



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN**



# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique des polymères

Par :

**M<sup>elle</sup> BENDIMERAD Soraya**

Sur le thème

---

**Etude de la dégradation et vieillissement physico-chimie d'un composite biodégradable poly butylène succinate (PBS) / fibre cellulosique**

---

Soutenu publiquement le 08/07/2019 devant le jury composé de :

<b>Mr. BOUCHAOUR .T</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. A de Tlemcen</b>	<b>Président</b>
<b>M<sup>me</sup>. ZAIR .L</b>	<b>MCB</b>	<b>Univ. A.B de Tlemcen</b>	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>me</sup>. ARABECHE .K</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. A.B de Tlemcen</b>	<b>Encadreur</b>

Année Universitaire 2018/2019

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM)  
Tlemcen - Algérie*

## DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail à ceux qui me sont chers au cœur qui m'ont tout donné sans rien en retour A mes chers Parents , qui m'ont doté d'une éducation digne et de leur amour et ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Quoi que je fasse , je ne saurais point vous remercier comme il se doit .*

*A mon mari qui n'a cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.*

*A mes chères frères Merwan et Hichem .*

*A ma cousine Hassina qui ma encouragé et aidé tout au long de ce mémoire .*

*A mes chères copines, Feriel, Lila, Fadía, Wafaa, pour tous les agréables moments que nous avons passé ensemble.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Soraya.*

## **Remerciements**

*Louange à DIEU, le tout puissant, qui m'a donné la force, le courage et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

Mes très chers remerciements à mes chers parents qui m'ont soutenu et pour leurs sacrifices durant toutes mes années d'études.

Tout d'abord je remercie infiniment mon encadreur Madame ARABECHE pour sa patience, sa disponibilité, et ces précieux conseils qui m'ont permis d'accomplir cette recherche.

J'exprime mes chaleureux remerciements à monsieur le professeur BOUCHAOUR Toufik, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de bien vouloir accepter de juger ce travail et de présider le jury.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame ZAIR Latéfa, Maitre de conférence à l'Université de Tlemcen, , pour l'honneur qu'elle m'a fait d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# SOMMAIRE

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Etude Bibliographique</b>	
<b>1 Généralités sur les matériaux composites</b>	<b>5</b>
1.1 Définition	5
1.2 Classification des matériaux composites	6
1.2.1 Classement suivant la nature des constituants	6
1.2.2 Classement suivant la forme des constituants	7
<b>2 Les biocomposites</b>	<b>8</b>
2.1 Les constituants des biocomposites	8
2.1.1 Matrice en polymère biodégradable	8
2.1.2 Renfort en fibres naturelles	13
<b>3 Notion de dégradation (Vieillessement)</b>	<b>19</b>
3.1 Vieillessement chimique	20
3.2 Vieillessement hydrolytique	20
3.2.1 Effet physique de l'eau: plastification et gonflement	21
3.2.2 Effet chimique de l'eau: hydrolyse	22
3.3 Photo-dégradation	22
3.4 Vieillessement Physique	23
3.5 Dégradation mécanique	25
<b>Chapitre II. Matériaux et Méthodes expérimentales</b>	
<b>1 Matériaux utilisés</b>	<b>27</b>
1.1 Poly-butylène-succinate (PBS)	27
1.2 Fibre cellulosique	27
<b>2 La mise en œuvre des composites PBS/Fibres Alfa</b>	<b>28</b>
<b>3 Les conditions de vieillessement</b>	<b>29</b>
3.1 Vieillessement hydrolytique	29
3.2 Photo vieillessement	30
3.3 Vieillessement physique	30
<b>4 Techniques de caractérisation</b>	<b>31</b>
4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	31
4.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	32
4.3 Rhéomètre	34

## **Chapitre III. Résultats et Discussions**

<b>1 Analyse spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)</b>	<b>38</b>
1.1 Caractérisation des composites avant dégradation	38
1.2 Vieillissement hydrolytique	40
1.2.1 Influence du temps d'hydrolyse sur les différents composite (PBS/Alfa)	40
1.3 Photo-vieillissement	43
1.3.1 Influence de la durée du photo-vieillissement sur les différents composites (PBS/Alfa)	44
<b>2 Etude rhéologique</b>	<b>46</b>
2.1 Comportement rhéologique des différents composites PBS/Alfa avant dégradation	46
2.2 Vieillissement hydrolytique	48
2.3 Photo-vieillissement	52
<b>3 Vieillissement physique</b>	<b>54</b>
<b>Conclusion Générale</b>	<b>59</b>
<b>Références</b>	<b>61</b>

*Liste des figures*

<b>Figure. I.1</b>	Illustration d'un matériau composite.....	<b>5</b>
<b>Figure. I.2</b>	Classification des matériaux composites selon la forme des constituants.....	<b>7</b>
<b>Figure. I.3</b>	Synthèse des résines utilisées pour réaliser un biocomposite(University of KASSEL 2012).....	<b>9</b>
<b>Figure. I.4</b>	Synthèse du poly(butylène succinate).....	<b>10</b>
<b>Figure. I.5</b>	La structure d'un polymère semi-cristallin à l'échelle des lamelles et sphérollites.....	<b>10</b>
<b>Figure. I.6</b>	Courbes de fusion obtenues en DSC pour un PBS cristallisé à différentes températures.....	<b>12</b>
<b>Figure. I.7</b>	Les produits en PBS.....	<b>13</b>
<b>Figure. I.8</b>	Illustration de la plante d'Alfa à l'état brut.....	<b>14</b>
<b>Figure. I.9</b>	Représentation schématique de la structure d'une fibre végétale.....	<b>15</b>
<b>Figure. I.10</b>	Structure de la cellulose.....	<b>16</b>
<b>Figure. I.11</b>	Schéma montrant la structure lignocellulosique et cristalline d'une fibre cellulosique.....	<b>16</b>
<b>Figure. I.12</b>	Structure moléculaire de l'hémicellulose.....	<b>16</b>
<b>Figure. I.13</b>	Structure moléculaire des pectines.....	<b>17</b>
<b>Figure. I.14</b>	Formule chimique des trois principaux alcools qui donnent naissance à la ligninecoumarylique, coniferylique et sinapylique.....	<b>17</b>
<b>Figure. I.15</b>	Exemple d'une formule chimique d'une cire.....	<b>18</b>
<b>Figure. I.16</b>	Effet de plastification dans une macromolécule.....	<b>21</b>
<b>Figure. I.17</b>	Représentation schématique de l'absorption d'eau : (1) surface externe , (2) région amorphe, (3) surface interne des vides, (4) région cristalline.....	<b>21</b>
<b>Figure. I.18</b>	Processus de coupure des chaines macromoléculaires.....	<b>22</b>
<b>Figure. I.19</b>	Processus de réticulation des chaines macromoléculaires.....	<b>23</b>
<b>Figure. I.20</b>	Schéma des variations de l'enthalpie H(1) et la capacité thermique massique C <sub>p</sub> (2) d'un matériau en fonction de la température au cours de vieillissement physique .....	<b>24</b>

---

<b>Figure. II.1</b>	Image du composite par microscope optique.....	<b>28</b>
<b>Figure. II.2</b>	Composites PBS/fibres Alfa pour différents taux de fibres.....	<b>28</b>
<b>Figure. II.3</b>	Dispositif du vieillissement Hydrolytique.....	<b>29</b>
<b>Figure. II.4</b>	Dispositif de photo vieillissement.....	<b>30</b>
<b>Figure. II.5</b>	Principe de spectroscopie infrarouge.....	<b>31</b>
<b>Figure. II.6</b>	Coupe transversal de la cellule de la DSC Q2000.....	<b>33</b>
<b>Figure. II.7</b>	Courbe type d'un polymère cristallisable (PET) probablement trempé observé avec un DSC .....	<b>33</b>
<b>Figure. II.8</b>	Géométrie plans parallèles.....	<b>35</b>
<b>Figure. III.1</b>	Spectre FTIR du PBS pur et de ces composites pour différents taux de fibre d'Alfa.....	<b>38</b>
<b>Figure. III.2</b>	Spectre FTIR des fibres cellulosiques extraites de la plante d'Alfa.....	<b>38</b>
<b>Figure. III.3</b>	Spectre FTIR du vieillissement hydrolytique pour : (a) PBS pur; (b) composite PBS/Alfa 2%; (c) composite PBS/Alfa 5%; (d) composite PBS/Alfa 7% ;(e) composite PBS/Alfa 10%; (f) composite PBS/Alfa 15%.....	<b>41</b>
<b>Figure. III.4</b>	Spectre FTIR du Photo-vieillissement pour : (a) PBS pur ;(b) composite PBS/Alfa 2%; (c) composite PBS/Alfa 5% ;(d) composite PBS/Alfa 10%.....	<b>44</b>
<b>Figure. III.5</b>	Evolution de : (a) la viscosité complexe; (b) du module de stockage G' ;(c) du module de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire pour le PBS pur et les différents composites (PBS/Alfa).....	<b>47</b>
<b>Figure. III.6</b>	Evolution de la viscosité complexe du : (a) PBS pur; (b) composite PBS/Alfa 2%; (c) composite PBS/Alfa 5% ;(d) composite PBS/Alfa 10%.....	<b>49</b>
<b>Figure. III.7</b>	Evolution des modules G' et G'' du : (a) PBS pur; (b) composite PBS/Alfa 2%; (c) composite PBS/Alfa 5% ;(d) composite PBS/Alfa 10%.....	<b>51</b>
<b>Figure. III.8</b>	Evolution de la viscosité complexe du : (a) PBS pur; (b) composite PBS/Alfa 2%; (c) composite PBS/Alfa 5% ;(d) composite PBS/Alfa 10%.....	<b>53</b>
<b>Figure. III.9</b>	Evolution de la viscosité complexe lors de la photo-dégradation pour une durée de: (a) 24heures; (b) 48heures; (c) 72heures; (d)116heures ;(e) 145heures.....	<b>54</b>
<b>Figure. III.10</b>	Vieillissement physique du : (a) PBS pur; (b) composite PBS/Alfa 2%; (c) composite PBS/Alfa 10%.....	<b>55</b>

*Liste des tableaux*

<b>Tableaux. I.1</b>	Comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d'autres polyesters....	<b>11</b>
<b>Tableaux. I.2</b>	Evolution des propriétés mécaniques du PBS en fonction de la masse Molaire.....	<b>11</b>
<b>Tableaux. I.3</b>	Composition chimique (en%).....	<b>18</b>
<b>Tableaux. II.1</b>	Principales caractéristiques du PBS.....	<b>27</b>
<b>Tableau. III.1</b>	Attribution des spectres FTIR caractéristiques du composite PBS/Alfa avant dégradation.....	<b>41</b>
<b>Tableau. III.2</b>	Indice de carbonyle, vinyle et hydroxyle du PBS et des différents composites (PBS/Alfa)avant et après hydrolyse.....	<b>43</b>
<b>Tableau. III.3</b>	Indice de carbonyle, vinyle et hydroxyle du PBS et des différents composites (PBS/Alfa) avant et après photo-vieillessement.....	<b>45</b>





# **Introduction Générale**

## INTRODUCTION GENERALE

---

Actuellement, l'importance commerciale des polymères a conduit à des applications intenses de ces derniers sous forme de composites dans divers domaines, tels que l'automobile, l'agriculture ou encore le secteur de l'emballage qui est l'un des plus gros producteurs de déchets et qui a pour conséquence une accumulation de déchets non biodégradables [1], cependant la majorité des matériaux utilisés dans l'élaboration de ces composites sont issus de ressources fossiles, que ce soit pour les renforts (fibres synthétiques de verre ou de carbone), ou bien les matrices en plastique [2], c'est pour cela qu'il est nécessaire de limiter la dépendance de ces matériaux composites envers ces ressources non renouvelables sur le plan économique mais également environnemental, et les remplacer par des matériaux biosourcés [3].

Ces constats ont favorisé alors le développement des matériaux biocomposites, qui est devenu une nécessité avec l'épuisement des ressources fossiles, l'émission des gaz à effet de serre et le problème de la gestion des déchets [4], les matériaux biocomposites élaborés avec des renforts issus de la biomasse et une matrice thermoplastique ou thermodurcissable d'origine renouvelable, sont l'un des matériaux les plus importants pour la protection de l'environnement qui présentent l'avantage d'avoir un coût de revient indépendant des fluctuations du baril de pétrole, à l'inverse de ceux provenant de ressources fossiles, ce qui permet de valoriser les produits issus de l'agriculture et plus particulièrement la biodégradabilité des biocomposites qui se manifeste par des dégradations non toxiques dans les conditions environnementales [5].

Les composites à fibres végétales telles que les fibres (cellulosiques) d'Alfa, de lin, de chanvre, de miscanthus présentent une excellente alternative par rapport aux fibres de verre en raison de leur biodégradabilité et leur disponibilité [6], leur facilité de mise en œuvre, leur haut module spécifique, et leur capacité à être recyclé, etc. Ces avantages permettent d'élargir les domaines d'applications des biocomposites en particulier dans les secteurs de l'automobile et du bâtiment en permettant un allègement des pièces tout en assurant des performances mécaniques spécifiques équivalentes [7.8].

Dans le cadre de notre étude, le choix des constituants du biocomposite s'est porté sur un renfort à base de fibre d'alfa, qui présente l'avantage d'être dérivé de ressource naturelle (végétal) disponible localement, et dont l'Algérie est le premier producteur mondial environs 4.000.000 ha [9], et une matrice en biopolymère: le Poly-Butylène succinate (PBS) issus de ressource biosourcé qui a récemment fait l'objet de nombreuses études, soit en mélange avec d'autres matériaux ou bien seul [10], ainsi le développement de tels biocomposites permet d'améliorer les propriétés mécaniques

## INTRODUCTION GENERALE

---

du PBS renforcé par des fibres d'alfa et maintenir sa biodégradabilité, et de valoriser une source naturelle locale qui présente un avantage supplémentaire pour les enjeux environnementaux existants à l'heure actuelle.

Cependant, ces deux constituants doivent bénéficier d'une forte capacité d'adhésion afin d'acquérir des propriétés nouvelles que chacun des constituants pris séparément ne possède pas, une dégradation du polymère trop rapide n'est pas toujours en adéquation avec l'application et la durée de vie souhaitées du matériau.

L'étude de la dégradation des composites est alors une caractéristique clé de tout matériau composite, extrêmement important du point de vue scientifique et industriel, et une meilleure compréhension de la dégradation du composite permettra de déterminer leurs limites d'applications, et d'assurer le destin des composites lors de leur exposition à des environnements agressifs (la chaleur, lumière, humidité, etc.), qui conduisent souvent à une altération du composite sous forme de fragments très petits qui ne contribuent pas efficacement aux propriétés mécaniques du composite, et devient fragile avec une durée de vie limitée, ainsi tout composite destiné à être utilisé en extérieur doit être extrêmement résistant à toutes les conditions environnementales.

L'enjeu de ce travail portera sur l'étude de **la dégradation par hydrolyse, rayonnement UV et vieillissement physique** du composite (PBS/Alfa) par rapport au PBS seul, qui consiste à se rapprocher des conditions d'utilisation d'un tel matériau composite, et les différents facteurs entrant en jeu ainsi que les conséquences sur les grandeurs caractéristiques et les propriétés physiques.

Le présent manuscrit se compose de trois chapitres. Le **premier chapitre** est une synthèse bibliographique qui présente dans un premier temps des généralités sur les matériaux composites, ensuite les biocomposites et leurs constituants, dont le matériau de l'étude (PBS) et les fibres d'Alfa, tout en présentant les propriétés du PBS en particulier les propriétés physico-chimiques, ensuite la structure et les propriétés des fibres d'Alfa. Le **deuxième chapitre** est consacré à l'élaboration des composites et la présentation des matériaux et de techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Le **troisième chapitre** pour sa part présente les résultats obtenus suite à la dégradation hydrolytique, rayonnement UV et le vieillissement physique sur la structure des composites, suite aux différents analyses. Enfin, nous terminons cette étude par **une conclusion générale**.

## Références

---

- [1] Z.Saadi, Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation-Etude de l'écotoxicité de ces polymères, Thèse de Doctorat, Université du Maine U.F.R. Sciences et Techniques,2008.
- [2] C.Gourier, Contribution à l'étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique Polyamide-11 et renforcés par des fibres de Lin ,Thèse de Doctorat , Université de Bretagne sud sous le sceau de l'Université Bretagne Loire.2016.
- [3] J.M Raquez, M.Deléglise, M.F Lacrampe , P.Krawczak ,Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review, *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, pp. 487-509, 2010.
- [4] A.Elouaer, Contribution à la compréhension et à la modélisation du comportement mécanique de matériaux composites à renfort en fibres végétales ,Doctoral dissertation, Reims,2011.
- [5] A.Regazzi, Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/lin, Thèse de Docteur, Ecole nationale supérieure des mines de Paris Spécialité Sciences et génie des matériaux,2013 .
- [6] A.Bourmaud, C. Morvan et C. Baley, Apport de la nanoindentation pour la caractérisation mécanique de fibres végétales , Comptes Rendus des JNC 16 - Toulouse Université de Bretagne Sud Toulouse, France ,08 p , 2009 .
- [7] D.THI Vi Vi ,Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non. Thèse de Doctorat , Université de Grenoble et de l'université des sciences Hochiminh ville,2011
- [8] L.Soccalingame , Etude des scenarios de fin de vie des biocomposites Vieillissement et retransformation de biocomposites PP/farine de bois et PLA/fibres de lin, Université de Montpellier2 ,2014
- [9] M.Dallel, Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima L.*) Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil, Thèse de Doctorat , Université de Haute Alsace Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT),2012
- [10] C.FengKuan , M.Chen-Chi , H.Chiang Kuan ,W. Han-Lang , L.Yu-Mei, Preparation and characterization of the novel water-crosslinked cellulose reinforced poly(butylene succinate) composites , *Composites Science and Technologie*66, 2231-2241,2006.



# **Chapitre I. Etude Bibliographique**



## 1 Généralités sur les matériaux composites

### 1.1 Définition

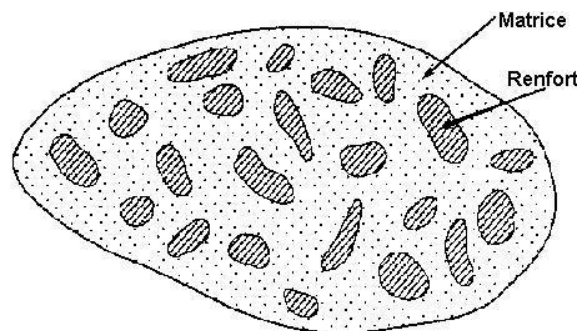
Un matériau composite est décrit comme un assemblage de deux ou plusieurs matériaux de nature différentes, dont l'intérêt est de bénéficier des propriétés de chaque composant pour en constituer un seul adapté à plusieurs applications, et aboutir à un matériau ayant des propriétés de l'ensemble final supérieures aux propriétés de chacun des matériaux pris séparément.

Un matériau composite est constitué en général d'une ou plusieurs phases discontinues dispersées dans une phase continue, la phase continue est appelée matrice et la phase discontinue est nommée renfort, on obtient alors un matériau hétérogène et anisotrope [1,2,3].

Le plus souvent, la matrice et le renfort ne possèdent pas les mêmes propriétés chimiques et mécaniques:

- La matrice se présente généralement homogène et isotrope, qui a pour rôle d'assurer la liaison et la cohésion entre les renforts et leurs protection du milieu extérieur (rayonnements lumineux, l'humidité,...), ainsi que la transmission des efforts mécaniques aux renforts.
- Le renfort pour sa part forme l'armature du composite grâce à ses caractéristiques mécaniques élevées ( module d'élasticité, résistance à la rupture, rigidité...) et assure au matériau une grande résistance [4,2].

Le schéma représentatif d'un matériau composite est donné sur la Figure I.1 .



**Figure I.1** :Illustration d'un matériau composite [1]

## 1.2 Classification des matériaux composites

Actuellement il existe un grand nombre de matériaux composites qui peuvent être classés suivant la nature ou la forme de ces constituants [5]:

### 1.2.1 Classement suivant la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, on a :

#### 1.2.1.1 Les composites à matrice organique:

Ce type de matrices sont caractérisés par une faible densité, une résistance mécanique relativement faible, une grande déformation à rupture et un faible poids, exemple : polymères ou résines organiques, ces composites occupent actuellement une grande place dans le domaine industrielle [5,6] et peuvent être divisés en deux grandes catégories :

- a) **Les thermoplastiques** : les polymères thermoplastiques sont linéaires ou ramifiés , et ils possèdent la propriété de passer de façon réversible, sous l'effet de la chaleur de l'état solide à l'état ramolli et devient malléable, leurs recyclage constitue l'un des grands avantages qui prend une grande importance de nos jours [7]. Les plus souvent utilisés sont: le polychlorure de vinyle pour la fabrication des tuyauteries, le polyéthylène pour les sacs de supermarchés et bouteilles, etc. [8]
- b) **Les thermodurcissables** : les polymères thermodurcissables sont réticulés et sous l'effet de la chaleur ils passent de l'état liquide à l'état solide infusible et ne peuvent plus fondre (irréversible) [7], une nouvelle hausse de température mènerait à une destruction du polymère, mais ils présentent l'avantage de posséder des propriétés mécaniques et thermomécaniques élevés [9], les plus connus sont les polyesters insaturés, les résines époxydes, les résines de condensation (phénoliques, aminoplastes, furaniques),etc. [8]

#### 1.2.1.2 Les composites à matrice métallique:

Les composites à matrice métallique ont des propriétés mécaniques meilleures ou plus adaptables aux changements, ils sont généralement utilisés dans les moteurs d'automobile. La matrice peut être en Aluminium, Magnésium ou bien Titane.[5.6]

#### 1.2.1.3 Les composites à matrice minérale : (céramique)

Ces composites sont utilisés dans des environnements sévères à hautes températures, par exemple les moteurs de fusées, les boucliers thermiques, ou les turbines à gaz.[5.6]

## 1.2.2 Classement suivant la forme des constituants

Selon la morphologie des renforts les composites peuvent être divisés en quatre catégories [5.6] :

### 1.2.2.1 Composites à renforts de particules :

Les particules ne possèdent pas de dimensions privilégiées et sont petites devant les autres dimensions du système, leur utilisation apporte aux matériaux composites de la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, etc.

### 1.2.2.2 Composites à renforts de paillettes :

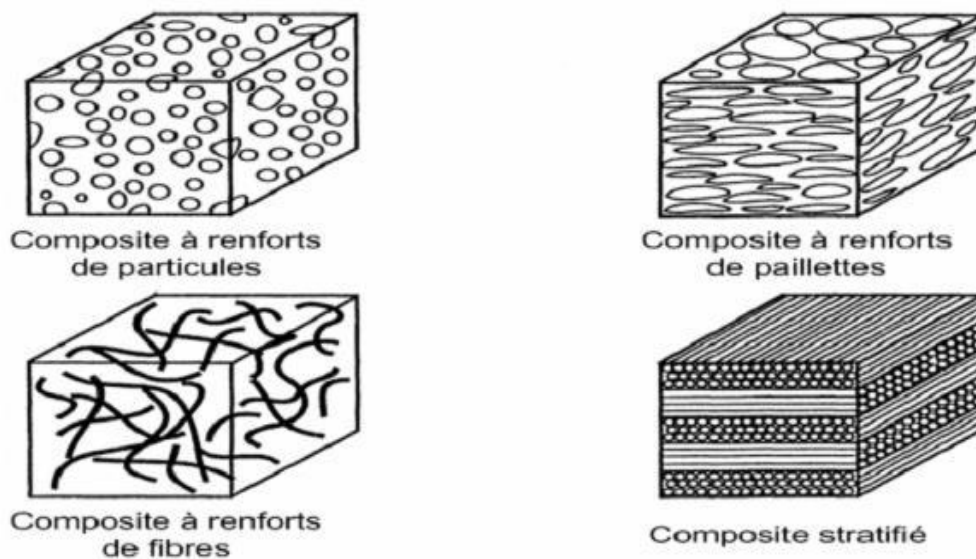
Les paillettes ont une dimension très faible par rapport aux autres dimensions du matériau, leurs arrangements parallèles confèrent des propriétés plus uniformes au matériau par rapport aux arrangements aléatoires.

### 1.2.2.3 Composites à renforts de fibres :

Les fibres utilisées se présentent soit sous la forme de fibres continues où bien discontinues, leurs arrangement et orientation influent les propriétés mécaniques des matériaux composites (anisotrope, isotrope).

### 1.2.2.4 Composites stratifiés :

Un stratifié se compose d'au moins deux couches minces de matériau empilés selon différentes orientations.



**Figure I.2 :** Classification des matériaux composites selon la forme des constituants [5]



## 2 Les biocomposites

Les biocomposites (composites biodégradables) sont une catégorie des matériaux composites formés de constituants d'origine biosourcés, dont un renfort généralement en fibres naturelles et une matrice en polymère thermoplastique ou thermodurcissable d'origine fossile ou renouvelable mais biodégradable [10].

Actuellement, les composites sont présents dans divers secteurs localisés principalement dans: l'automobile avec une part de 24% et la construction environ 73% de part du marché. Des études faites en 2012 ont montrés que la production dans l'union européen était de 15 % du marché des matériaux composites et que d'ici 2020 la quantité de biocomposites sur le marché des composites devrait constituer le tiers du marché des composites, compte tenu de l'épuisement des gisements pétroliers et les fluctuations du prix du baril de pétrole le remplacement de composites fabriqués à partir de matières premières pétrochimiques par des biocomposites devrait donc être favorisé [10,11].

### 2.1 Les constituants des biocomposites

#### 2.1.1 Matrice en polymère biodégradable

Un polymère est une macromolécule constitué par l'enchainement d'un grand nombre de monomères liés entre eux par des liaisons covalentes. D'une manière générale le terme biodégradable s'applique aux polymères issus de ressources renouvelables ou non qui est définit comme la susceptibilité d'un matériau a se dégradé sous une activité biologique, et qui va être décomposé progressivement sous forme d'eau,  $\text{CO}_2$  et/ou  $\text{CH}_4$  et donnera lieu à l'apparition d'une nouvelle biomasse, cette particularité conféra au matériau un major avantage en terme de gestion de déchets [12].

Les polymères biodégradables peuvent être alors classés selon divers critères (Figure I.3), en fonction de leurs origines fossiles ou renouvelables, de leurs nature chimique ou encore de leurs processus de biodégradation [13]. Selon l'origine des matières premières on distingue alors deux classes de polymères biodégradables :

- **les polymères biodégradables d'origine fossile**

Ces polymères sont synthétisés à partir des ressources pétrolières, mais ont la particularité d'être biodégradables à la fin de leur fonctionnalité, illustrés dans la partie gauche (Figure I.3), parmi ces polymères on trouve le poly butylène succinate (PBS), le polycaprolactone (PCL) [14].

• les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables

Ces biopolymères englobe à la fois les polymères issus de ressources naturelles à partir de sources végétales (plantes) ou animal, appelés matériaux biosourcés ou bien bio-basés et sont biodégradables, illustrés dans la partie droite (Figure I.3), cette partie-là contient l'amidon, la cellulose, le poly acide lactique (PLA), et le polyhydroxyalcanoates (PHA)[14].

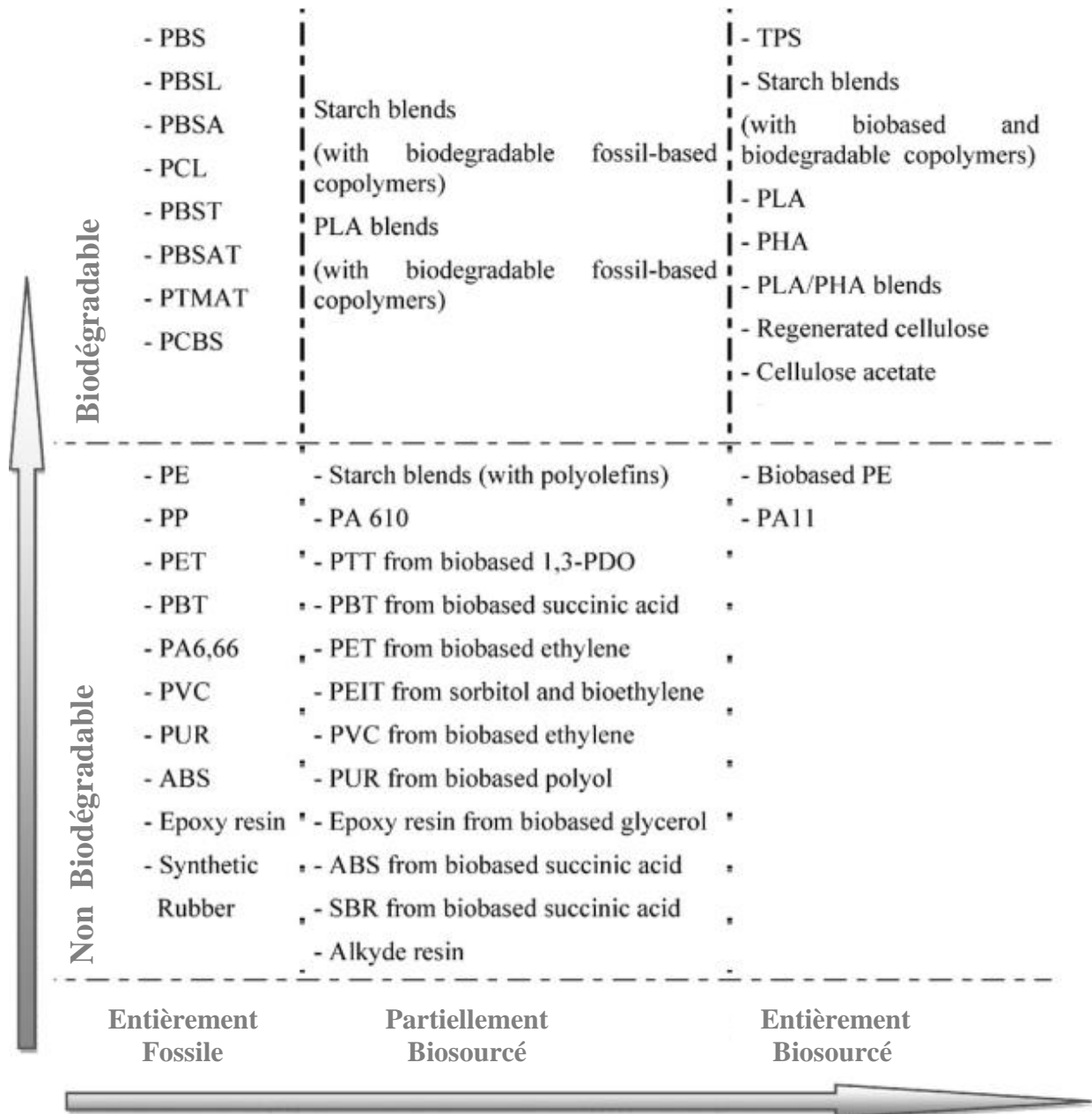
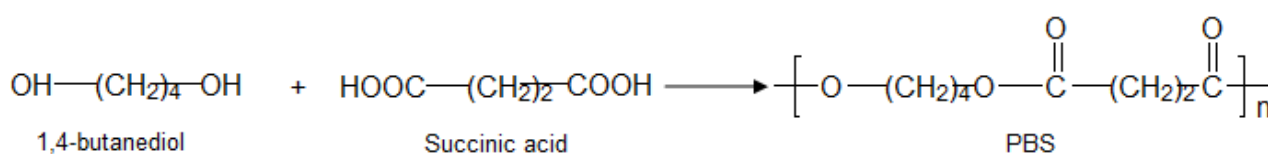


Figure I.3: Synthèse des résines utilisées pour réaliser un bicomposite (University of KASSEL 2012) [15]

### 2.1.1.1 Le Poly (butylène succinate)

Le poly-butylène-succinate [PBS] est un polyester aliphatique biodégradable thermoplastique semi-cristallin issu de dérivés pétrosourcés ou bien biosourcés, qui peut être alors biosourcé à 100% en fonction du choix de ces monomères. Le PBS est l'un des polyesters biodégradables les plus prometteurs, il est synthétisé à partir de deux monomères di-fonctionnels : l'acide succinique et le 1,4-butanediol comme le montre la Figure I.4, par polycondensation ou par couplage de chaînes ou bien par voie enzymatique, les deux monomères peuvent être dérivés de ressources renouvelables d'origine biologique [16].



**Figure I.4 :** Synthèse du poly(butylène succinate) [17]

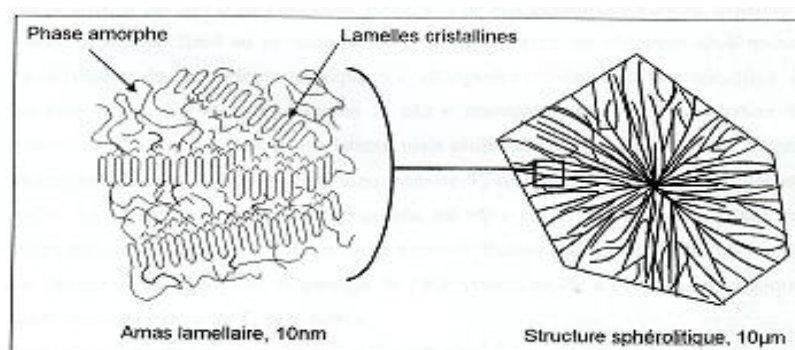
Le PBS possède généralement d'excellentes propriétés mécaniques et une excellente aptitude au traitement à l'état fondu, comme d'autres polyesters aliphatiques, et en raison de sa bonne biodégradabilité, il a attiré une grande attention dans le domaine industriel et de recherche [18].

Depuis 2012, PTT MCC Biochem la co-entreprise qui réunit le Thaïlandais PTT et le Japonais Mitsubishi Chemical Corporation (MCC) fabricant de produit pétrochimiques, a annoncé la production de PBS à partir d'acide succinique biosourcé. La construction de la première usine de PBS biosourcés a débuté en septembre 2014, une fois terminée, elle devrait produire 20 000 t/an de PBS biosourcé [19].

#### 2.1.1.1.1 Propriétés du PBS

##### a) structure cristalline

Le PBS est un polyester semi-cristallin (Figure I.5) dont ses propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction, la résistance aux chocs et la flexibilité, ainsi que sa transparence et sa biodégradabilité dépendent dans une certaine mesure de la structure cristalline et du degré de cristallinité [20].



**Figure I.5 :** La structure d'un polymère semi-cristallin à l'échelle des lamelles et sphérolites [21].

## b) Propriétés mécaniques

Le PBS est un polyester aliphatique qui a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années grâce à ses propriétés mécaniques proches de celles des polyoléfines. Il possède de bonnes résistances à la traction ainsi qu'aux chocs, et à température ambiante c'est un polymère assez rigide et souple à la fois . Le Tableau I.1 ci-dessous présente une comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d'autres polyesters et les polyoléfines [16.12] .

**Tableau. I.1:** Comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d'autres polyesters [16]

	PLA ( LACEA )	PBS ( Bionolle )	PBSA	PP	HDPE	LDPE
Température de transition vitreuse (c°)	55	-32	-45	-5	-120	-120
Température de fusion (c°)	170-180	114	96	163	192	110
Résistance à la traction (Mpa)	66	34	19	33	28	10
allongement à la rupture (%)	4	560	807	415	700	300
degré de cristallinité (%)		35-45	20-30	56	69	49

Comparé au PLA, le PBS est un polymère moins rigide, mais qui possède une bonne flexibilité par rapport au PLA qui est très fragile [16] , où ces valeurs caractéristiques du PBS dépendent de plusieurs facteurs : la masse molaire, le taux de cristallinité, les conditions de l'essai ainsi que la géométrie de l'échantillon [12] . Le Tableau I.2 illustre l'influence de la masse molaire du PBS sur ces propriétés mécanique [16]:

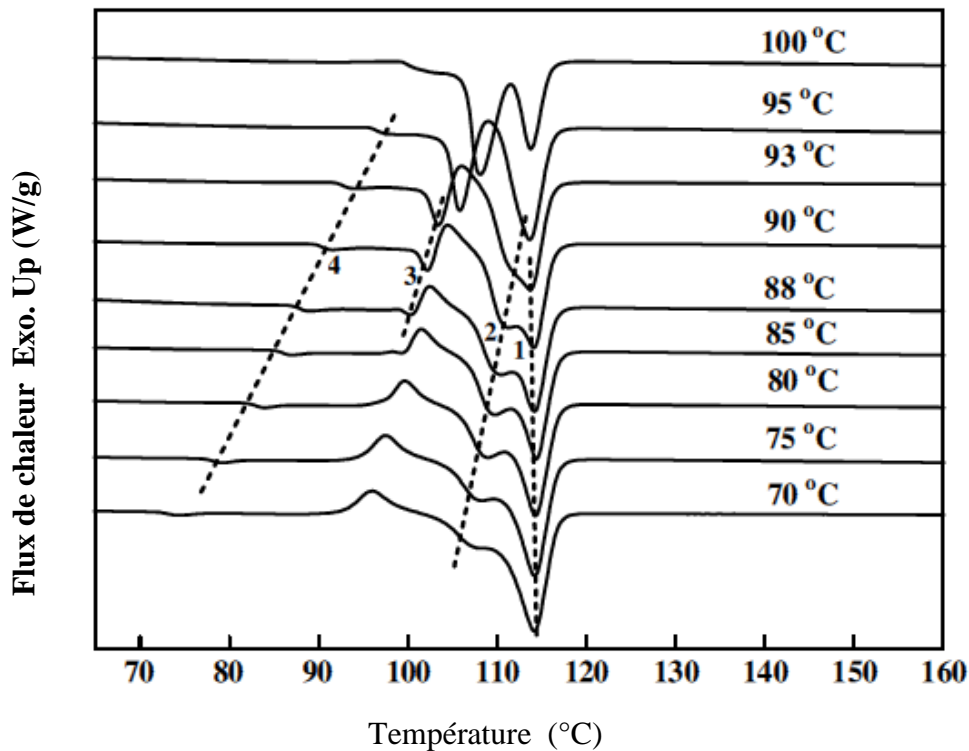
**Tableau I.2 :** Evolution des propriétés mécaniques du PBS en fonction de la masse molaire [16]

Mn	Module d'élasticité (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Elongation (%)
79.000	18.8	37.6	355
57.000	18.1	35.7	221
40.600	18.6	35.0	167
32.500	18.2	34.0	25.2

Ainsi, il est remarqué que la diminution de la masse molaire  $[M_n]$  du PBS n'a pas d'effet significatif sur la contrainte au seuil et la contrainte maximale en traction, mais a provoqué une diminution de l'allongement à la rupture, due à une diminution des enchevêtrements des chaînes de polymère [16].

### c) Propriétés thermiques

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline est du type monoclinique [12], les propriétés thermiques d'un polymère, telles que la température de transition vitreuse, la température de fusion ou de dégradation par exemple, sont importantes pour pouvoir mettre en œuvre le matériau et cibler les applications adéquates [16]. La Figure I.6 suivante permet d'assimiler les différentes propriétés thermiques du PBS :



**Figure I.6 :** Courbes de fusion obtenues en DSC pour un PBS cristallisé à différentes températures comme indiqué sur les courbes. La vitesse de chauffe est de 10°C/min. Les traits en pointillés représentent les quatre pics de fusion et transition vitreuse. [16]

- La température de transition vitreuse du PBS se situe aux environs de -35°C
- La température de fusion du PBS est comprise entre 112 et 116°C
- 

Cependant, le comportement du PBS observé en DSC est assez complexe, présentant une succession de pics endothermiques et exothermiques qui a été étudiée par de nombreux auteurs [16.12].

#### 2.1.1.1.2 Applications du PBS

De nos jours, le poly-butylène-succinate biodégradable est un produit techniquement et particulièrement important en cette période de prise de conscience environnementale croissante, il attire donc l'attention en tant qu'alternative écologique prometteuse aux plastiques ordinaires, il

présente d'excellentes propriétés et également la capacité de traitement à l'état fondu et diverses méthodes, telles que l'extrusion, le moulage par injection, le soufflage de film, etc.

La demande est donc attendue augmenter rapidement. et peut également même remplacer les polymères non biodégradables comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), les polyoléfines et le polystyrène (PS) dans certaines applications [18], par conséquent, il est donc un candidat potentiel pour diverses applications telles que le film d'emballage, sacs de supermarché, la feuille de mousse, les articles jetables (assiettes; tasses de thé ; les produits d'hygiène..etc), les bouteilles soufflées ou la mousse fortement expansée [17], et également dans le domaine de l'agriculture (les films de paillage; filets de végétation; sacs à compost...etc.), la pêche, la foresterie, le génie civil et d'autres domaines dans lesquels la récupération et le recyclage des matériaux après utilisation sont problématiques [17,18,22].La Figure I.7 ci-dessous montre certains articles produit à partir de PBS.



**Figure I.7 :** Les produits en PBS [18,20]

### 2.1.2 Renfort en fibres naturelles

Les fibres naturelles englobent généralement les fibres d'origines:

- Végétale : tiges, troncs, feuilles, graines, fruits
- Minérale: amiante
- Animale: laine, poils, sécrétions

Les fibres végétales dites fibres lignocellulosiques sont le plus souvent les plus susceptibles d'être utilisées en tant que renfort dans les composites de par leurs atouts inégalés, comme leurs faibles densités, leurs pouvoir d'isolant thermique, leurs propriétés mécaniques, et notamment pour

leur biodégradabilité et atouts écologiques [23], et qui s'avèrent être les plus disponibles dans la nature [24.25], elles peuvent être extraites [26] :

- des poils séminaux de graines (coton, Kapok..)
- des feuilles (sisal, palmier..), des fruits (noix de coco)
- des tiges (alfa, chanvre, lin, jute..)

### 2.1.2.1 Fibre d'Alfa

La fibre d'Alfa de son nom latin "Stipa Tenacissima plant", ou le nom anglais "Esparto Grass", est l'une des espèces xérophiles qui se trouve tout au long de l'année et qui pousse indépendamment d'environ 1m à 1m20 de haut formant ainsi des nappes, est largement cultivée dans les régions méditerranéennes chaude (L'Afrique du nord),et également en Espagne, au Portugal,et aux Baléares d'Islande qui sont des régions plutôt arides et semi arides, elle délimite le désert, là où l'Alfa s'arrête, le désert commence [27.28] .



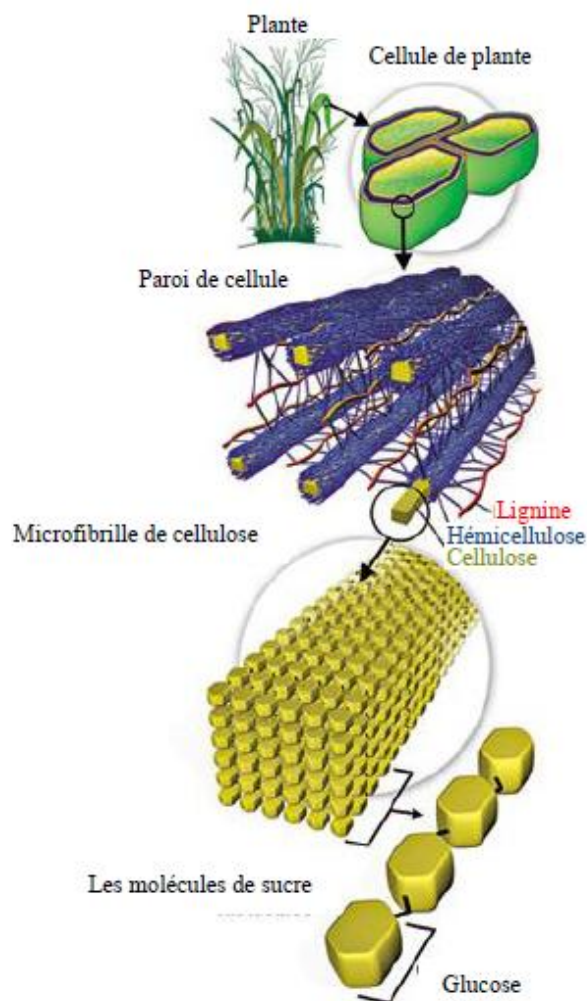
**Figure I.8** : Illustrations de la plante d'Alfa à l'état brut [28]

En Algérie, l'Alfa est généralement employée dans la production du papier de haute qualité mais aussi utilisée pour la fabrication de cordages, d'espadrilles, de tissus grossiers, tapis, paniers...[25.29].La répartition territoriale connue à ce jour est estimée à: [28]

- Algérie: 4.000.000 ha
- Maroc: 3.186.000 ha
- Tunisie: 600.000 ha
- Lybie: 350.000 ha
- Espagne: 300.000 ha

### 2.1.2.1.1 Structure et composition

Les fibres végétales d'où l'Alfa sont composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine, la pectine et des cires, elles contiennent en proportions beaucoup plus faible des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques. Chaque fibre se présente sous la forme d'un composite multicouches renforcé par des fibrilles de cellulose, dans lequel l'hémicellulose et la lignine jouent principalement le rôle d'une matrice enrobant un élément structurant très rigide qui est la cellulose [29]. Les chaînes de cellulose sont rassemblées en structures basiques appelées microfibrilles avec des diamètres de 2 à 20 nm. Chaque microfibrille peut être considérée comme des chaînes de cristaux de cellulose liés par des zones amorphes [30].



**Figure I.9 :** Représentation schématique de la structure d'une fibre végétale [31]

#### a) La cellulose

La cellulose est un polymère linéaire composé de 10000 à 15000 unités monomère de glucose de



formule moléculaire  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , où n représente le degré de polymérisation, est considéré comme le principal composant dans la plus part des fibres végétales[28.32].

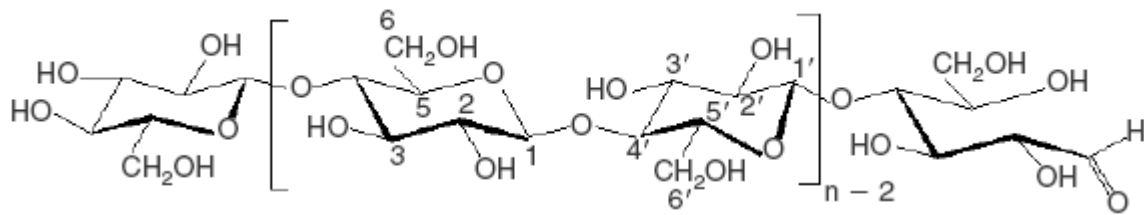


Figure I.10 : Structure de la cellulose [33]

La cellulose présente une morphologie semi-cristalline (Figure I.10), elle est caractérisée par sa forte cohésion et son excellente organisation, elle est également insoluble dans la plupart des solvants organiques saufs certains mélanges fortement polaires sont capables de la dissoudre.

La cellulose représente la matière la plus abondante sur la surface de la terre plus de 50 % de la biomasse.[28]

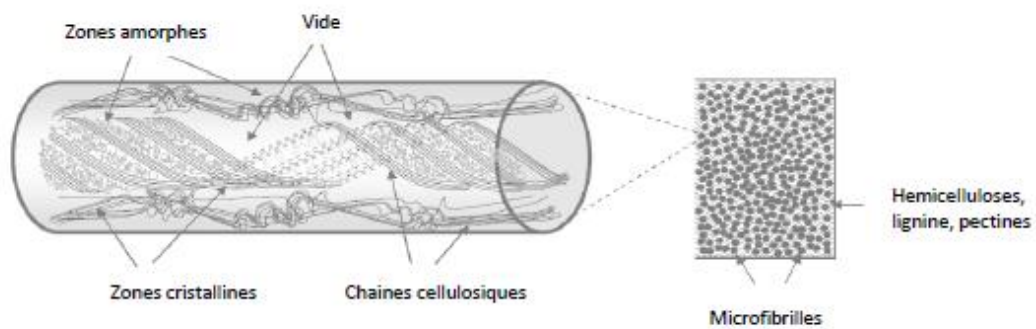


Figure I.11:Schéma montrant la structure lignocellulosique et cristalline d'une fibre cellulosique [34]

### b) L'hémicellulose

L'hémicellulose est présente dans toutes les parois des fibres végétales, elle fait partie de la famille des polysaccharides très hydrophiles responsables de la prise d'eau dans la fibre, elle est également considéré comme le principal responsable de l'élasticité des fibres et qui permet aux parois de s'allonger pendant la croissance [33.32].

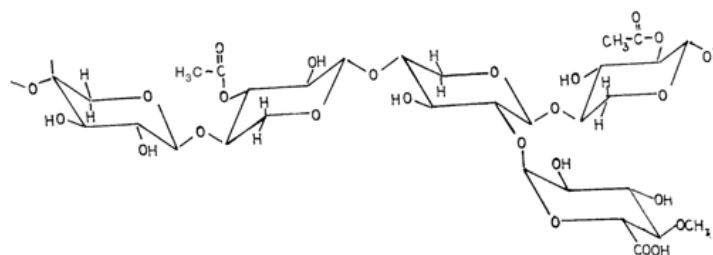


Figure I.12:Structure moléculaire de l'hémicellulose [28]

c) Les pectines

Les pectines sont des polymères de polysaccharides acides, composées d'une chaîne principale d'acide uronique, elles sont présentes dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des cellules, présentes avec de moindres quantités que la cellulose et la lignine mais qui restent un élément d'une importance significative [32.26].

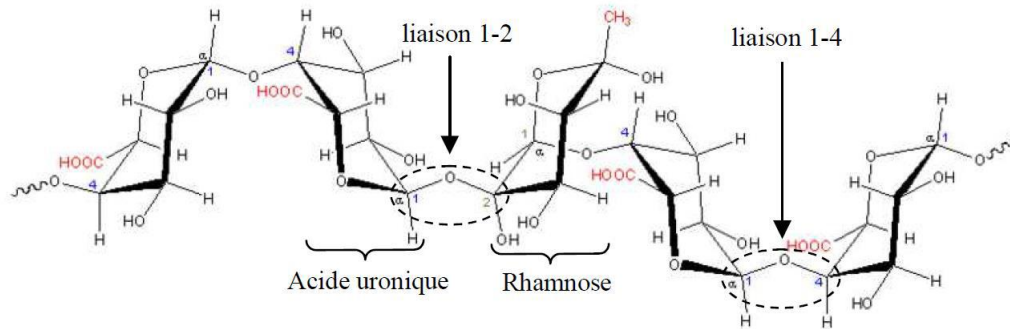


Figure I.13: Structure moléculaire des pectines [32]

Selon l'emplacement des pectines, deux rôles différents peuvent être distingués [32]:

- En couche primaire : les pectines se présentent sous forme de larges macromolécules qui assurent la cohésion entre les cellules.
- En couche secondaire : elles représentent l'assemblage de sucres élémentaires qui collent les microfibrilles de cellulose à la matrice formée par les hémicelluloses, considérées comme un ciment intercellulaire.

d) La lignine

La lignine forme avec la cellulose et l'hémicellulose la grande majorité de la biomasse, elle est caractérisée par sa rigidité, sa perméabilité à l'eau et sa grande résistance à la décomposition [28].

Les unités primaires (monolignols) constituant la lignine sont l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool coumarylique (Figure I.14).[35]

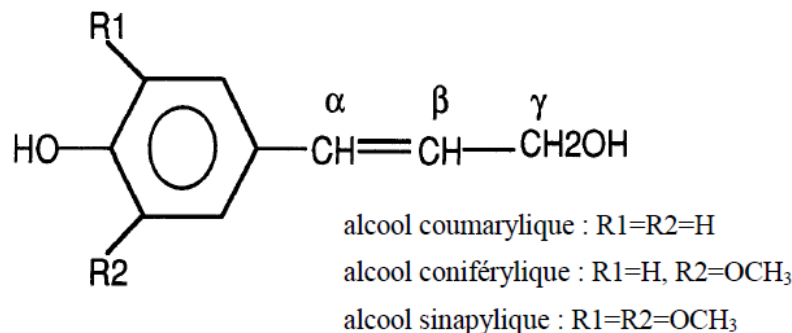
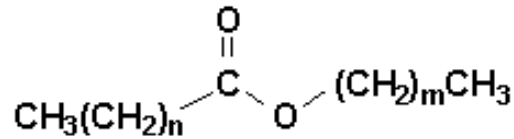


Figure I.14: Formule chimique des trois principaux alcools qui donnent naissance à la lignine coumarylique, coniférylique et sinapylique.[32]

## e) Les Cires

Les cires sont des constituants des fibres naturelles, qui se composent de différents types d'alcool, qui se caractérisent par leur insolubilité dans l'eau et leur gonflement dans les acides. Elles assurent la résistance aux agents pathogènes tels que les moisissures.[32.36]



**Figure I.15:** Exemple d'une formule chimique d'une cire [32]

Le tableau suivant donne la composition chimique et les proportions en pourcentage de chaque substance (cellulose, lignine, hémicelluloses, pectine et cire) de la fibre d'Alfa :[37]

**Tableau I.3:**Composition chimique (en %) [37]

Compositions (%)	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Cire	Cendre minérale
Alfa	~ 44 - 48	~ 22 - 28	~ 8 - 20	~ 1,5	~ 5 - 7

Cependant, l'utilisation des fibres végétales dans les biocomposites présentent des avantages et des inconvénients au prix de leur industrialisations qui se résume dans :[27]

**Les avantages :**

- Faible densité;
- Faible coût ou coût modéré;
- Fibres renouvelables par culture;
- Faible consommation d'énergie pour leur production;
- Fibres biodégradables;
- Propriétés mécaniques spécifiques élevées ;
- Bonne isolation thermique ;

**Les inconvénients :**

- Taux de reprise en eau important : risques de moisissures en l'absence de traitement biocide;
- Mauvaise tenue au vieillissement;
- Faible résistance thermique (200°C max);
- Pour des applications industrielles, demande une bonne gestion de stocks pour garantir une qualité constante ;

### 3 Notion de dégradation (Vieillessement)

En général, la dégradation désigne toute détérioration irréversible chimique et/ou physique qu'un matériau peut subir tout au long de son cycle de vie, de sa production jusqu'à son traitement de fin de vie en passant par son utilisation[15.10] .

Selon le Comité Européen de Normalisation (CEN), les notions de dégradation et de matériaux dégradables sont décrites comme suit [38] :

« La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau; ce changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (masse molaire, structure moléculaire, la composition ou la morphologie , résistance à la traction) et/ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes. ».

Le CEN aborde également la notion de « **biodégradation** » d'une manière plus spécifique et la définit comme étant : [38]

« un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau ».

Sur cette base, un matériau peut être donc considéré comme biodégradable sauf s'il est en contact avec un milieu microbien où les sous-produits sont de l'eau, du dioxyde de carbone et/ou du méthane et de la biomasse, cette notion permettra d'éviter la confusion avec les matériaux qui subissent une altération de leur structure et de leurs propriétés dite dégradation pouvant aller jusqu'à leur disparition au niveau visuel [15].

Dans le cas des composites, le vieillissement peut agir sur chacun des constituants de manière individuelle ou combinée, mais également à l'interface entre les fibres et la matrice qui est très souvent un lieu privilégié de dégradation [39]. Ainsi, pour mieux comprendre les mécanismes de vieillissement des composites biosourcés, il est nécessaire de pouvoir identifier les facteurs (causes) physico-chimiques (température, eau, rayonnements ...)qui sont à l'origine du vieillissement et pouvant affecter les différentes phases de manière individuelle ou combinée [32], il est également nécessaire de définir la durabilité d'un matériau qui est l'aptitude de résister au vieillissement, ainsi plus un matériau vieillit lentement, plus il sera qualifié de durable [24].

Selon le mode d'utilisation ou de stockage des matériaux, il existe plusieurs types de dégradation naturels ou reproduites de manière accélérée sous l'action de l'homme, qui peuvent mener à des altérations des propriétés du matériau [40], on trouve :

### 3.1 Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique correspond à tout mode de vieillissement impliquant des modifications de la structure chimique des macromolécules, où de petites molécules comme le dioxygène ou bien des molécules d'eau présentent dans l'environnement interagissent avec le polymère, menant à la dégradation de ce dernier, et se manifeste généralement par des [41] :

- Coupure de chaînes statistiques
- Dépolymérisation.
- Réticulation.
- Oxydation.

### 3.2 Vieillessement hydrolytique

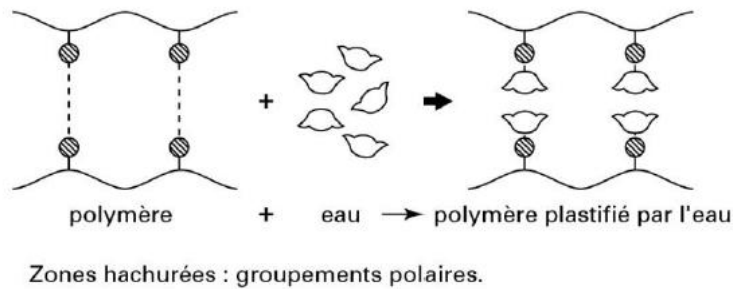
L'hydrolyse se caractérise par une réaction entre l'eau et un autre composé dans un milieu aqueux (liquide ou gazeux ) [13], la sensibilité de certains matériaux à l'eau mène à leur dégradation, qui a tendance à agir dans les zones amorphes plus perméables aux molécules d'eau, et touche le plus souvent les polycondensats tels que les polyester et les polyamides ou les polymères cellulosiques[10].

Le contact entre un matériau hydrophile et les molécules d'eau entraîne l'absorption de l'eau par les surfaces puis dans le volume du matériau, qui entraîne un processus de coupures statistiques des chaînes suite à la diffusion de la molécule d'eau au sein du matériau [32.42] .

Dans les composites à matrice polymérique renforcés par des fibres végétales l'eau est un facteur de vieillissement qui affecterait les fibres naturelles très hydrophiles ainsi que la matrice hydrophobe, la pénétration de l'eau dans les matériaux composites biosourcés peut alors entraîner une **dégradation physique** (gonflement et plastification) et **chimique** (hydrolyse des liaisons chimiques), ce qui peut faire chuter fortement les propriétés mécaniques. [32].

### 3.2.1 Effet physique de l'eau: plastification et gonflement

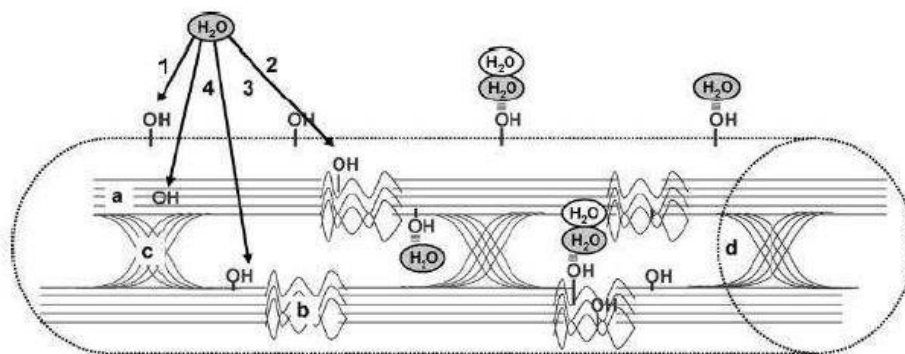
- a) **La plastification** : est une conséquence directe de l'absorption de l'eau par les polymères , les molécules d'eau se fixent sur les groupes hydrophiles ( zones amorphes) des chaînes macromoléculaires et conduisent à une augmentation de la mobilité moléculaire. Ce phénomène se traduit par un comportement plus ductile du matériau et une diminution de la température de transition vitreuse [32].



**Figure I.16:** Effet de plastification dans une macromolécule [43].

- b) **Le gonflement**: est lié à l'absorption d'un solvant dont les molécules vont pouvoir s'insérer entre les chaînes dans le volume libre du polymère. Lorsque la quantité d'eau va fortement augmenter entre les chaînes, le volume total de la fibre va s'accroître [32] .

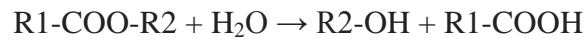
La Figure I.17 ci-dessous illustre une représentation schématique du mécanisme d'absorption d'eau par plastification et gonflement ;



**Figure I.17:** Représentation schématique de l'absorption d'eau: (1) surface externe , (2) région amorphe, (3) surface interne des vides, (4) région cristalline [32]

### 3.2.2 Effet chimique de l'eau: hydrolyse

En milieu aqueux, le processus dominant est l'hydrolyse, qui se traduit par la réaction d'une molécule d'eau avec la chaîne de carbone du polymère, l'équation de cette réaction peut s'écrire[42]:



L'hydrolyse engendre alors des coupures de chaînes du polymère aléatoires et irréversibles par la molécule d'eau qui conduit à des coupures de chaînes, et entraîne une diminution de la longueur moyenne des macromolécules et augmentent leur nombre, ce qui conduit donc à une diminution de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) et une augmentation de la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) en termes d'évolution des masses molaires [41], ce processus peut être schématisée de la façon suivante :



**Figure I.18:** Processus de coupure des chaînes macromoléculaires [41]

Cette réaction est généralement lente à la température ambiante et peut devenir rapide avec l'élévation de la température.

### 3.3 Photo dégradation

La photo dégradation est définie comme étant l'interaction entre un ou plusieurs rayonnements et la matière, ces rayonnements (photons) sont absorbés par la matière dont l'énergie est suffisante pour rompre les liaisons chimiques.

La plupart des plastiques ne sont susceptibles de se dégrader que par les rayonnements UV très énergétiques entre 300 et 400 (nm) ce qui va le porter à un état excité différent de l'état fondamental, la vitesse de dégradation dépend dans ce cas de l'intensité du rayonnement auquel la matière est exposé [15.10].

Le plus souvent, lors de la photo-dégradation les processus d'oxydation sont prédominants en présence d'oxygène, dans ce cas la dégradation correspond à une photo-oxydation [10], qui se manifestent par des coupures de chaînes et/ou réticulations [19].

### ➤ Réticulation

les réticulations entre les segments de chaînes voisines se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire, qui entraîne généralement une augmentation de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) et une diminution de la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ). [41,44]



**Figure I.19:** Processus de réticulation des chaînes macromoléculaires [41]

### 3.4 Vieillissement physique

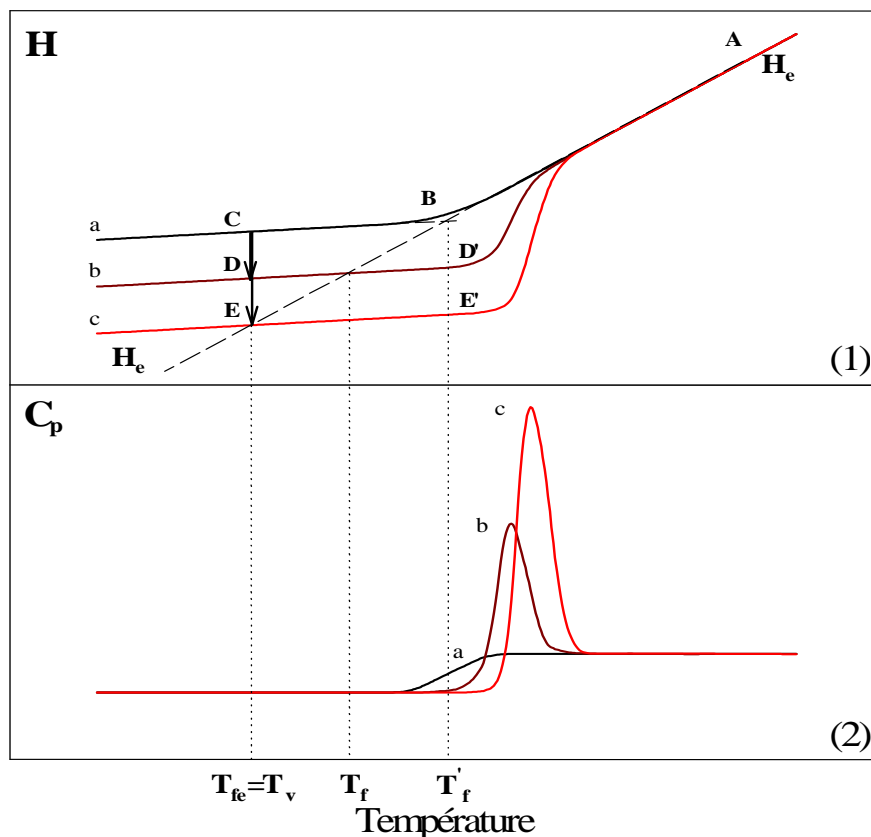
D'un point de vue thermodynamique, l'état vitreux est un état hors-équilibre. Comme tout système physique hors équilibre, il va tendre vers l'état d'équilibre. Les molécules par relaxation structurale (aussi appelé vieillissement physique), vont donc se réarranger en minimisant l'énergie du système. La relaxation structurale peut être associée à des mouvements moléculaires plus ou moins lents au sein de la matière.

Ce phénomène de relaxation structurale se traduit par des variations des propriétés physiques (thermiques, mécaniques, électriques, optiques...) des polymères vitreux. Le vieillissement physique [45] est un processus totalement réversible par traitement thermique, il s'oppose au vieillissement chimique (oxydation, rayonnement UV, etc....) pour lequel les changements sont pour la plupart irréversibles.

La Figure I.20 présente les variations de l'enthalpie et de la capacité thermique massique observées lors d'un vieillissement isotherme et lors du chauffage.

Considérons un matériau subissant un vieillissement isotherme de durée  $t_v$  à une température dite de vieillissement  $T_v$  inférieure à  $T_g$ . Au cours du temps, l'enthalpie du matériau va diminuer afin de minimiser l'énergie du système pour revenir à l'équilibre. Ce dernier est schématisé sur la Figure I.20 par la courbe extrapolée du liquide surfondu (en pointillée). Par conséquent, le retour à l'équilibre partiel ou total correspond respectivement au trajet CD et CE. C'est le phénomène de relaxation direct pendant lequel l'excès d'enthalpie (de volume libre) diminue (la structure devient plus compacte, les interactions entre les unités structurales deviennent de plus en plus fortes, l'enthalpie configurationnelle et l'entropie associée diminuent). C'est aussi le phénomène de relaxation par perte enthalpique.





**Figure I. 20:** Schéma des variations de l'enthalpie H (1) et la capacité thermique massique  $C_p$  (2) d'un matériau en fonction de la température au cours de vieillissements physiques.

Un chauffage du verre, partiellement relaxé, jusqu'à une température supérieure à  $T_g$  (trajet DD'A) conduit à un phénomène dit de relaxation inverse (Figure I.20), au passage de l'état vitreux vers celui du liquide surfondu, la compacité diminue, le volume augmente, les interactions s'affaiblissent, l'enthalpie augmente. C'est le phénomène de recouvrance enthalpique.

Expérimentalement, tout ceci s'observe en mesurant les variations de la capacité thermique massique en fonction de la température (Figure I. 20). Le vieillissement physique fait apparaître au passage de la transition vitreuse un pic endothermique dont l'intensité et la position augmentent avec le temps de vieillissement.

La relaxation structurale peut être étudiée aussi bien à l'aide de mesures calorimétriques, que dilatométriques ou plus généralement thermiques, mécaniques ou électriques. Les premières caractéristiques générales de la relaxation structurale qui ressortent de ces travaux sont :

- La relaxation structurale est un phénomène généralement qui existe pour tous les matériaux vitreux ou contenant une partie importante de phase vitreuse.
- Le retour vers l'équilibre métastable est d'autant plus rapide que le vieillissement isotherme est effectué à une température proche de celle de la transition vitreuse.

- Ce retour à l'équilibre s'effectue d'une manière « auto-ralentie » : plus le temps de vieillissement est long et plus la température de vieillissement s'éloigne de la température de transition vitreuse, plus la mobilité moléculaire diminue.
- L'évolution vers l'état d'équilibre en mode isotherme n'est pas linéaire.
- L'évolution du matériau dépend de son histoire thermique.
- Cette évolution fait intervenir plus d'un paramètre d'ordre : la relaxation structurale ne peut pas être décrite par une seule constante de temps ou par un seul temps de relaxation [46.47] . Ceci impose l'utilisation d'une distribution des temps de relaxation et traduit le caractère non-exponentiel des cinétiques de la relaxation structurale.

Le vieillissement physique d'un polymère englobe l'ensemble des modifications lentes ,qui affecte la structure physique du matériau qui peut se traduire par une variation dimensionnelle ,ou juste une réorganisation interne des chaînes de polymères ex. :Une augmentation de la cristallinité, sans qu'il y ait des modifications profonde de la structure chimique de ce dernier [41] .

### **3.5 Dégradation mécanique**

En général, les facteurs mécaniques ne jouent pas un rôle important lors de la dégradation, mais ils pourraient accélérer le taux de dégradation de quelques degrés. , parmi ces sollicitations mécaniques qui mènent à l'endommagement du matériau on trouve :les forces de compression, de tension et de cisaillement ,par contre ces essais peuvent être l'origine ou la contribution à l'endommagement du matériau que s'ils durent à long terme ,la dégradation résultante de tels peut ne pas être immédiatement remarquée car elle peut commencé au niveau moléculaire. [42] .



## **Chapitre II. Matériaux et méthodes expérimentales**

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'ensemble des matériaux utilisés dans le cadre des travaux de ce mémoire, ainsi que la description des méthodes et des techniques expérimentales utilisées pour évaluer le comportement des composites face à la dégradation et avant dégradation.

Dans un premier temps, nous présenterons les caractéristiques des constituants du composite à base de PBS renforcé par différents taux de fibre cellulosique sur lequel l'étude est portée, suivie par les procédures utilisées dans l'élaboration des composites. Ensuite, nous présenterons les conditions des différents vieillissements des composites élaborés, et les différentes méthodes expérimentales de caractérisation physico-chimique qui ont permis d'analyser et d'étudier les propriétés des composites avant et après dégradation, à savoir: la spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier FTIR, la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et le rhéomètre .

## 1 Matériau utilisés

### 1.1 Poly-butylène-succinate (PBS)

Afin de réaliser cette étude, un PBS semi-cristallin a été utilisé comme matrice, acheté de chez Anqing HexingChemical (Anhui, China). Ce polymère se présente sous forme de granulés ou plaques de couleur blanche. Les caractéristiques du poly-butylène-succinate sont regroupées dans le Tableau II.1 suivant :

**Tableau II.1:**Principales caractéristiques du PBS.

<b>Densité</b>	1.22
<b>Masse Molaire Moyenne en nombre (Mn)</b>	117 000 g/mol
<b>Masse Molaire Moyenne en masse (Mw)</b>	277 000 g/mol
<b>Indice de Polymolécularité (I = Mw / Mn)</b>	2,37
<b>Pourcentage d'énantiomères (L/D)</b>	(98,4% / 1,6%)

### 1.2 Fibre cellulosique

Les fibres cellulosiques sélectionnées pour ce travail en tant que renfort dans la matrice PBS, sont extraites des tiges d'ALFA, qui ont été recueillies dans une zone rurale à la daïra d'OULAD MIMOUNE wilaya TLEMCEN le mois d'Octobre .

## 2 La mise en œuvre des composites PBS/Fibres Alfa

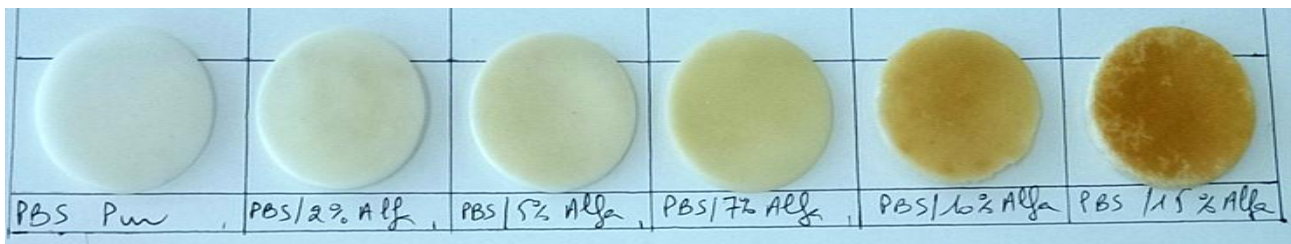
Tout d'abord, le PBS est préalablement étuvé à 60°C pendant 24h afin de diminuer au maximum l'eau résiduel absorbé par le PBS, et les fibres cellulosiques d'Alfa sont obtenus par traitement alcalin de la plante d'Alfa avant l'élaboration du composite, les matériaux sont ensuite pesés selon les composition massique en fibres d'Alfa et PBS, puis mélangés manuellement à l'état solide avant d'être fondu une première fois à une température fixée à 160°C, après refroidissement à l'air libre, ils ont été broyés ensemble afin d'avoir une poudre homogène, puis l'ensemble obtenu est chauffé une deuxième fois et moulé à 160 °C, après être répartis de façon homogène dans des moules en forme de disque de 35 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, puis l'ensemble est refroidi à la température ambiante .

Cette mise en forme a permis d'obtenir une meilleure homogénéité et dispersion de la fibre dans notre matrice PBS. La Figure II.1 ci-dessous obtenue par microscope optique montre une bonne dispersion de la fibre dans la matrice.



**Figure II.1:**Image du composite par microscope optique

Après variation des différents taux de fibre d'alfa de 2% à 15% en masse, un ensemble de 5 types de composites a été obtenu. Afin d'étudier l'effet de la teneur de fibres sur les propriétés des composites lors de la dégradation.



**Figure II.2:**Composites PBS/fibres Alfa pour différents taux de fibres

### 3 Les conditions de vieillissement

Les différents vieillissements des matériaux étudiés dans ce mémoire visent à simuler le vieillissement naturelle, tout en accélérant fortement les cinétiques de dégradation, afin d'étudier l'influence des différents paramètres de vieillissement (humidité, rayons UV ...) sur les matériaux, et sont détaillées ci-dessous:

#### 3.1 Vieillissement hydrolytique

Les expériences d'hydrolyse ont été menées sur les composites PBS/Alfa (2%,5%,7%,10% et 15%) et PBS pur, dont le but est d'étudier le comportement des matériaux composites à base d'Alfa face à l'humidité par rapport à leur matrice PBS. Ces conditions de vieillissement hydrolytique ont été menés dans une étuve saturée en vapeur d'eau (humidité relative de 100%) pendant 6 semaines, cette atmosphère humide a été obtenus suite à l'incorporation d'un bécher rempli d'eau distillée dans l'étuve à 40°C, où l'eau était complétée quotidiennement au fur et à mesure de son évaporation.

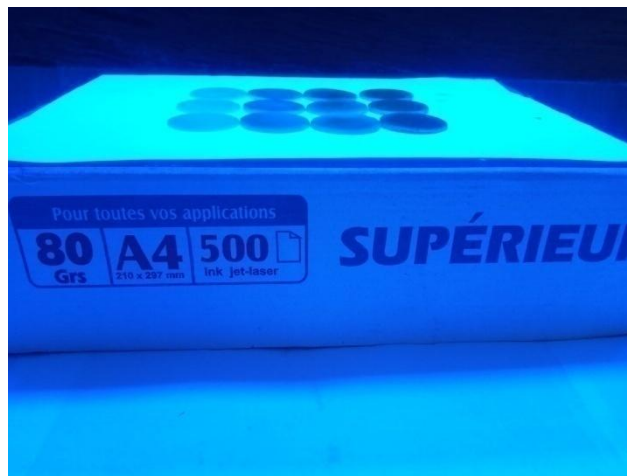
les échantillons de leur part sont tout d'abord pesés puis disposés sur des grilles à l'intérieur de l'étuve de façon équidistante, afin que la diffusion des molécules d'eau soit homogène en tout point du matériau (Figure II.3), après hydrolyse pendant un temps bien précis (24h, 1semaine,3semaines et 6semaine ) les matériaux ont été retirés de l'étuve et séchés dans une autre étuve à 80°C pendant 2h pour éliminer l'excès d'eau puis ils ont été pesés .



**Figure II.3:** Dispositif du vieillissement Hydrolytique

### 3.2 Photo vieillissement

Les expériences de photo-vieillissement ont été menées sur les composites PBS/Alfa (2%,5% et 10%) et PBS pur pour une durée totale de 145 heures, dont le but est d'étudier le comportement des matériaux composites à base d'Alfa face aux rayonnements UV par rapport à leur matrice PBS. Ces conditions de vieillissement ont été menés dans une enceinte en bois qui comporte une lampe statique de type Philips TL08 ayant une longueur d'onde caractéristique  $\lambda$  égale à 365nm, et une intensité  $I_0=0.64 \text{ mW/cm}^2$  à une température ambiante, les échantillons sont alors placés à l'intérieur du boîtier en bois de façon équidistante après avoir été pesés, afin que la diffusion des rayonnements UV soit homogène en tout point du matériau ( Figure II.4 ),après photo vieillissement et pendant un temps bien précis (24h,48h,72h,116h et 145h) les matériaux ont été retirés et pesés à nouveau .



**Figure II.4:** Dispositif de photo vieillissement

### 3.3 Vieillissement physique

Les expériences de vieillissements physiques réalisés au cours de cette étude ont été faites avec une DSC à Flux de Chaleur (in situ ),pour des durées de vieillissement ( $t_v$ ) allant jusqu'à 180 min, et ceci pour le PBS pur et les composites PBS/Alfa 2% et PBS/Alfa 10% pour des masses de 12mg, placés dans des creusets en aluminium hermétiques afin d'effectuer le vieillissement physique .

La première étape du protocole de vieillissement physique, consiste à effacer l'histoire thermique du matériau en chauffant l'échantillon de  $-80^\circ\text{C}$  jusqu'à une température de  $130^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , puis un refroidissement de l'échantillon est réalisé jusqu'à la température de vieillissement  $T_v=T_g-15^\circ\text{C}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ) avec une vitesse de refroidissement égale à

10°C/min. Tous les vieillissements ont été réalisés in situ dans le calorimètre avec des durées de vieillissement  $t_v$  variant de 0 à 180 min et ceci pour chaque échantillon. Les mesures ont été réalisées au cours d'une rampe linéaire en chauffage avec une vitesse  $q^+=10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### 4 Techniques de caractérisation

L'évolution des matériaux après et avant dégradation ont été mises en évidence par différentes techniques d'analyses (FTIR, Rhéomètre et DSC), qui permettent souvent de rendre compte d'un changement de la structure chimique ou des propriétés mécaniques des matériaux dégradés alors qu'aucune trace de dégradation n'est observée à l'œil nu. Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, deux mesures au minimum ont été effectuées pour plusieurs échantillons de même type pour l'analyse rhéologique et le FTIR.

##### 4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier utilisé dans notre étude pour la caractérisation des principaux constituants des polymères à l'échelle moléculaire est un modèle Agilent Technologies Cary 600, qui permet d'analyser par transformée de Fourier le faisceau lumineux transmis à travers l'échantillon ou réfléchi (ATR), grâce au logiciel de traitement installé dans l'ordinateur relié au spectromètre. Ce faisceau est de base, la lumière infrarouge transformée en une série de faisceaux, suite au passage à travers l'interféromètre de Michelson constitué d'une séparatrice de faisceaux, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile, après ce passage le faisceau total appelé interférogramme arrive sur l'échantillon puis il est détecté (Figure II.5), ensuite analysé par le logiciel [28].

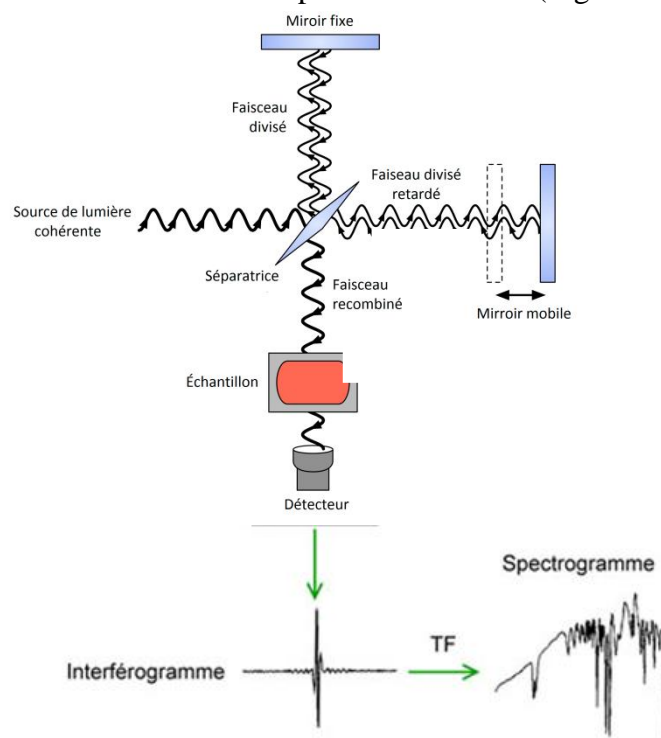


Figure II.5 : Principe de spectroscopie infrarouge



D'une manière générale, La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié afin de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques de ce dernier; de sorte que l'échantillon soumis aux rayonnements infrarouge absorbe les énergies des photons, qui sont suffisantes pour entraîner des vibrations (déformation, élongation) caractéristiques de certains groupes chimiques autour de leur position d'équilibre, et qui sont également à l'origine des pics observés sur les spectres IR. Par contre le rayonnement non absorbé par l'échantillon sera tout simplement transmis [48].

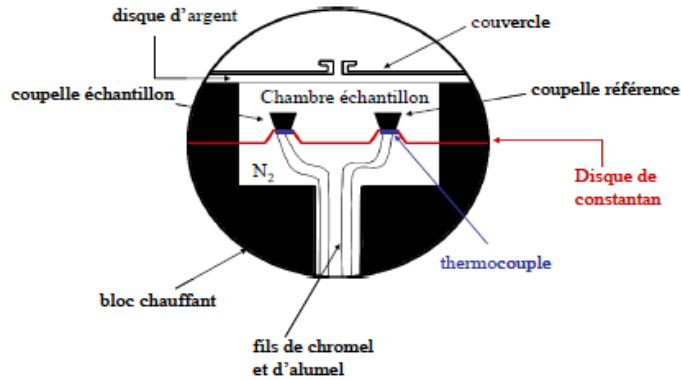
Après l'analyse du rayonnement incident et transmis (ou réfléchis) à travers l'échantillon, on obtient alors un spectre de pics caractéristiques du type de liaisons mises en jeu, qui donne la transmittance  $T$  ou l'absorbance  $A$  d'énergie de l'échantillon en fonction du nombre d'onde ( $k$ ) de 590 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre obtenu permet d'identifier les différents groupements chimiques présents dans les chaînes de polymères analysés, où chaque pic d'intensité correspond à un nombre d'onde spécifique et à un groupe chimique particulier [49].

Cette technique de caractérisation va nous permettre d'analyser les compositions chimiques des différentes composites avant dégradation, et d'identifier les modifications qui se manifestent au niveau de la structure des chaînes au cours du vieillissement.

#### 4.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

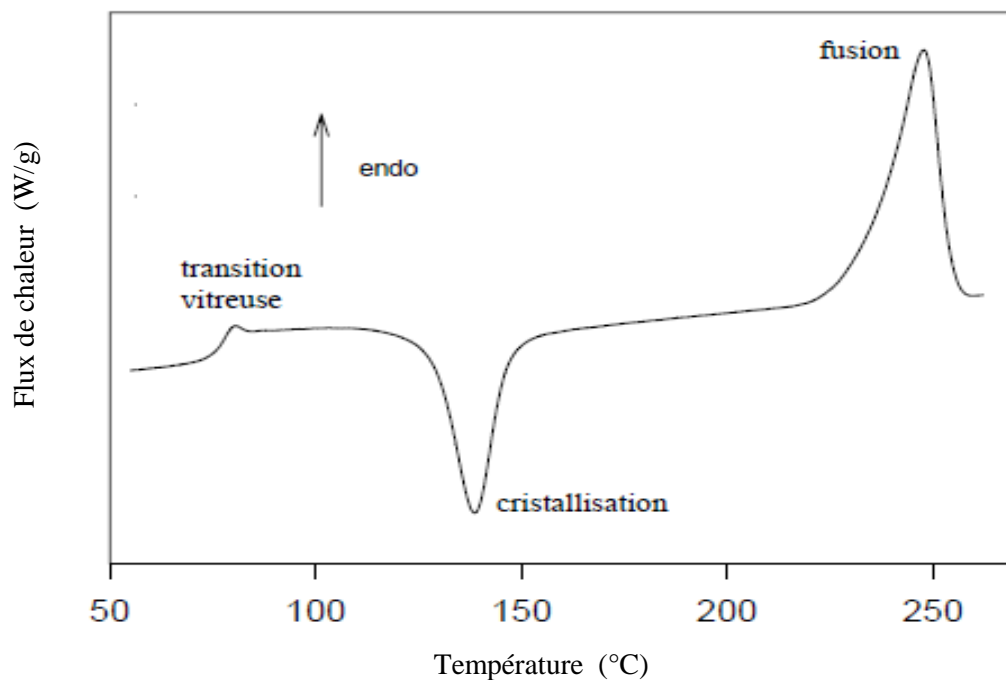
L'Analyse Calorimétrique Différentielle (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse thermique, qui détermine les différences de chaleur entre un échantillon et une référence lorsque ces derniers sont soumis à un programme contrôlé de variation de température. Elle permet d'effectuer des mesures qualitatives et quantitatives des phénomènes thermiques accompagnés d'une transformation de phase ou une évolution structurale des matériaux, ainsi que la transition vitreuse par son saut endothermique et sa température  $T_g$ , les températures et enthalpies de fusion et de cristallisation, la détection de la flammabilité, les réactions de réticulation etc. qui pourront être observées et/ou quantifiées. [50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60]

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été réalisées avec une DSC à flux de chaleur, de type Thermal Analysis Instruments (DSC Q2000), équipé d'un système de refroidissement par intracooler RCS 90 ( $-90^\circ\text{C}$ ), et d'une cellule de mesure qui se compose d'un four muni de deux coupelles pour le creuset échantillon et référence, reliés à un capteur intégré qui peut être connecté à des thermocouples ou bien faire partie du thermocouple (Figure II.6), et pour éviter que le matériau étudié ait des réactions avec l'atmosphère du four qu'il l'entoure un gaz inerte est utilisé (ex. l'azote).



**Figure II.6 :** Coupe transversale de la cellule de la DSC Q2000

La Figure II.7 présente un enregistrement type de ce qui est attendu pour un polymère de nature thermoplastique semi cristallin et initialement complètement vitreux. La transition vitreuse apparaît comme un saut endothermique, elle est suivie d'un pic exothermique de cristallisation (dite cristallisation froide) dont la surface donne les énergies et les quantités transformées, enfin vers les hautes températures un pic endothermique de fusion de la fraction cristalline (car il ne fond que ce qui est cristallin).



**Figure II. 7:** Courbe type d'un polymère cristallisable (PET) préalablement trempé observé avec une DSC

La mesure repose sur le principe suivant: le four subit une rampe linéaire ascendante ou descendante en température, les températures  $T_E$  de l'échantillon, et  $T_R$  de la référence sont mesurées grâce à des thermocouples fixés en-dessous des plateaux supportant les coupelles. La

température  $T_0$  du four est mesurée grâce à un thermocouple placé entre les deux coupelles. Ces thermocouples sont connectés en série et mesurent le flux de chaleur différentiel par l'équivalent thermique de la loi d'Ohm :

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\Delta T}{R} \quad (\text{II. 1})$$

Où ;

- $\frac{dQ}{dT}$  est le flux de chaleur.
- $\Delta T$  est la différence de température entre la référence et l'échantillon.
- $R$  est la résistance thermique du disque support (généralement du constantan).

Un signal proportionnel à la masse  $m$  de l'échantillon et à la différence entre la température  $T$  de l'échantillon ( $T_E$ ) et de la référence ( $T_R$ ) est enregistré en fonction de la température moyenne de l'échantillon et de la référence, c'est à dire :  $m(T_E - T_R) = m\Delta T$ .

L'abscisse des différents accidents thermiques observés permet de déterminer les températures caractéristiques des transitions des matériaux. La différence des capacités thermiques massiques de l'échantillon  $C_{p,E}$  et de la référence  $C_{p,R}$  est alors déterminée par la relation :

$$C = \frac{\Delta T}{R} \frac{1}{mq} \quad (\text{II. 2})$$

Où ;

- $m$  est la masse de l'échantillon .
- $q$  est la vitesse de chauffage.

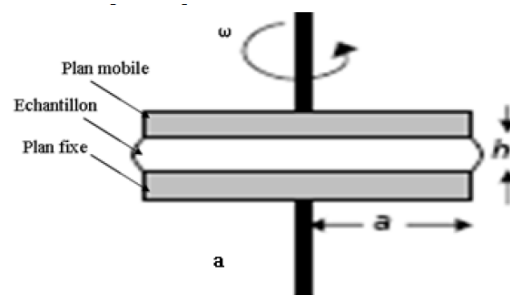
### 4.3 Rhéomètre (Discovery Hybrid DHR2)

La rhéologie est une techniques de caractérisation très utile qui permet de déterminer les propriétés mécaniques d'un matériau, utilisée le plus souvent pour l'étude des matériaux viscoélastiques comme les polymères présentant des comportement visqueux et élastiques, ainsi que les fluides newtoniens et non newtoniens et les solides élastiques [61] .

Les mesures rhéologiques des matériaux étudiés ont été effectuées à l'état fondu, à l'aide d'un rhéomètre rotatif (Discovery Hybrid DHR2) de TA Instruments, placé sous atmosphère inerte d'azote. L'échantillon est soumis à un balayage en fréquence allant de 0.1 à  $10^3$  (rad/s), pour une

température fixée à 160°C dans le domaine viscoélastique linéaire à 2% de déformation en mode de cisaillement oscillatoire, en utilisant une géométrie parallèle plan-plan (Figure II.8) de diamètre 25mm. Ce processus de mesure permet d'évaluer les propriétés viscoélastiques des matériaux étudiés dans la zone terminal avant et après dégradation, grâce à la détermination des modules  $G'$ ,  $G''$  et la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$ .

Où, le module élastique  $G'$  appelé également module de conservation représente la composante élastique du milieu proportionnelle à l'énergie emmagasinée dans le matériau, et le module visqueux  $G''$  ou module de perte représente la composante visqueuse du milieu proportionnelle à l'énergie dissipée (énergie dispensée sous forme d'écoulement visqueux) [61].



**Figure II.8:** Géométrie plans parallèles

D'une manière générale, lors d'une mesure rhéologique le couple de cisaillement est imposé sur l'axe de la géométrie de mesure et transmis à l'échantillon, qui répond en s'écoulant et entraîne la rotation du dispositif. D'autre part, le choix de la géométrie de mesure dépend du rapport entre la dimension moyenne de l'entrefer et le diamètre des plus grosses particules de l'échantillon. En pratique l'entrefer doit être supérieur à au moins, dix fois la taille des plus grosses particules en suspension [62].

Le principe de la rhéométrie dynamique consiste à imposer à un échantillon une déformation oscillante de cisaillement,  $\gamma(t)$  :

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

Avec:  $\gamma_0$  la déformation maximale et  $\omega$  la pulsation.

et de mesurer le déphasage  $\delta$  entre cette déformation oscillante et la contrainte oscillante  $\sigma(t)$  :

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

On distingue alors plusieurs comportements suivant la valeur du déphasage. Pour un déphasage nul, les deux signaux sont en phase, ce qui correspond au cas où le matériau est purement élastique. Pour un déphase de  $\pi/2$ , les deux signaux sont en quadrature de phase, ce qui correspond au cas où le matériau est purement visqueux. Pour la majorité des polymères, le déphasage a une valeur intermédiaire située entre ces deux cas extrêmes. C'est la raison pour laquelle les fluides polymères sont souvent considérés comme des fluides viscoélastiques.

Le formalisme complexe est communément employé pour distinguer les composantes élastiques et visqueuses :

Déformation complexe : 
$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t)$$

Contrainte complexe : 
$$\sigma^* = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$$

Module de cisaillement complexe : 
$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*}.$$

En séparant les parties réelles et imaginaires de  $G^*$ , on obtient :

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

On fait ainsi apparaître les expressions du module élastique ( $G'$ ) et du module visqueux ( $G''$ ):

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



## **CHAPITRE III. Résultats et discussion**

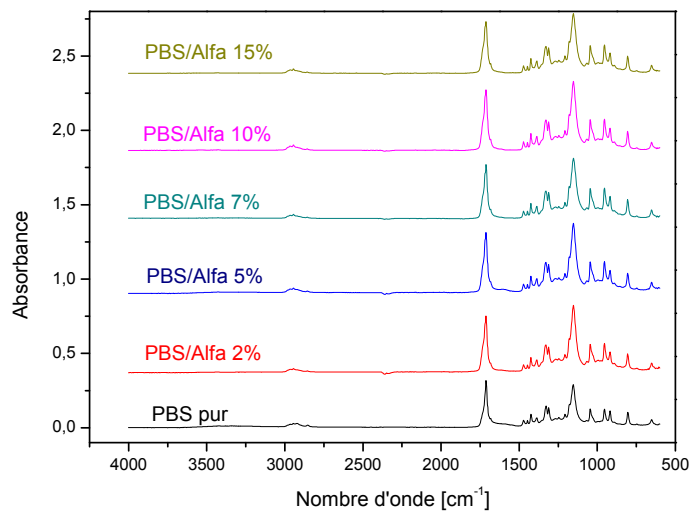


Ce chapitre représente les résultats obtenus des différentes méthodes de caractérisations du PBS et de ces composites en fibre d'Alfa, qui permettent de regrouper les informations nécessaires sur les différentes propriétés des composites avant dégradation, afin de suivre l'évolution de ces propriétés après les différentes durées de dégradation (hydrolytique, rayonnement UV), et identifier par la suite les principaux mécanismes mise en jeu suite à la dégradation.

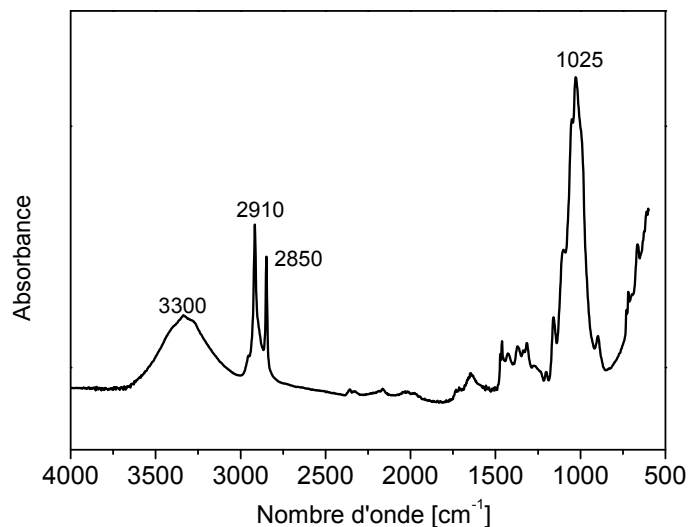
## 1 Analyse spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

### 1.1 Caractérisation des composites avant dégradation

Afin, de suivre l'évolution des structures chimiques des composites au cours de la dégradation, il est nécessaire de connaître au préalable ces propriétés avant dégradation. Les spectres infrarouges du PBS pur et de ces composites avec différents taux de fibres d'Alfa 2%,5%,7%,10% et 15%, et les fibres cellulosiques d'Alfa obtenus après traitement alcalin, sont représentés respectivement dans la Figure III.1 et Figure III.2.



**Figure III.1:** Spectres FTIR du PBS pur et de ces composites pour différents taux de fibre d'Alfa



**Figure III.2:** Spectre FTIR des fibres cellulosiques extraites de la plante d'Alfa

Ces spectres obtenus ont été réalisés à partir de l'échantillon solide, et sont exprimés par l'absorbance (%) en fonction du nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) dans la zone de 4000 à 590  $\text{cm}^{-1}$ , dont l'objectif est d'examiner en premier temps, le spectre de la fibre d'Alfa et du PBS seul afin de mettre en avant une fonction ou un groupement chimique qui correspond à chaque bande d'absorption qui les composent, et identifier par la suite les différents changements dus à l'incorporation des fibres dans la matrice PBS.

Le spectre du PBS pur présente :

- une fine bande d'absorption autour de 2944  $\text{cm}^{-1}$  attribuée principalement aux vibrations d'élongation de la liaison C–H du groupement  $\text{CH}_2$  [63],
- une forte bande d'absorption aux alentours de 1712  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation du groupement carbonyle C=O [63],
- des pics à 1471, 1446, 1425 et 1386  $\text{cm}^{-1}$  attribués respectivement aux vibrations de déformation du groupement O- $\text{CH}_2$ , de cisaillement du  $\text{CH}_2$ , et déformation asymétrique et symétrique du  $\text{CH}_2$  [63],
- une bande d'absorption intense vers 1153  $\text{cm}^{-1}$  relatif à l'élongation asymétrique du groupement –C-O-C- dans le groupe ester du PBS [63],
- un pic à 1045  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation symétrique du groupement O-C-C [63],
- il a été également détecté la présence du groupe vinyle  $\text{CH}_2=\text{CH}$ - dans la région non saturée comprise entre 800 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  centré à 917  $\text{cm}^{-1}$  [64.65].

Le spectre (FTIR) obtenus pour les fibres cellulosiques d'Alfa après le traitement est composée pour sa part de :

- vibrations d'élongation des groupements hydroxyles -OH centrée à 3300  $\text{cm}^{-1}$ ,
- et de vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons CH du groupe  $\text{CH}_2$  à 2850 et 2910  $\text{cm}^{-1}$ ,
- et également d'une forte bande d'absorption à 1025  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux allongements des groupes C-O [66]

La superposition des spectres du composite (PBS/Alfa) pour différents pourcentages en fibre d'Alfa avec PBS pur, met en évidence une similitude entre le spectre du PBS pur et les composites, indiquant ainsi l'apparition des mêmes bandes d'absorptions, avec une augmentation progressive en intensité du pic de l'absorbance en fonction de la composition du composite en Alfa.

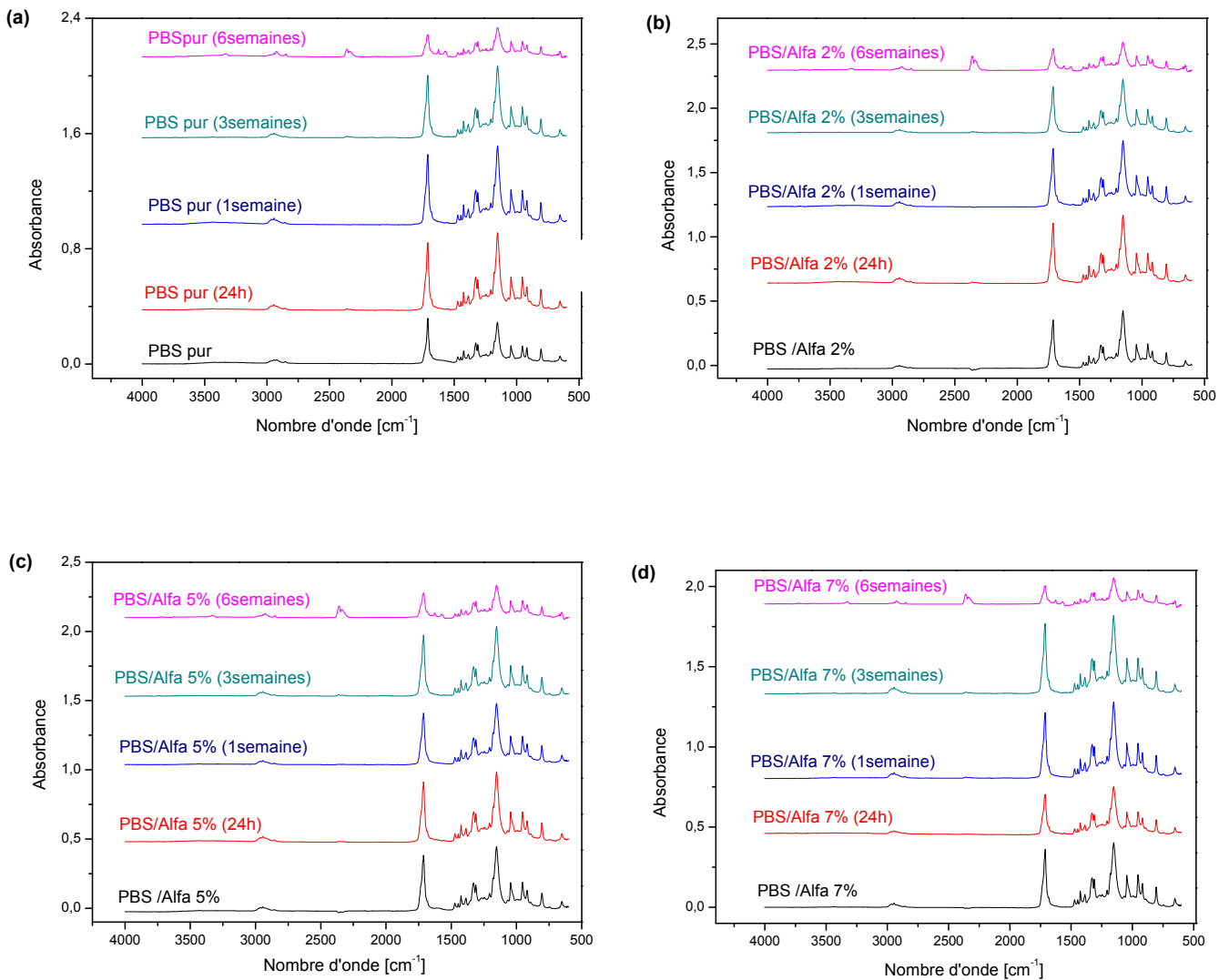


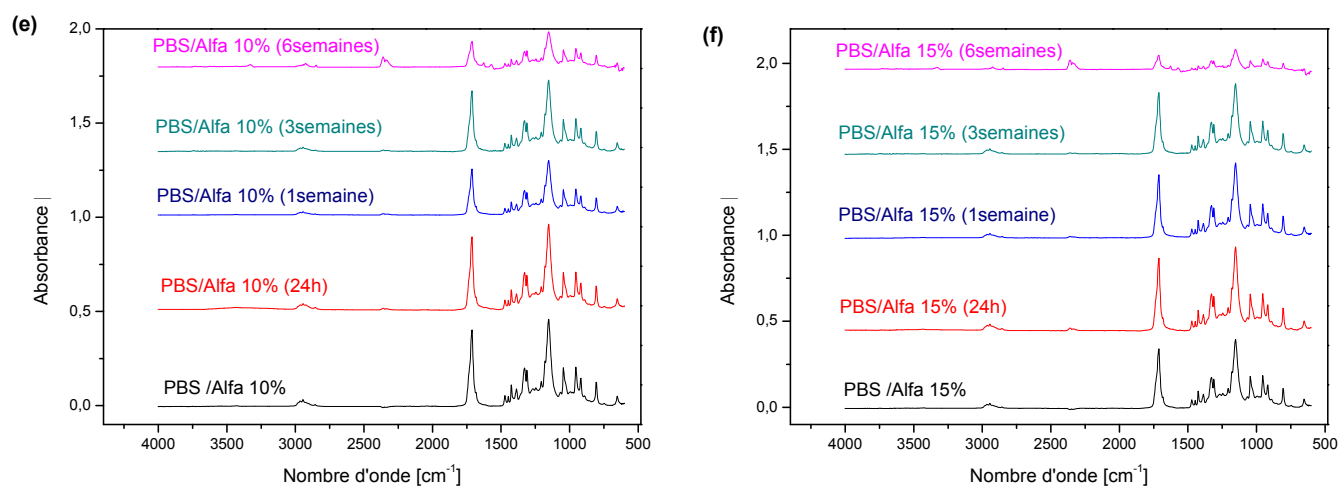
## 1.2 Vieillessement hydrolytique

Une étude spectroscopique (FTIR) a été menée afin d'identifier les principaux changements apparus à l'échelle moléculaire lors de l'hydrolyse à une température de 40°C, pour différentes durées (24 heures, 1 semaine, 3 semaines et 6 semaines) dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau (humidité relative de 100%), pour les différents composites (PBS/Alfa).

### 1.2.1 Influence du temps d'hydrolyse sur les différents composite (PBS/Alfa)

La Figure III.3 ci-dessous présente les spectres (FTIR) des différents composites PBS/Alfa soumis à un vieillissement hydrolytique, et sont superposés avant et après dégradation de 24 h à 6 semaines, dans la zone de 4000 à 590  $\text{cm}^{-1}$ .





**Figure. III.3:** Spectre FTIR du vieillissement hydrolytique pour : (a) PBS pur ; (b) composite PBS/Alfa 2% ; (c) composite PBS/Alfa 5% ; (d) composite PBS/Alfa 7% ; (e) composite PBS/Alfa 10% ; (f) composite PBS/Alfa 15% .

L'analyse des spectres FTIR de la Figure III.3, des différents composites (PBS/Alfa) après hydrolyse révèlent la présence des mêmes bandes d'absorption caractéristiques au spectre du composite PBS/Alfa avant dégradation représentés dans le Tableau III.1 .Cependant on remarque un changement dans l'intensité des pics d'absorption, avec l'apparition de nouvelles bandes d'absorption après une semaine d'Hydrolyse jusqu'à 6 semaines, au niveau des bandes d'absorptions centrée à  $3328$  et  $2360\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles  $\text{-OH-}$  et carboxyles  $\text{-COOH}$  [65,67] .

Nombre d'onde [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Attribution
2944	élongation $\text{CH}_2$
1712	élongation $\text{C=O}$
1471	déformation $\text{O-CH}_2$
1446	cisaillement $\text{CH}_2$
1425	déformation asymétrique $\text{CH}_2$
1386	déformation symétrique $\text{CH}_2$
1153	élongation asymétrique $\text{C-O-C}$
1045	élongation symétrique $\text{O-C-C}$
917	groupe $\text{CH}_2=\text{CH}$

**Tableau III.1 :** Attribution des spectres FTIR caractéristiques du composite PBS/Alfa avant dégradation .

Afin, d'analyser quantitativement ces changements apparus lors de la dégradation, les indices carbonyle, vinyle et carboxyle ont été normalisés au préalable, par rapport à une bande de référence située à  $2944\text{ cm}^{-1}$ , et sont calculés à l'aide des équations ci-dessous [64] et résumés dans le Tableau III.2 .

$$\text{Indice de Carbonyle} = \frac{I_{1712}}{I_{2944}} \quad (1)$$

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

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

où ,  $I_{2944}$  est le pic à  $2944\text{ cm}^{-1}$ , représente l'intensité minimale d'absorbance sur le spectre FTIR est choisis comme pic de référence .

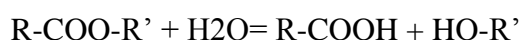
Composants	Durée d'hydrolyse				
	0	24 heures	1 semaine	3semaines	6semaines
	<i>Indice de Carbonyle</i>				
PBS pur	11.04	16.19	16.92	14.86	5.29
PBS/Alfa 2%	12.28	16.25	15.70	12.19	5.84
PBS/Alfa 5%	13.32	15.06	12.90	15.11	6.16
PBS/Alfa 7%	12.55	8.67	14.15	14.84	3.97
PBS/Alfa 10%	13.98	13.50	8.41	10.97	4.68
PBS/Alfa 15%	11.82	14.71	12.75	12.12	2.83
	<i>Indice de Carboxyle</i>				
PBS pur	/	/	/	0.11	1.77
PBS/Alfa 2%	/	/	/	0.09	3.87
PBS/Alfa 5%	/	/	0.05	0.07	2.82
PBS/Alfa 7%	/	/	/	0.03	2.14
PBS/Alfa 10%	/	/	/	0.02	1.81
PBS/Alfa 15%	/	/	/	0.03	1.86
	<i>Indice de Vinyle</i>				
PBS pur	3.87	5.48	5.83	4.95	2.74
PBS/Alfa 2%	3.95	5.74	5.61	4.28	2.92

PBS/Alfa 5%	4.50	5.33	5.17	5.07	3.14
PBS/Alfa 7%	5.14	3.58	5.50	5.20	2.22
PBS/Alfa 10%	5.06	4.94	3.47	4.04	2.52
PBS/Alfa 15%	4.54	5.28	4.89	4.47	1.55

**Tableau III.2:** Indice de carbonyle, vinyle et hydroxyle du PBS et des différents composites (PBS/Alfa ) avant et après hydrolyse

Les résultats obtenus du Tableau III.2 , montrent une augmentation remarquable des indices carbonyles et vinyles dès les premières 24 heures d'hydrolyse pour le PBS pur et ces composites, après les 3 semaines qui suivent on remarque l'apparition d'un nouveau pic attribué au groupe carboxyle pour les composites et le PBS pur, cependant on constate une diminution progressive des indices vinyles et carbonyles au cours de ces 3 semaines, jusqu'à 6 semaines où une chute brusque des indices carbonyles et vinyles est apparue et ce en comparaison aux indices des composites non dégradés .

L'augmentation de la formation de groupes carbonyle et vinyle est un effet connu de l'hydrolyse, qui se manifeste par une réaction de décomposition des liaisons esters de la chaîne macromoléculaire du polymère contrôlée par la diffusion de la molécule d'eau dans les zones amorphes perméables à l'eau, et qui est associée à la création de groupes hydroxyles -OH- et carboxyles -COOH- d'où l'augmentation de l'indice carboxyle [68.69], et sont considérés selon la littérature comme étant des indicateurs de vieillissement hydrolytique [70], comme le montre l'équation général d'hydrolyse d'un groupement ester suivante [71]:



L'étendue de la scission des liaisons esters après 3 semaines, mène à la formation accélérée de chaînes plus courtes, due aux réactions d'hydrolyses accélérés eux-mêmes sur les liaisons esters restantes par la formation de nouvelle extrémité de chaîne acide carboxylique [71.72], conduisant à une diminution de la concentration en liaisons esters dégradables jusqu'à une décomposition du polymère en monomères causant ainsi une érosion de la surface avec une perte de masse [73].

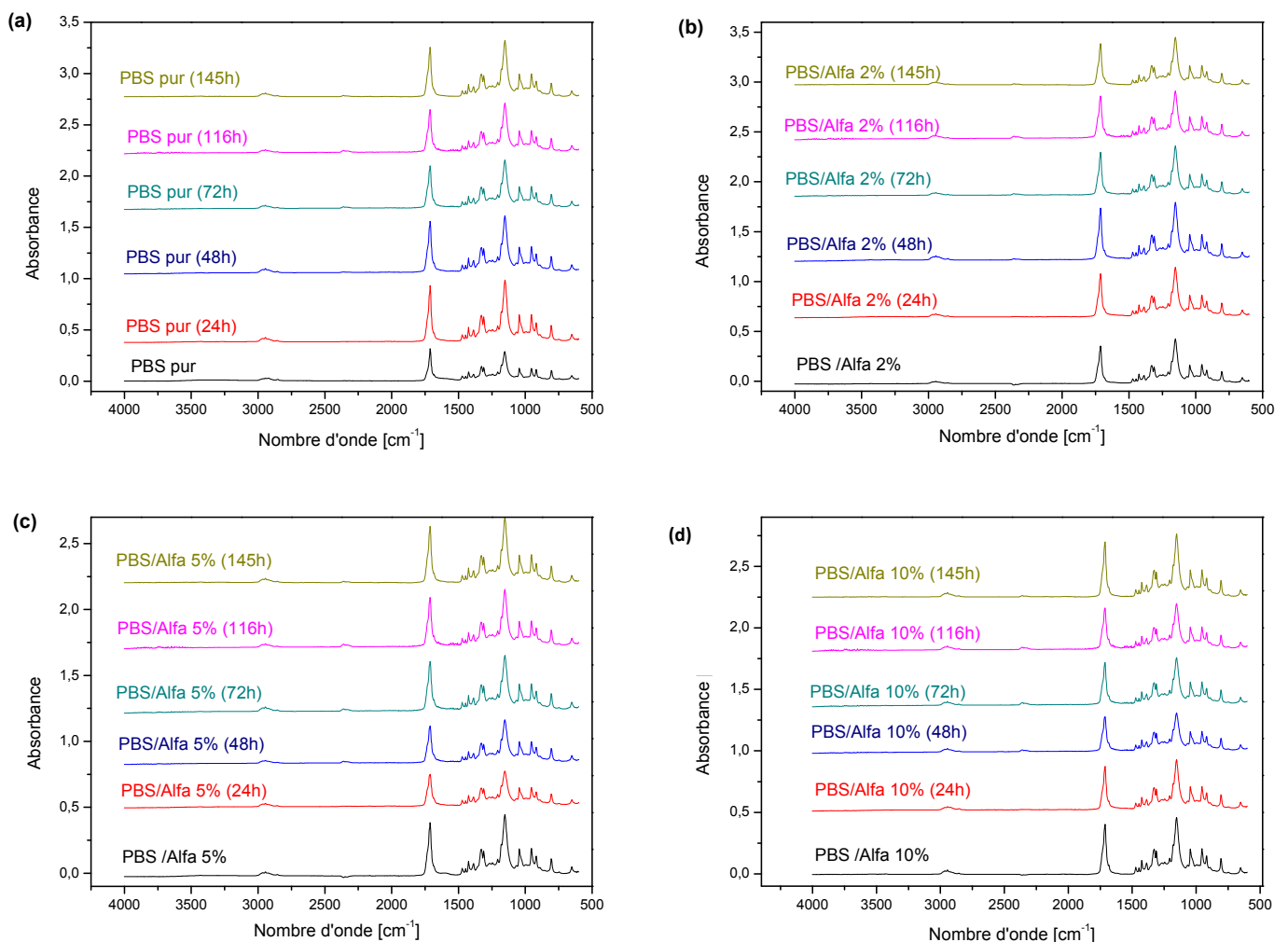
### 1.3 Photo-vieillessement

Les différents composites (PBS/Alfa) sont soumis à un vieillissement sous rayonnement UV (entre 300 et 400 nm) à différents temps d'exposition (24h,48h,72h,116h et145h) à une

température ambiante, et comme nous l'avons déjà mentionné notre objectif est de mettre en évidence l'évolution de la structure moléculaire des composites lors de la photo-dégradation grâce à l'étude spectroscopique (FTIR), afin d'identifier les principaux changements apparus à l'échelle moléculaire.

### 1.3.1 Influence de la durée du photo-vieillessement sur les différents composite (PBS/Alfa)

La Figure III.4 ci-dessous présente les spectres (FTIR) des différents composites PBS/Alfa, dans la zone de  $4000$  à  $590\text{ cm}^{-1}$  soumise à un photo-vieillessement, et sont superposés avant et après dégradation de 24h à 145h.



**Figure. III.4:** Spectre FTIR du Photo-vieillessement pour : (a) PBS pur ; (b) composite PBS/Alfa 2% ; (c) composite PBS/Alfa 5% ; (d) composite PBS/Alfa 10%.

Ces spectres infrarouges FTIR des composites exposés à l'UV pendant 145 heures révèlent la présence des mêmes bandes d'absorption caractéristiques au spectre des différents groupements présents dans la structure du composite PBS/Alfa avant dégradation représentés dans le Tableau III.1, cependant quelques modifications des spectres sont observées au cours du photo-vieillessement

avec l'apparition d'un nouveau pic d'absorption à  $2360\text{cm}^{-1}$  après une durée de 116 heures d'irradiation, qui peut être associé aux acides carboxyliques produites lors de la réaction de photo-dégradation[67] .

Suite, à ces changements observés en particulier dans la région carbonyle [ $1650\text{à}1800\text{ cm}^{-1}$ ] et carboxyle [ $2000\text{à}2500\text{ cm}^{-1}$ ], et dans la région vinyle [ $850\text{à}950\text{ cm}^{-1}$ ], il est donc nécessaire d'évaluer quantitativement ces changements apparus sur ces groupes fonctionnels à différents temps de la photo-dégradation [64] (Tableau III.3):

Composants	Durée d'hydrolyse					
	0	24 heures	48 heures	72 heures	116 heures	145 heures
	<i>Indice de Carbonyle</i>					
PBS pur	11.04	18.3	16.4	13.5	13.7	16.6
PBS/Alfa 2%	12.28	14.22	17.15	14.09	13.82	14.16
PBS/Alfa 5%	13.32	7.50	8.87	12.13	12.15	14.67
PBS/Alfa 10%	13.98	11.43	8.93	11.00	10.86	15.38
	<i>Indice de Carboxyle</i>					
PBS pur	/	/	/	/	0.18	0.27
PBS/Alfa 2%	/	/	/	/	0.10	0.20
PBS/Alfa 5%	/	/	/	/	0.08	0.18
PBS/Alfa 10%	/	/	/	/	0.04	0.16
	<i>Indice de Vinyle</i>					
PBS pur	3.87	5.72	5.40	4.45	4.42	5.17
PBS/Alfa 2%	3.95	4.65	5.33	4.38	4.58	4.51
PBS/Alfa 5%	4.50	2.85	3.30	4.30	4.12	4.92
PBS/Alfa 10%	5.06	4.03	3.35	3.76	3.87	5.13

**Tableau III.3 :** Indice de carbonyle, vinyle et hydroxyle du PBS et des différents composites (PBS/Alfa ) avant et après photo-vieillessement

Les résultats obtenus du Tableau III.3 confirment que les différents composites ont subi des changements au niveau de leurs structures suite à leurs exposition à l'UV, qui se manifeste par de

nombreux variations remarquables en indices carbonyles et vinyles, ainsi que l'apparition des groupes carboxyles en fonction du temps par rapport à leur état initiale.

Ces changements apparus indiquent donc qu'il y a eu une réaction des constituants des matériaux étudiés face aux expositions UV en présence d'oxygène, qui est prédominé par les processus d'oxydation [68]. L'énergie du photon de la lumière UV est alors absorbée par l'espèce absorbante du polymère, qui est suffisante pour le porter à un état excité en lui apportant une réactivité qu'il n'avait pas à l'état fondamental menant alors à la génération de radicaux libres, une compétition entre scission de chaînes et recombinaison subsiste alors suite au processus d'auto-oxydation, menant à la formation des groupes carbonyles (C=O), des carboxyles (COOH) ou des hydroxyles (OH) [74.75].

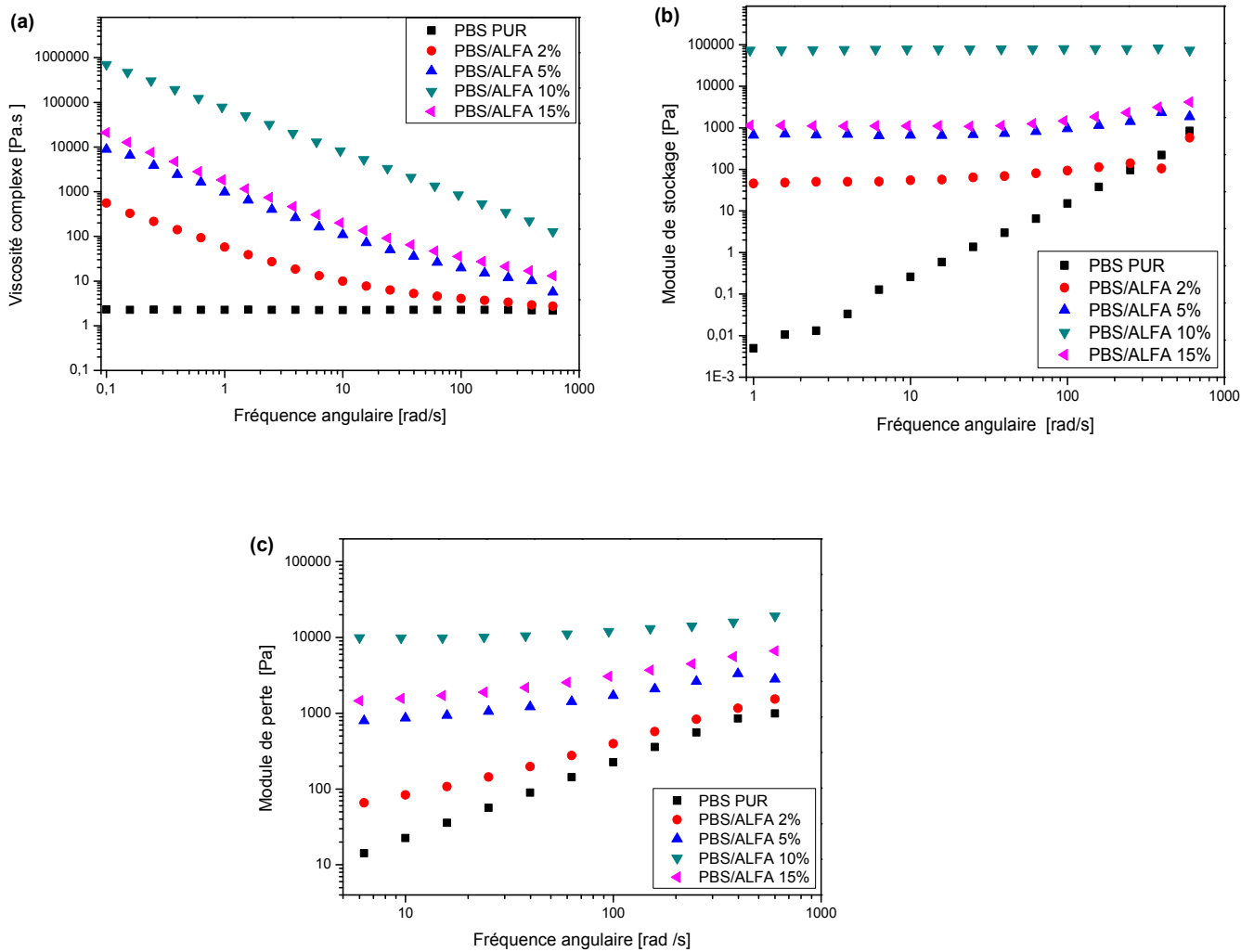
Les coupures de chaînes et/ou recombinaison, expliquent bien les variations des indices carbonyles et vinyles observés lors de la photo-dégradation des composites par rapport à leurs état non irradiés. La formation de groupements carboxyles sur les spectres de vieillissement révèle donc des modifications au niveau structurel du PBS pur et des composites suite à la photo-oxydation, rendant ainsi les matériaux généralement susceptible à la dégradation.

## 2 Etude rhéologique

### 2.1 Comportement rhéologique des différents composites PBS/fibre d'Alfa avant dégradation

Afin, d'évaluer les propriétés viscoélastiques des composites à l'état fondu en régime linéaire telles que la viscosité, le module élastique et visqueux au cours de la dégradation, il est nécessaire de connaître au préalable ces propriétés avant dégradation.

La Figure III.5 ci-dessous présente la variation des modules d'élasticité  $G'$ , de viscosité  $G''$  et la viscosité complexe  $|\eta^*|$  en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$  de 0.1 à  $10^3$  (rad/s) dans le domaine viscoélastique linéaire, pour le PBS pur et le composite (PBS/Alfa) avec différents taux de fibres 2%, 5%, 10% et 15%, pour une température de 160°C.



**Figure III.5 :** Evolution de la :**(a)** de la viscosité complexe , **(b)** du module de stockage  $G'$  , **(c)** du module de perte  $G''$  en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$  pour le PBS pur et les différents composites PBS/Alfa .

La Figure III.5.a montre que l'augmentation de la viscosité est d'autant plus importante avec l'ajout des fibres (2%, 5% et 10%) dans la matrice PBS, qui contribuent à l'amélioration remarquable de la viscosité et des propriétés mécaniques de ce dernier en particulier pour 10% de taux de fibres d'Alfa, ce qui indique la bonne adhérence inter-faciale entre les fibres et la matrice PBS et la bonne dispersion des fibres dans la matrice, où les fibres d'Alfa reste solide dans le polymère fondu ce qui va augmenter le flux d'écoulement et par conséquent la viscosité. L'augmentation du pourcentage de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performances dans certains cas comme le cas du composite (PBS/Alfa



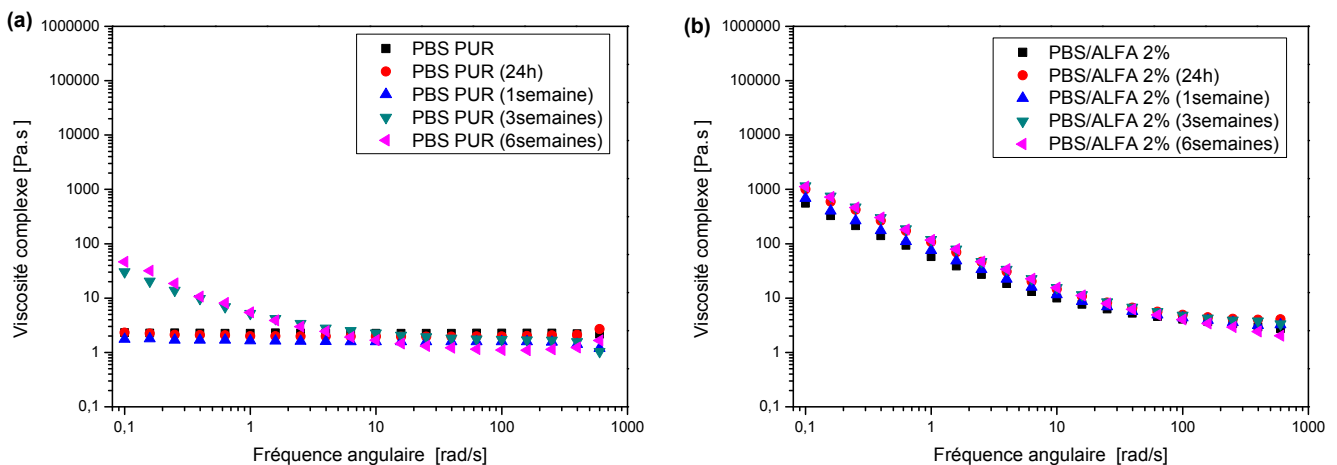
15%). Les décalages observés entre le PBS et ces composites sont attribués selon la littérature à la différence des masses moléculaires [76.77.78].

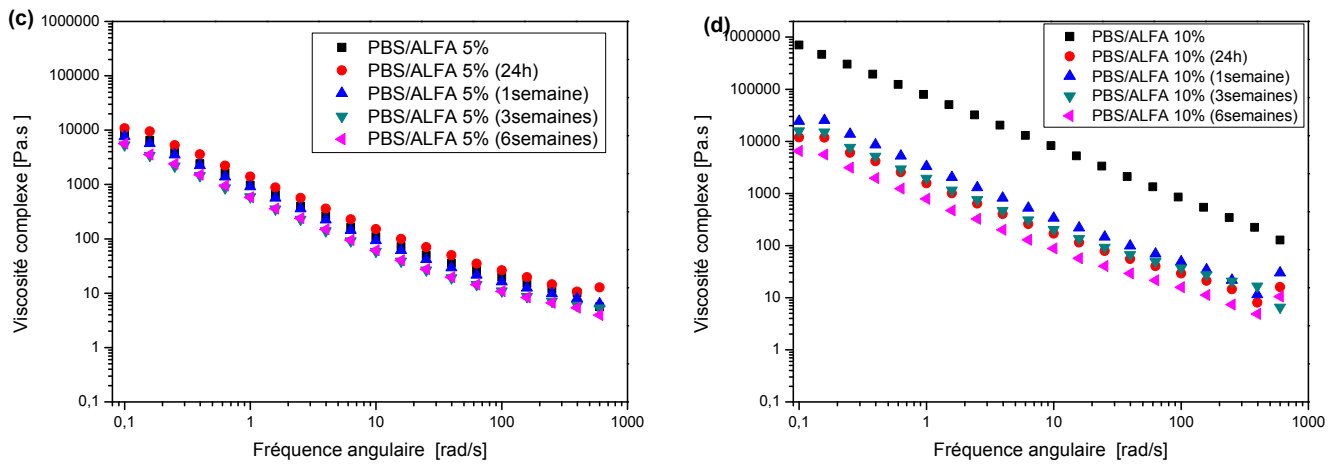
L'augmentation de la viscosité à basses fréquences se traduit essentiellement par l'augmentation du temps de relaxation lié à certains mouvements de segments à l'interface entre les fibres et les chaînes polymères, où le composite (PBS/Alfa 10% ) présente un écart important par rapport aux autres composites à cause du taux de fibres d'Alfa élevés, et leurs interactions créés avec la matrice PBS, ceci suggère donc un comportement pseudo-solide (non-newtonien) pour ces matériaux dans la région basse fréquence. Contrairement aux fréquences élevés les chaînes de polymères n'ont pas assez de temps pour subir une déformation permanente où l'écart entre les différents échantillons se réduit, ceci suggère donc un comportement pseudo-liquide (écoulement)[79.66]

La restriction de la relaxation des chaînes du PBS et des composites (PBS/Alfa) est accompagnée par une augmentation des modules élastiques et visqueux observés dans la Figure III.5b et c, car l'adhésion entre les fibres d'Alfa et la matrice PBS étant favorisés, le transfert des contraintes sera plus important. [80]

## 2.2 Vieillessement hydrolytique

La Figure III.6 ci-dessous montre l'influence du temps d'hydrolyse (24heures, 1semaine, 3semaines et 6semaines) sur l'évolution de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$  comprise entre 0.1 et  $10^3$  (rad/s), pour le PBS pur et les composites (PBS/Alfa 2%), (PBS/Alfa 5%) et (PBS/Alfa 10%) par rapport à leur état initial (avant hydrolyse).



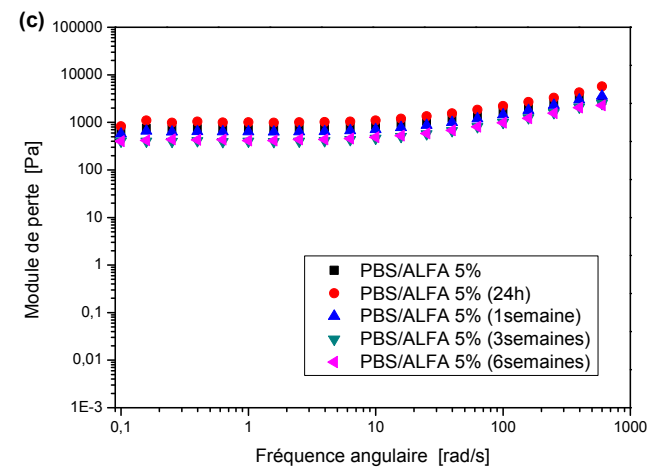
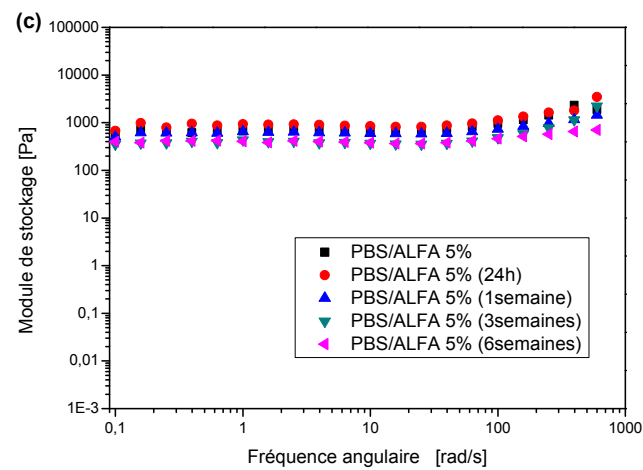
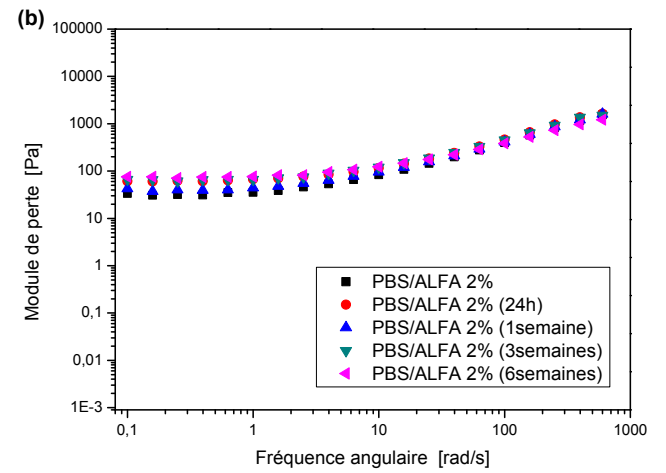
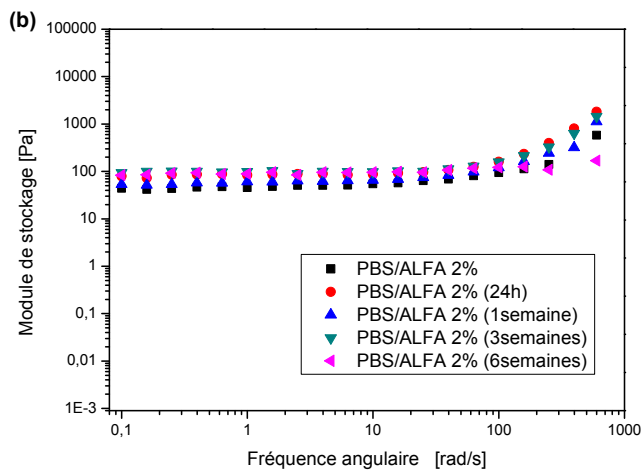
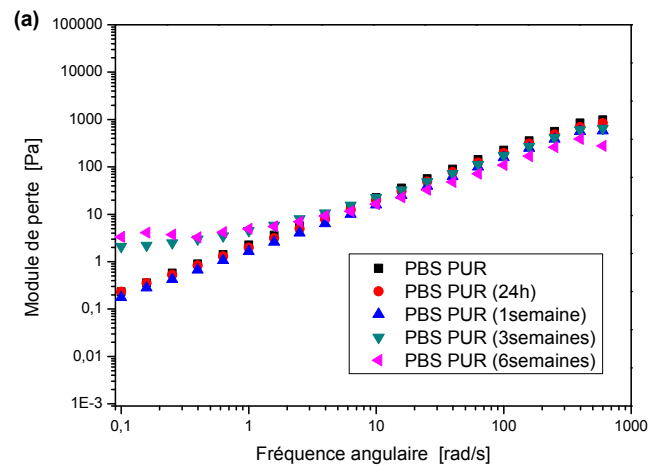
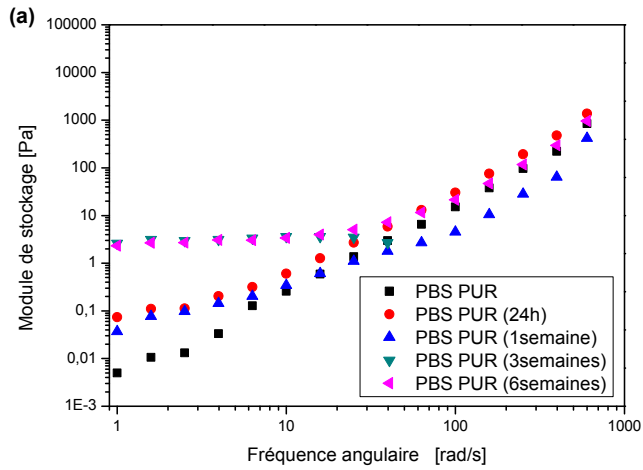


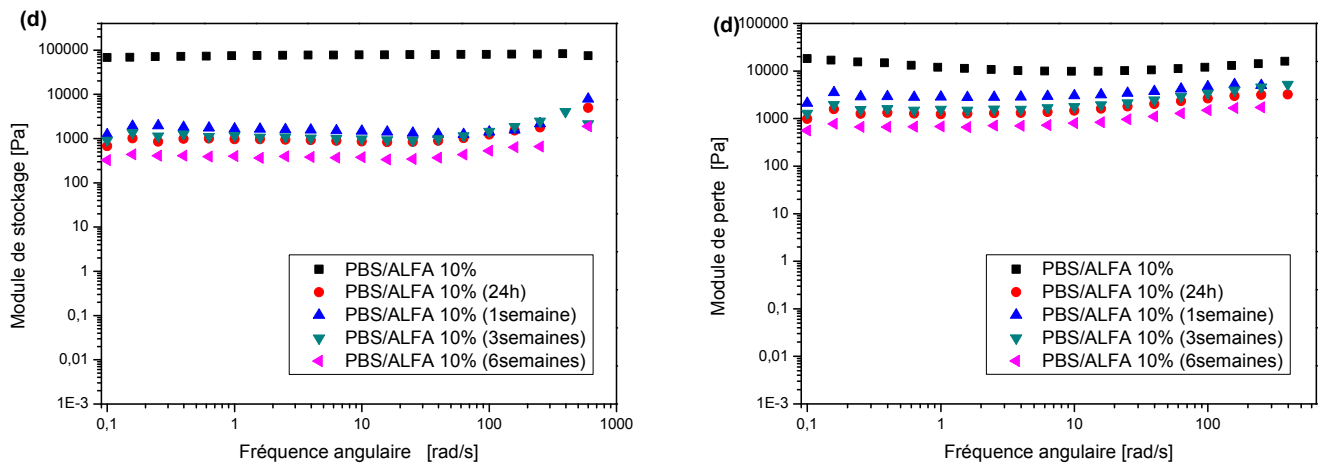
**Figure III.6:** Evolution de la viscosité complexe du : (a) PBS pur ; (b) composite PBS/Alfa 2% ; (c) composite PBS/Alfa 5% ; (d) composite PBS/Alfa 10%.

La variation de la viscosité complexe  $|\eta^*|$  du PBS pur (Figure III.6.a) pour différentes durée d'hydrolyse montre une diminution de la viscosité complexe pour 24h et 1semaine d'hydrolyse, et ce par rapport à son état avant l'hydrolyse, après 3 semaines on remarque clairement un changement de comportement du PBS pur qui passe d'un comportement newtonien à un comportement non newtonien (pseudo-plastique) qui est dû probablement à l'effet de la réticulation ou (recombinaison) des chaines après une éventuelle scission causée par l'hydrolyse, cette dernière peut être expliqué par la diminution de la viscosité complexe pour le PBS après 24 h et une semaine observée sur la figure III.6.a, ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par le FTIR présentés précédemment.

Les composites (PBS/Alfa 2% et 5%) de la Figure III.6.b et c révèlent une faible diminution de la viscosité complexe durant les 6 semaines d'hydrolyse, par contre cette diminution de la viscosité complexe devient plus importante en présence de 10% de fibres d'Alfa (Figure III.6.d) pour une chute d'environ 100 fois au bout de 6 semaines d'hydrolyse, par rapport à son état initial (avant hydrolyse).

Afin de compléter cette étude, l'évolution des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la fréquence angulaire comprise entre 0.1 et  $10^3$  (rad/s), a été mise en évidence pour le PBS pur et les composites (PBS/Alfa 2%), (PBS/Alfa 5%) et (PBS/Alfa 10%) après hydrolyse par rapport à leur état initial représentés dans la Figure III.7 ci-dessous.





**Figure III.7:** Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  du : (a) PBS pur ; (b) composite PBS/Alfa 2% ; (c) composite PBS/Alfa 5% ;(d) composite PBS/Alfa10%.

On peut clairement remarquer d'après la Figure III.7.a que le module élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  du PBS pur montre un plateau dans les faibles fréquences à partir de 24 h d'hydrolyse et s'accroît pour 3 semaines et 6 semaines d'hydrolyse, ceci s'explique par la formation d'un réseau tridimensionnel. Pour le composite (PBS/Alfa 2% et 5%) aucune diminution significative a été détectée pour les différents temps de dégradation par rapport à leur état initial, cependant les modules  $G'$  et  $G''$  du composite PBS/Alfa 10% (Figure III.7.d) montrent une forte diminution après 24 heures d'hydrolyse qui s'accroît avec l'augmentation du temps d'hydrolyse par rapport à leur état avant dégradation.

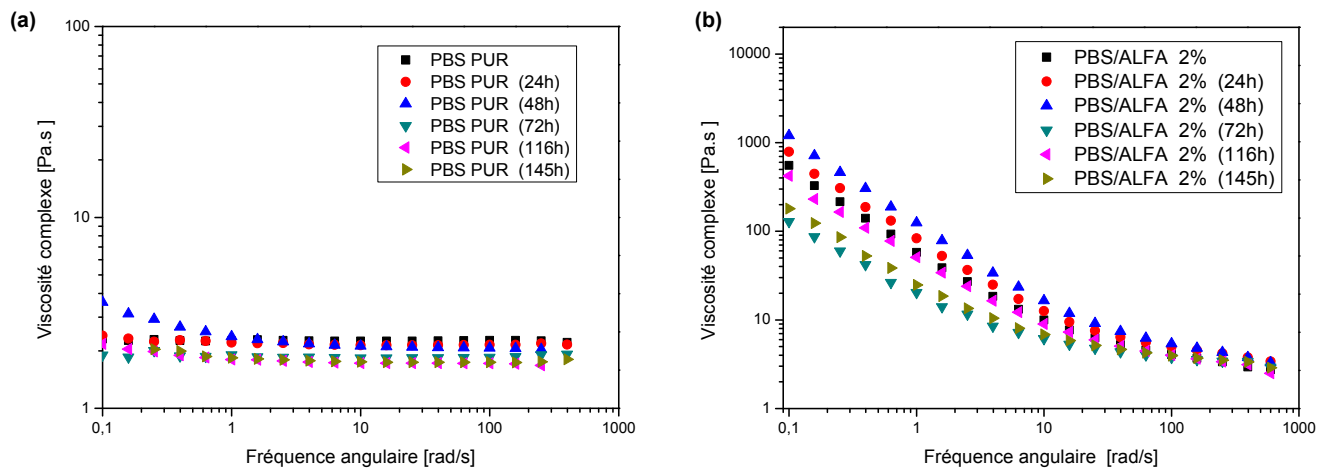
Ces résultats obtenus de la Figure III.6 et la Figure III.7, montrent que l'hydrolyse affecte la structure du PBS pur (scission et recombinaison des chaînes) sans altérer sa rigidité. En revanche l'influence de l'hydrolyse est très importante sur le composite ayant un taux de fibre d'Alfa élevés (PBS/Alfa 10%), lié d'une part au fait que la molécule d'eau de par sa nature, a une forte tendance à former des liaisons dans un matériau polymère comprenant des atomes électro-négatifs (oxygène) comme dans le cas des polyesters [66], et d'autre part au fait que les fibres sont de base hydrophiles, c'est ce qui facilite alors la pénétration des molécules d'eau à l'intérieur du matériau avec éventuellement une modification de la structure macromoléculaire de celui-ci qui se caractérise par des coupures de chaînes (hydrolyse) plus importantes et rend la pénétration de l'eau encore plus facile d'où l'augmentation de la dégradation avec le taux de fibre. La diminution de la viscosité complexe est due alors à la diminution du taux d'enchevêtrement, suite à la scission des chaînes de polymère par hydrolyse.

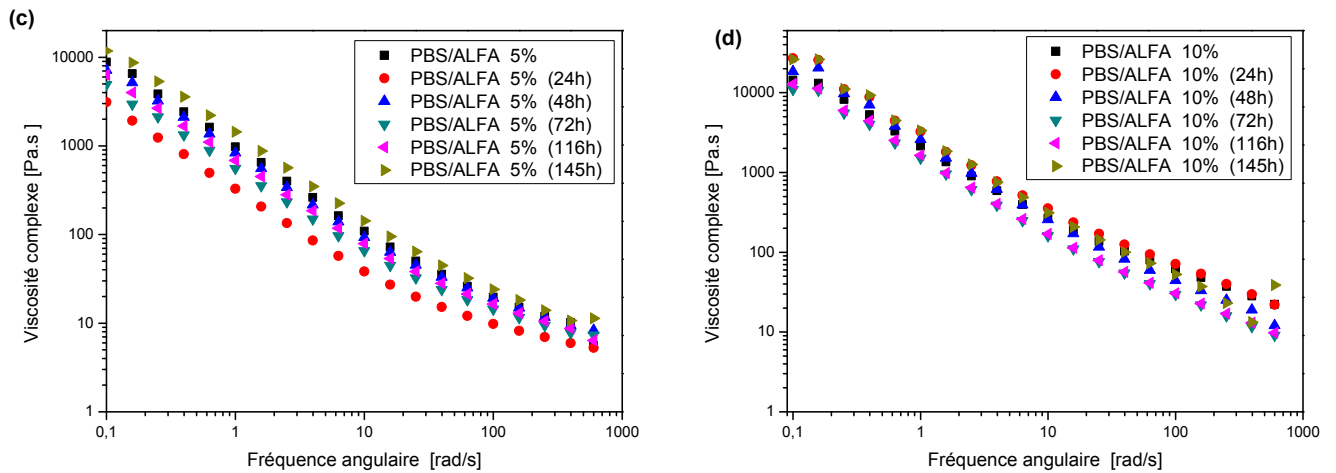
On peut conclure que, pour le PBS pur, l'hydrolyse affecte rapidement sa structure (scission et recombinaison des chaînes de polymère), en revanche l'ajout du 2% et 5% de fibre d'Alfa en masse au PBS améliore ses propriétés mécaniques telles que la rigidité sans trop accélérer sa dégradation face à l'hydrolyse. Pour le composite qui contient 10% de fibre d'Alfa, une diminution des propriétés mécaniques est très remarquable traduite par la forte diminution de la viscosité complexe.

L'eau est un facteur de vieillissement qui affecterait les fibres naturelles hydrophiles ainsi que la matrice hydrophobe, la pénétration de l'eau dans les matériaux composites biosourcés peut alors entraîner une **dégradation chimique** (hydrolyse des liaisons chimiques), ce qui peut faire chuter les propriétés mécaniques.

### 2.3 Photo-vieillessement

La Figure III.8 ci-dessous présente les variations de la viscosité complexe  $|\eta^*|$  en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$  comprise entre 0.1 et  $10^3$  (rad/s), pour le PBS pur et les composites (PBS/Alfa 2%), (PBS/Alfa 5%) et (PBS/Alfa 10%) soumis à un photo-vieillessement de 24h à 145h par rapport à leur état initial.

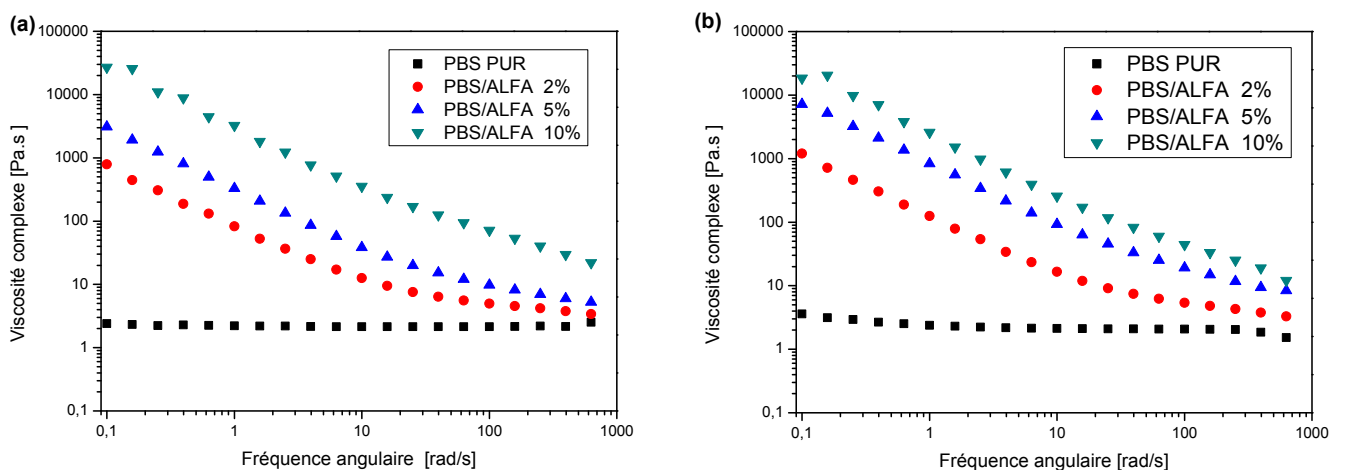


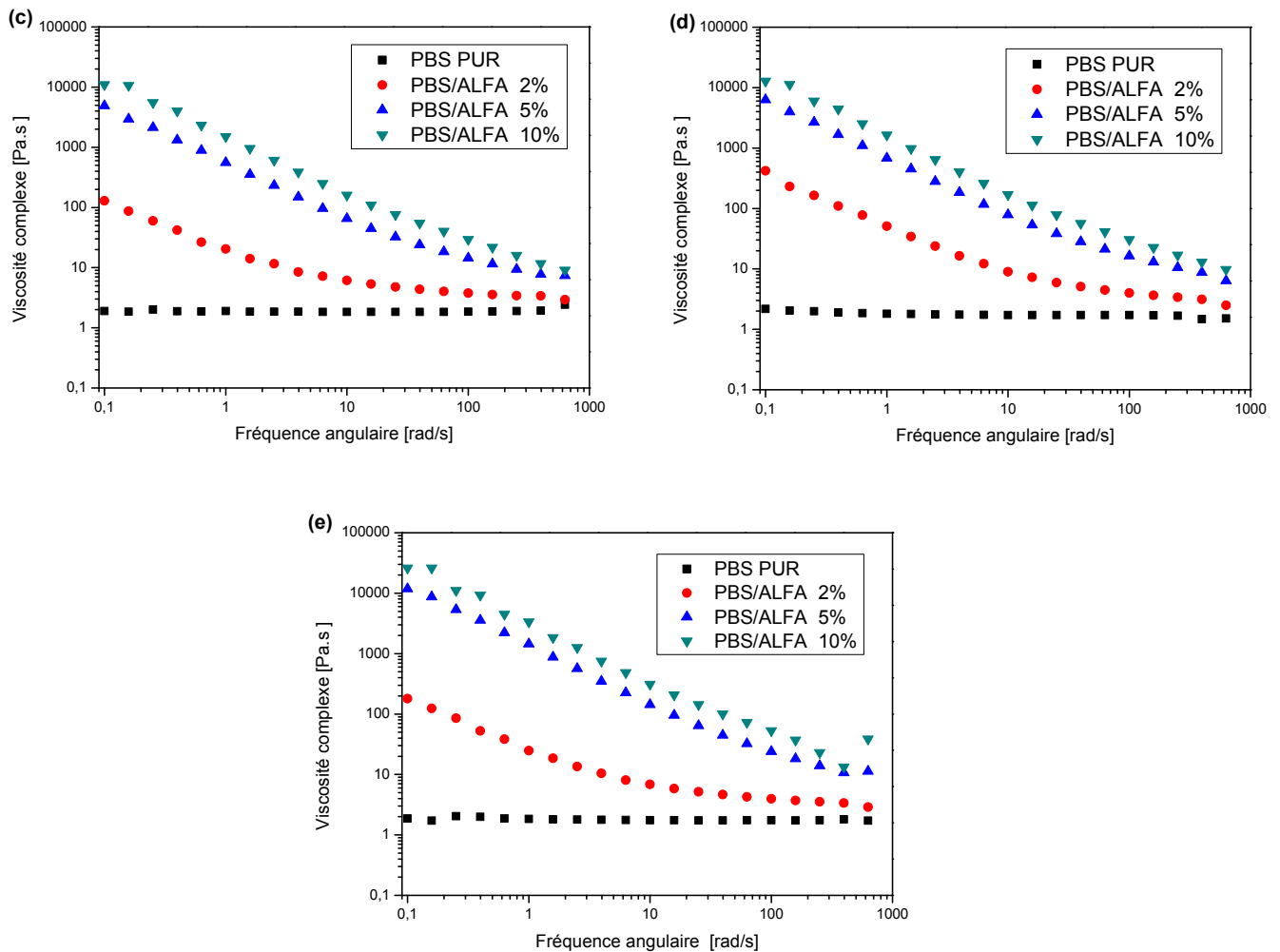


**Figure III.8:** Evolution de la viscosité complexe du : (a) PBS pur ; (b) composite PBS/Alfa 2% ; (c) composite PBS/Alfa 5% ; (d) composite PBS/Alfa 10%.

La Figure III.8 montre une légère variation de la viscosité complexe pour nos composites à partir de 72 h d’irradiation sous UV, suite au succession des scission de chaînes (diminution de la viscosité complexe) et recombinaison (augmentation de la viscosité complexe) qui subsiste suite à la diffusion de l’oxygène sous l’effet de l’irradiation UV. Tandis que pour le PBS pur la viscosité complexe semble être peu influencée par le rayonnement UV.

La Figure III.9 ci-dessous représente l’évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire comprise entre 0.1 et  $10^3$  (rad/s) pour les différentes durées d’irradiation UV, du PBS pur et les composites (PBS/Alfa 2%), (PBS/Alfa 5%) et (PBS/Alfa 10%)..



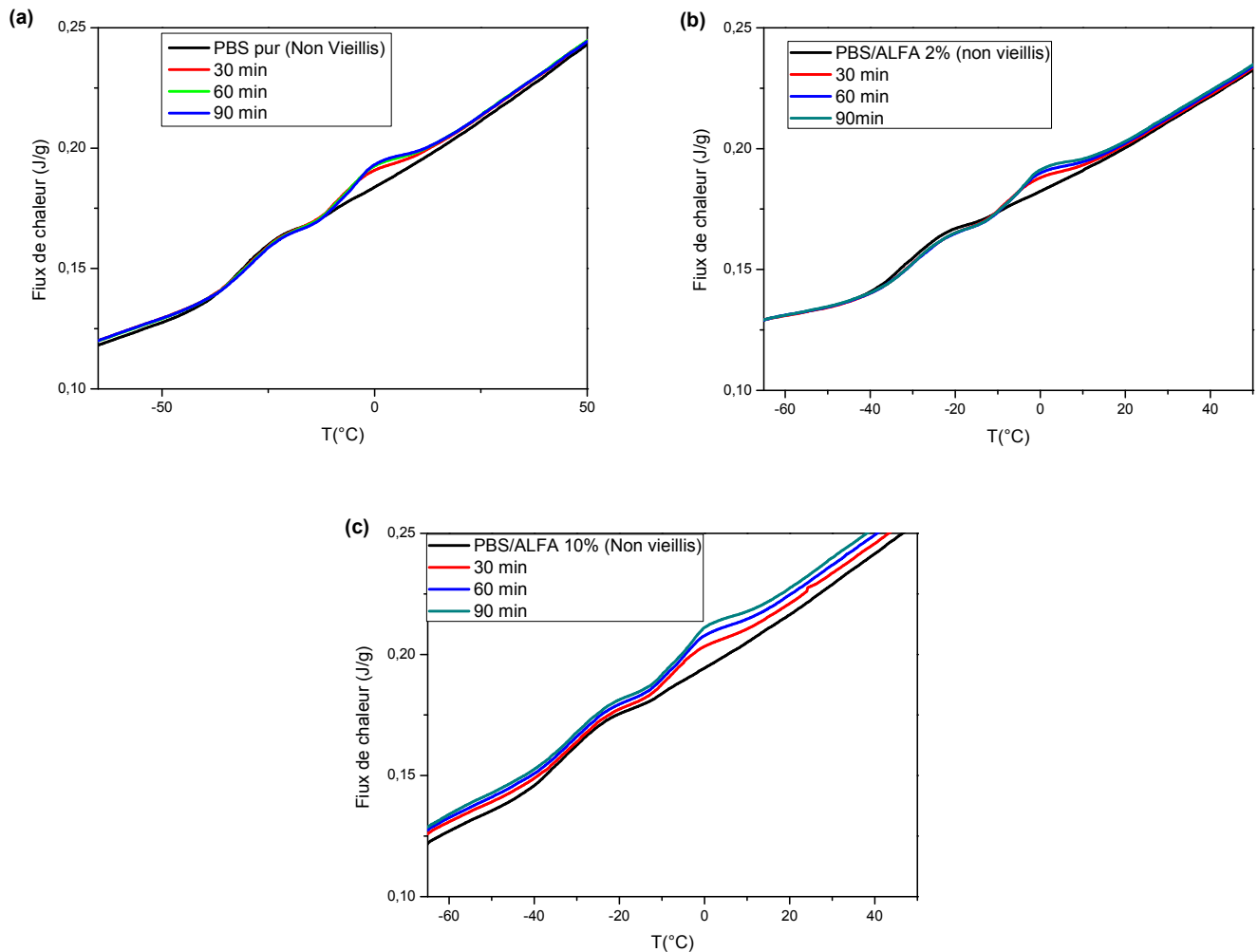


**Figure III.9:** Evolution de la viscosité complexe lors de la photo dégradation pour une durée de :  
 (a)24 heures ; (b)48 heures ;(c) 72heures ;(d) 116 heures ;(e)145 heures .

La Figure III.9 montre une viscosité complexe  $|\eta^*|$  des composites (PBS/Alfa 2%,5% et 10%) supérieure à celle du PBS pur et ceux pour les différentes durées d'irradiation UV. Ce résultat signifie que le PBS renforcé par les fibres d'Alfa, présente des propriétés rhéologiques (mécaniques) améliorées par rapport au PBS pur et qui est moins affecté par la photo-dégradation autant que le PBS, pour une durée d'exposition allant de 24h à 145h. Afin de mieux comprendre les phénomènes de dégradations dans nos composites et tirer des conclusions, l'augmentation de temps d'exposition aux radiations UV, est fortement souhaitable.

### 3 Vieillessement physique

Les Figures III.10 regroupe les courbes calorimétriques obtenues après vieillissement du PBS à  $T_{v(PBS)}=T_{g(PBS)}-15^{\circ}\text{C}=-40^{\circ}\text{C}$  et pour chaque composite (PBS/Alfa 2% et PBS/Alfa 10%) avec des durées de vieillissement  $t_v$  variant de 0 à 180 min.



**Figure III.10** : Vieillessement physique du : (a) PBS pur ;(b) PBS/Alfa 2% ;(c) PBS/Alfa 10%.

La Figure III.10 montre 3 séries de courbes obtenues pour 30, 60 et 90 minutes de vieillissements, où chacune présente deux sauts endothermiques du flux de chaleur, qui correspondent au passage de la transition vitreuse du PBS et le deuxième saut à discuter dans le paragraphe ci-dessous :

D'après la littérature [81.82.83], les deux pics de vieillissement physique endothermique obtenus par la DSC, apparaissent dans la région  $T_g$ , pour certains polymères semi-cristallins, est attribué à la relaxation enthalpique de deux régions amorphes [76, 84] : la région amorphe inter sphérolite et la région amorphe inter lamellaire à l'intérieur des sphérolites.

Hors, Selon la théorie classique de la cristallisation [85] , la nucléation et la croissance des cristaux ne devraient disparaître en masse qu'à des températures de 30 à 50 K en dessous de  $T_g$ ,



En conséquence, la cristallisation du verre à des températures légèrement inférieures à  $T_g$ , c'est-à-dire la formation de cristaux à l'état vitreux (à ne pas confondre avec la cristallisation froide qui fait référence à la cristallisation par chauffage du verre à une température supérieure à  $T_g$ ) a été observé pour de nombreux polymères, notamment le polyamide 6 (PA 6) [86], PLLA [87], iPP [88], poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) [89], PET [90], poly (butylènesuccinate) (PBS) [91], or poly (butyleneterephthalate) (PBT)[92].

Dans beaucoup de ces cas, la formation de cristaux «interactions nématiques», ou de structures mésomorphes en dessous de  $T_g$  a été détectée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [93] ou par microscopie électronique [94], par l'observation d'un pic de fusion distinct lors du chauffage du verre recuit, se produisant autour de  $T_g$  ou même en dessous de  $T_g$ . La croissance de tels domaines devrait précéder la formation de noyaux homogènes de taille supercritique avec une cinétique qui dépend [85] :

- a. de la structure initiale du verre, c'est-à-dire du niveau de l'enthalpie immédiatement après la vitrification du liquide à une vitesse de refroidissement spécifique,
- b. de la température de recuit  $T_a$ , ainsi que
- c. de la possibilité de présence de cristaux ou d'autres hétérogénéités pouvant affecter la structure de la mobilité des phases amorphe cristallisable restante.

Ce qui concerne nos composites, on a opté pour la deuxième approche : le deuxième pic endothermique apparaît après un temps de vieillissement de 30 min pour une température fixé à  $-40^\circ\text{C}$ , est attribué à la fusion des cristaux formés lors du recuit à une température du vieillissement physique légèrement inférieur à la  $T_g$ . L'aire du pic augmente avec le temps de vieillissement physique pour le PBS pur ainsi que ses composites. Ceci est expliqué par le fait que le temps de recuit favorise d'avantage la croissance des cristaux.

En finale, on conclue que le vieillissement physiques de nos échantillons à une température inférieur à la température de la transition vitreuse, influe sur la structure cristalline et par conséquent la microstructure du PBS ainsi que les composite PBS/Alfa 2% et PBS/Alfa 10%, à savoir que la structure cristalline (type de cristaux, cinétique et croissance de cristaux ainsi que le taux de cristallinité) des composites influe énormément les propriétés final du produit, tel que la rigidité, la perméabilité, propriétés optiques et mécaniques ...

Vu l'importance de ce phénomène sur les différents propriétés du matériau, une étude approfondie est souhaitable dans la venir.



# **Conclusion générale**

## CONCLUSION GENERALE

---

Dans le cadre de ce mémoire, notre travail consistait tout d'abord à élaborer un composite 100% biodégradable, puis à évaluer l'effet du vieillissement physico-chimique sur les composites (PBS/Alfa), dont une matrice en polymère biodégradable issu de dérivés pétrosourcés (PBS), et un renfort issu de ressources renouvelables (les fibres cellulosiques d'Alfa). Pour ce fait, l'étude des changements induits par le vieillissement dans un milieu humide (dégradation hydrolytique), sous l'irradiation des rayonnements UV (photo-dégradation) et le vieillissement physique a été effectuée, sur les composites élaborés avec différents taux de fibres d'Alfa pour différentes durées.

L'étude de l'hydrolyse et la photo-dégradation sur du poly (butylène succinate) (PBS) biodégradable est essentielle pour prévoir les propriétés des matériaux dans un environnement humide ou sous UV. Dans cette étude, La dégradation hydrolytique et la photo-dégradation pendant 6 semaines et 145 heures respectivement, ont été suivies par l'analyse infrarouge FTIR et étude rhéologique. L'analyse par FTIR nous a permis de voir de près l'influence de la dégradation sur la structure globale des composites PBS/Alfa 2%, 5% et 10% par rapport au PBS pur, afin de déterminer les principaux changements apparus suite à la dégradation, l'analyse rhéologiques nous a permis pour sa part de suivre l'évolution des propriétés viscoélastiques des composites au cours de la dégradation .

D'une manière générale, les résultats des mesures infrarouges présentent lors de l'hydrolyse l'apparition d'un nouveau pic relatif à la dégradation hydrolytique et ceci après 6 semaines, ainsi que des pics de différents groupements tels que le groupe carbonyle, vinyle et hydroxyle, ont été calculés afin de suivre l'évolution des chaînes moléculaires au cours de l'hydrolyse. Les composites exposés à l'UV pendant 145 heures révèlent quelques modifications des spectres qui sont observées au cours du photo-vieillessement avec l'apparition d'un nouveau pic d'absorption à  $2360\text{ cm}^{-1}$  après une durée de 116 heures d'irradiation, qui peut être associé aux acides carboxyliques produites lors de la réaction de photo-dégradation. Les résultats obtenus lors de la photo-dégradation confirment que les différents composites ont subi des changements au niveau de leurs structures suite à leurs expositions à l'UV, qui se manifeste par de nombreuses variations remarquables en indices carbonyles et vinyles, ainsi que l'apparition des groupes carboxyles en fonction du temps par rapport à leur état initiale. De multiples variations (augmentation et diminution des indices) suite à une succession de coupures de chaînes et/ou recombinaisons ont été observées.

## CONCLUSION GENERALE

L'étude rhéologique lors de l'hydrolyse, montre que l'hydrolyse affecte la structure du PBS pur (scission des chaînes) sans altérer sa rigidité. En revanche l'influence de l'hydrolyse est très important sur le composite ayant un taux de fibre d'Alfa élevés (PBS/Alfa 10%) traduite par la forte diminution de la viscosité complexe, lié d'une part au fait que la molécule d'eau de par sa nature, a forte tendance à former des liaisons dans un matériau polymère comprenant des atomes électronégatifs (oxygène) comme dans le cas des polyesters et d'autre part au fait que les fibres sont de base hydrophiles, pour le PBS pur, l'hydrolyse affecte rapidement sa structure (scission des chaînes de polymère), en revanche l'ajout du 2% et 5% de fibre d'Alfa en masse au PBS, améliore ses propriétés mécaniques telles que la rigidité sans trop accélérer sa dégradation face à l'hydrolyse.

Suite aux résultats rhéologiques obtenus, en étudiant la photo-dégradation du PBS pur et de ces composites, on constate que le PBS renforcé par les fibres d'Alfa, possède des propriétés rhéologiques (mécaniques) améliorées par rapport au PBS pur et qui est moins affecté par la photo-dégradation autant que le PBS, pour une durée d'exposition allant de 24h à 145h.

Les résultats obtenus du vieillissement physique réalisé grâce à la DSC à Flux de Chaleur in situ, de 0 à 180 minutes, montrent deux pics endothermiques qui correspondent au passage de la transition vitreuse du PBS et le deuxième est attribué à la fusion des cristaux formés lors du recuit à une température du vieillissement physique légèrement inférieur à la Tg (- 40°C). On conclue que le vieillissement physiques de nos échantillons à une température inférieur à la température de la transition vitreuse, influe sur la structure cristalline et par conséquent la microstructure du PBS ainsi que les composite PBS/Alfa 2% et PBS/Alfa 10%, à savoir que la structure cristalline des composites influe énormément les propriétés final du produit.

En final, vu l'importance et l'impact de différents phénomènes de dégradation (vieillissement) sur les différents propriétés du matériau, une étude approfondie est souhaitable dans l'avenir, tout en augmentant, le temps et température de vieillissement physique et hydrolytique, ainsi que la dose pour la photo-dégradation (rayonnements UV).

## *Références*

- 
- [1] Do.Thii vi vi , Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non. Thèse de Doctorat , Université de Grenoble et de l'université des sciences Hochiminh ville,2011.
- [2] A.Elouaer, Contribution à la compréhension et à la modélisation du comportement mécanique de matériaux composites à renfort en fibres végétales ,Doctoral dissertation, Reims,2011.
- [3] M.Malha, Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites, polymère thermoplastique renforcé par des fibres de Doum, Thèse de Doctorat, Université Mohamad 5-Agdal Rabat,2013.
- [4] H.Ali, A.Lounis, Renforcement d'un Polymère Recyclé par des Fibres Végétales, Université Bejaia, 2018.
- [5] P.Prombut, Caractérisation de la propagation de délaminage des stratifiés composites multidirectionnels. Thèse de Doctorat, Université Toulouse III Paul Sabatier France,2007.
- [6] H.Boudjema, Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables. Thèse d' Doctorat, Université d'Oran2,2016.
- [7] A.Khaldoune, Effet des paramètres d'élaboration sur le comportement mécanique d'un bio composites , Université M'sila 2016.
- [8] E.Babacar , Nouveaux matériaux composites thermo formables à base de fibres de cellulose, Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, 2008.
- [9] L.Gornet Généralités sur les matériaux composites. cel-00470296, version 1 - 6 Apr 2010.
- [10] L.Soccalingame , Etude des scenarios de fin de vie des biocomposites Vieillessement et retransformation de biocomposites PP/farine de bois et PLA/fibres de lin, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier2 ,2014.
- [11] F.Martoia et B.Sampsoen, Recyclage des biocomposites, point clef ou propriété secondaire. Mémoire École internationale du papier, de la communication imprimée et des biomatériaux de Grenoble INP-Pagora, 2012.
- [12] M.Garin, Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly(butylène succinate) linéaire et branché ,Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2012.
- [13] Z.Saadi ,Etude de la dégradation fongique des polymères: cinétique de dégradation des polymères et caractérisation dessous-produits de dégradation Etude de l-écotoxicitédes polymères, Thèse de Doctorat, Université de Maine, 2008.
- [14] M.R.Murali, V.Singaravelu, M. Manjusri, K.B. Sujata, K.M. Amar, Progress in Polymer Science, 38,1653, 2013.
- [15] R.Kueny ,Biocomposites: composites de hautes technologies en renfort de fibres naturelles et matrice de résines naturelles , Thèse de Doctorat, Université de Lorraine ,2013.

## Références

---

- [16] F.Freyermouth, Etude et modification des propriétés du poly(butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable , Thèse de Doctorat , L'institut national des sciences appliquées de Lyon 2014.
- [17] N.Jamaluddin, M.T.Razaina , Z.A MohdIshak, Mechanical and Morphology Behaviors of Polybutylene (succinate)/Thermoplastic Polyurethane blend, Procedia Chemistry 19,426 – 432,2016.
- [18] E.Adamopoulou, Poly(butylene succinate): A promising biopolymer, Departement of Industrial management and technology , School of Chemical Engineering,2012.
- [19] R.Audrey, Evolutions moléculaires au cours de la dégradation biotique et abiotique de polymères bio-sourcés (PLA et PBS) et fossiles à l'aide de la viscoélasticité à l'état fondu, Thèse de Doctorat ,Université Blaise Pascal , 2015 .
- [20] G.Guo-Qiang Chen , *Plastics from Bacteria; Natural Functions and Applications*, Editors ; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010.
- [21] H.Berrouna, Comportement mécanique des matériaux composites a base de polymères sous l'effet des irradiations UV , Magister en physique , Universite de Tlemcen,2010.
- [22] H.Almqvist, Succinic acid production from pentose rich sources in Actinobacillussuccinogenes. In 37th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. Simb,2015.
- [23] Fibres et renforts végétaux Solutions composites, Fibres Recherche Développement (FRD), Troyes – France (Mars 2012).
- [24] A.Regazzi, Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/lin, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris Spécialité Sciences et génie des matériaux,2013.
- [25] V.Brudieux, Extraction, modification enzymatique et caractérisation chimique de nouvelles structures pectique. Application de relation structure/activité à la dermocosmétique, Thèse de Doctorat, Université de Limoge, pp1-220, 2007.
- [26] C.Gourier, Contribution à l'étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique Polyamide-11 et renforcés par des fibres de Lin ,Thèse de Doctorat , Université de Bretagne sud sous le sceau de l'Université Bretagne Loire.2016.
- [27] Bouhank, Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne : Formulations et caractérisations, Thèse de Doctorat , Université Ferhat ABBAS –Sétif 1-,2017.
- [28] M.Dallel, Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (Stipa Tenacissima L.) Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil, Thèse de Doctorat , Université de Haute Alsace Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT),2012.
- [29] S.Mouhoubi, H.Osmeni, T.Bali, et S.Abdeslam, élaboration et étude des propriétés des composites polyester/alfa traitée et non traitée . Verres, Céramiques & Composites, Vol.2, pp. 34-40,2012.

## Références

---

- [30] G.Siqueira ,J. Bras ,A. Dufresne , Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications , Polymers, vol. 2, 2010, p. 728-765,2010.
- [31] Chemical engineering news « Calling All Chemists », vol. 86, issue 33, p. 59-68,2008.
- [32] H.Rabii ,Etude du vieillissement de composites renforcés par des fibres naturelles : application bâtiment, Thèse de Doctorat , Université Paris-Est,2016.
- [33] E.Rogge, Extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'alfa (espartgrass) en vue d'applications textiles, Ecole nationale supérieure d'ingénieurs sud-alsace (uha), 2009 – 2010.
- [34] A.Bessadok, D.Langevin, F.Gouanvé, C.Chappey, S.Roudesli and S.Marais , Study of water sorption on modified Agave fibres, Carbohydrate Polymers ,2008.
- [35] E.Alarcón-Gutiérrez, Influence des facteurs abiotiques sur la régulation des paramètres microbiens impliqués dans la dégradation de la matière organique d'une litière forestière méditerranéenne, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, Université Paul Cezanne, 2007.
- [36] H.Ali et A.Lounis, Renforcement d'un Polymère Recyclé par des Fibres Végétales, Université Abderrahmane Mira de BEJAÏA , Faculté de technologie ,2017
- [37] Z.Khelifi, Contribution à l'étude du comportement des sols renforcés à l'aide des fibres végétales d'alfa, Thèse de Doctorat, Université AboubekrBelkaïd– Tlemcen – Faculté de TECHNOLOGIE, 2017.
- [38] U.Pagga, D.B. Beimborn, and M. Yamamoto, Biodegradability and compostability of polymers - Test methods and criteria for evaluation. Journal of Environmental Polymer Degradation, 4(3): p. 173-178,1996.
- [39] B.Mortaigne, Vieillissement Des Composites - Évolution Des Propriétés Et Modélisation. Techniques De L'ingénieur, 2005.
- [40] C. Campana , Durabilité de composites à fibres naturelles : effet du vieillissement couplé sur les performances mécaniques et la réaction au feu,Thèse de Doctorat ,Univesité de Montpellier ,2018.
- [41] M.Isselemou ,Application des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères , Thèse de Doctorat , Université Blaise Pascal ,2013.
- [42] A.Regazzi, Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/lin, Thèse de Docteur, Ecole nationale supérieure des mines de Paris Spécialité Sciences et génie des matériaux,2013.
- [43] G.Q.Chen, A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry, Chemical Society Reviews, 38, 2434, 2009.
- [44] J.Verdu, Vieillissement des plastiques , AFNOR technique, Edition: Eyrolle, Paris, 1984.

## *Références*

---

- [45] L.Struik , Physical aging in amorphous polymers and other materials ,Elsevier, Amsterdam, Chap 2 ,1978.
- [46] A.J.Kovacs ,J.J. Aklonis ,J.M. Hutchinson ,A.R. Ramos , Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses. II. A transparent multiparameter theory , J. Polym.Phys, 17 (1979) 1097.
- [47] A.J.Kovacs ,J.M. Hutchinson , Isobaric thermal behaviour of glasses during uniform cooling and heating: Dependence of the characteristic temperatures on the relative contributions of temperature and structure to the rate of recovery. II. A one parameter model approach , J. Poly.Sci., Poly.Phys, 17 (1979) 2031.
- [48] A.Hocine, L.Abider, Renforcement d'un Polymère Recyclé par des Fibres Végétales, Université Abderrahmane MIRA de Bejaia, 2018.
- [49] I.Benakli , F.Hamani , Etude des Biocomposites à Base de Polymère Biosourcé PHBV et Fibres Alfa , Université Abderrahmane MIRA de Bejaia, 2016 .
- [50] P.K.Gallagher, B.Wunderlich , Thermal characterization of polymeric materials. Second edition: volumes 1 and 2. , Chap. 1-2, Turi E.A, Acad. press, San Diego, 1997.
- [51] B.Wunderlich, Thermal analysis of polymeric materials , Chap. 4, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2005.
- [52] W.Wendlandt , Thermal analysis , Anal.Chem, 58 1R , 1986.
- [53] K.Menard , Performance of plastics , Chap. 8, Brostow W., HanserVerlag, Munich, Cincinnati 2000.
- [54] M.E.Brown , Introduction to thermal analysis: techniques and applications. Second edition , Chap. 4, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands ,2001.
- [55] G.Höhne , W.Hemminger , H.J. Flammersheim , Differential Scanning Calorimetry. Second edition , Chap. 1, Springer, B.erlin, Heidelberg, New York 2003.
- [56] D.Giron , Thermal analysis of drugs and drugs products , Encyclopedia of Pharmaceutical Technology, Third Edition, Volume 6, James Swarbrick, Informa Health Care, New York 3726, 2007.
- [57] M.J.Richardson , The glass transition region, calorimetry and thermal analysis of polymers , Ed. Mathot VBF, Hanser, Munich 169, 1994.
- [58] V.Ekeren , Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and practice , Chap. 2, Brown M. E., Gallagher P. K., Kemp R. B., Elsevier, Amsterdam 1998.
- [59] G.Höhne, W.Hemminger , Calorimetric methods: calorimetry and thermal analysis of polymers, Chap. 2-3 Hemminger W., Ed. Mathot VBF, Hanser, Munich, Vienne, New York 17, 1994.
- [60] M.P.Sepe, Thermal analysis of polymers , Chap. 2, Rapra Technology Limited, Shawbury, United Kingdom, 1997.



## *Références*

---

- [61] R.Audrey, Evolutions moléculaires au cours de la dégradation biotique et abiotique de polymères bio-sourcés (PLA et PBS) et fossiles à l'aide de la viscoélasticité à l'état fondu, Thèse de Doctorat ,Université Blaise Pascal , 2015.
- [62] R.B.Bird , R.C.Armstrong et O. Hassager , Dynamics of Polymeric Liquids, Wiley, New York, 1987.
- [63] G.Matthieu, Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly(butylène succinate)s linéaire et branché, Thèse de Doctorat , Université de Reims Champagne-Ardenne ,2012.
- [64] Y.J. Phua , N.S. Lau , K. Sudesh , W.S. Chow, Z.A. MohdIshak, Biodegradability studies of poly(butylene succinate)/organo-montmorillonitenanocomposites under controlled compost soil conditions: Effects of clay loading and compatibiliser, Polymer Degradation and Stability 97, 1345e1354, 2012.
- [65] A.Tidjani, Comparison of formation of oxidation products during photooxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. Polymer Degradation and Stability, 68:465e9, 2000.
- [66] H.Rabii, Etude du vieillissement de composites renforcés par des fibres naturelles : application bâtiment, Thèse de Doctorat , Université Paris-Est, 2016.
- [67] R.Audrey, Evolutions moléculaires au cours de la dégradation biotique et abiotique de polymères bio-sourcés (PLA et PBS) et fossiles à l'aide de la viscoélasticité à l'état fondu, Thèse de Doctorat ,Université Blaise Pascal , 2015.
- [68] L.Socalingame, Etude des scenarios de fin de vie des biocomposites Vieillissement et retransformation de biocomposites PP/farine de bois et PLA/fibres de lin, Université de Montpellier2 ,2014.
- [69] J. Verdu. Différents types de vieillissement chimique des plastiques, Techniques de l'Ingenieur, publication am3152, 14 p , 2002.
- [70] F.Fretermouth, Etude et modification des propriétés du poly(butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable, Thèse de Doctorat , École doctorale de Lyon, 2014.
- [71] D. Morgan , Etude de vieillissement de biopolymère en milieu Marin , Thèse de l'université de BRETAGNE-SUD, 2014.
- [72] D.L. Kaplan, Introduction to Biopolymers from Renewable Resources, in Biopolymers from Renewable Resources, D. D. L. Kaplan, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1–29, 1998.
- [73] H. Tsuji. Hydrolytic degradation. In: R. Auras, L.T. Lim, S.E. M. Selke, H. Tsuji. Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. John Wiley & Sons, Inc., p. 345-81. ISBN 978-0-470-29366-9, 2010.
- [74] W.Gacitua, A. Ballerini, J.P. Lasserre, D. Bahr, Nanoindentations and ultrastructure in eucalyptus nitens with micro and mesocracks, Maderas. Ciencia y Tecnologia 9, p. 259-270, 2007.

## Références

---

- [75] S.Grima, biodégradation de matériaux polymères a usage agricole : étude et mise au point d'une nouvelle méthode de teste, analyse des produits de dégradation et impact environnemental ,Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (france).
- [76] H.Mohammed, Synthèse et caractérisation de nanocompositesPolyesters/Hydroxides doubles lamellaires (HDL),Thèse de Doctorat , UNIVERSITE d'ORAN Mohamed Boudiaf,2015.
- [77] Q.Zhou , V. Verney ,S. Commereuc , Chin I.-J., Leroux F.. Journal of Colloid and Interface Science 349 : 127-133.2010.
- [78] A.Illaik ,C. Taviot-Guého ,J. Lavis ,S. Commereuc ,V0 Verney ,F Leroux , Chemistry of Materials 20 : 4854-4860,2008.
- [79] C. Remili, M. Kaci, A. Benhamida, S. Bruzard, Y. Grohens. The effects of reprocessingcycles on the structure and propertiesof polystyrene/Cloisite15A nanocomposites. PolymerDegradation and Stability, 96, 1496, 2011.
- [80] Do.THI Vi Vi ,Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non. Thèse de Doctorat , Université de Grenoble et de l'université des sciences Hochiminh ville,2011.
- [81] G.Vigier, J.Tatibouet, A. Benatmane, R. Vassoille,? Amorphous phase evolution during crystallization of poly(ethylene-terephthalate) *Colloid Polym. Sci.*270, 1182-1187, 1992.
- [82] S.Montserrat, P.Corte's, Physical ageing studies in semicrystallinepoly(ethylene terephthalate)*J. Mater. Sci.* 30, 1790-1793, 1995.
- [83] J.Zhao, R. Song, Z. Zhang, X. Linghu, Z. Zheng, Z.; Fan, Q.A Study of the Physical Aging in Semicrystalline Poly(ethylene terephthalate) via Differential Scanning Calorimetry, *Macromolecules* , 34, 343-345,2001.
- [84] M.JSolomon, A.S Almusallam,K.F. Seefeldt, K.F., Somwangthanaroj, A., Varadan, P., Chem. Mater. 34, 1864–1872.2001.
- [85] R.Androsch, E. Zhuravlev, J.W.P Schmelzer, C. Schick, Relaxation and crystal nucleation in polymer glasses, *European Polymer Journal* ,3057-30365,2018.
- [86] R.Androsch ,C. Schick , and JWP Schmelzer, Sequence of enthalpy relaxation, homogeneous crystal nucleation and crystal growth in glassy Polyamide 6, *European Polymer Journal* ;53(1):100-,2014.
- [87] K.Liao ,D. Quan , and Lu Z. Effects of physical aging on glass transition behavior of poly(dl-lactide), *European Polymer Journal* ;38(1):157-162, 2002.
- [88] D.Mileva ,R. Androsch ,E. Zhuravlev ,C.Schick , and B.Wunderlich , Homogeneous nucleation and mesophase formation in glassy isotactic polypropylene, *Polymer* ;53:277-282,2012.
- [89] E.Zhuravlev, JWP Schmelzer ,B.Wunderlich , and C.Schick , Kinetics of nucleation and crystallization in poly(epsilon caprolactone) (PCL), *Polymer* ;52(9):1983-1997,2011.

## *Références*

---

- [90] R.Hagege Ageing Behavior of Pre-Oriented PET Yarns, Followed by DSC, Textile Research Journal ;47(3):229-231,1977.
- [91] D.Laura M.Lorenzo ,R. Androsch , and M.Cristina Righetti , Low-temperature crystallization of poly(butylene succinate), European Polymer Journal ;94:384-391,2017.
- [92] M.Pyda, E. Nowak-Pyda ,J. Heeg ,H. Huth , Minakov AA, Di Lorenzo ML, Schick C, and Wunderlich B. Melting and Crystallization of Poly(butylene Terephthalate) by Temperature-modulated and Superfast Calorimetry, Journal of Polymer Science. B: Polymer Physics ;44:1364-1377,2006.
- [93] Na B, Lv R, Zou S, Li Z, Tian N, and Fu Q.,Spectroscopic Evidence of Melting of Ordered Structures in the Aged Glassy Poly(l-lactide), Macromolecules;43(4):1702-1705,2010.
- [94] Geil PH. Crystal Structure, Morphology, and Orientation of Polyesters: Section 3.Handbook of Thermoplastic Polyesters: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, . pp. 185-211,2005.

### Résumé :

Le caractère biodégradable du PBS et la fibre cellulosique peut être un avantage supplémentaire pour les enjeux environnementaux existants à l'heure actuelle. Cependant, une dégradation du polymère trop rapide n'est pas toujours en adéquation avec l'application et la durée de vie souhaitées du matériau. Ce travail porte sur l'étude de **la dégradation par hydrolyse, rayonnement UV et vieillissement physique** du composite (PBS/Alfa) par rapport au PBS seul, qui consiste à se rapprocher des conditions d'utilisation d'un tel matériau composite, et les différents facteurs entrant en jeu ainsi que les conséquences sur les grandeurs caractéristiques et les propriétés physiques.

### ملخص :

يمكن أن يكون التحلل الحيوي في PBS والألياف السليلوزية فائدة إضافية للقضايا البيئية الحالية في هذا الوقت. ومع ذلك ، فإن التحلل السريع للبوليمر لا يكون دائمًا كافيًا مع التطبيق المرغوب وعمر المادة. يتناول هذا العمل دراسة تدهور التحلل المائي والإشعاع فوق البنفسجي والشيخوخة الفيزيائية للمركب (PBS / Alfa) مقارنةً بـ PBS وحده ، والذي يتكون من تناول شروط استخدام مثل هذه المواد المركبة ، و العوامل المختلفة التي تنطوي عليها وكذلك العواقب على الكميات المميزة والخصائص الفيزيائية.

### Abstract :

The biodegradability of PBS and cellulosic fiber can be an added benefit to existing environmental issues at this time. However, a too rapid degradation of the polymer is not always in adequacy with the desired application and life of the material. This work deals with the study of the degradation by hydrolysis, UV radiation and physical aging of the composite (PBS / Alfa) compared to PBS alone, which consists in approaching the conditions of use of such a composite material, and the different factors involved as well as the consequences on the characteristic quantities and the physical properties.