصائص الرومولوجية